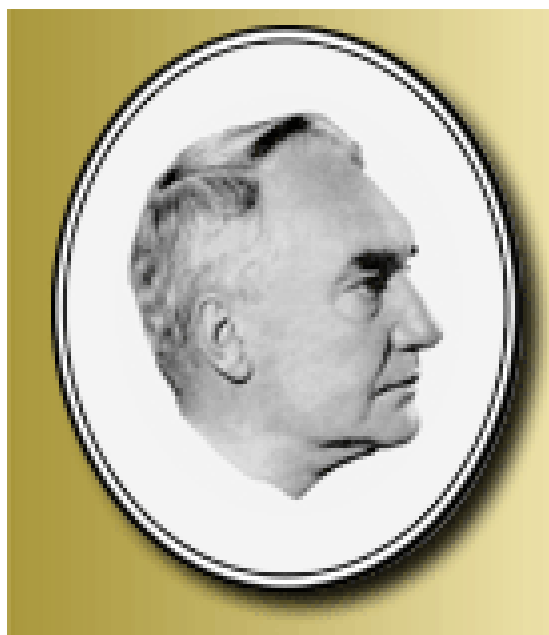




ВОСЬМАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КАРГИНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры — 2020»

9-13 ноября 2020 года

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова

ISBN 978-5-6043721-3-5



9 785604 372135

ISBN 978-5-6043721-3-5

Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» (г.Москва, 9-13 ноября 2020 г.): сборник тезисов. М.: Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 2020 - 555 с.

Организационный комитет

председатель вице-президент РАН, академик **Хохлов А.Р.**

сопредседатель член-корреспондент РАН **Ярославов А.А.**

зам. председателя профессор РАН **Черникова Е.В.**

зам. председателя профессор **Пахомов П.М.**

академик РАН	Алдошин С.М.	профессор РАН	Мажуга А.Г.
академик РАН	Анаников В.П.	член-корреспондент РАН	Максимов А.Л.
профессор	Авдеев В.В.	академик РАН	Новаков И.А.
член-корреспондент РАН	Бачурин С.О.	член-корреспондент РАН	Озерин А.Н.
академик РАН	Берлин А.А.	член-корреспондент РАН	Панарин Е.Ф.
академик РАН	Бузник В.М.	профессор	Прокопов Н.И.
член-корреспондент РАН	Гришин Д.Ф.	профессор	Скаковская Л.Н.
член-корреспондент РАН	Калмыков С.Н.	профессор	Сергеев В.Г.
член-корреспондент РАН	Комлев В.С.	член-корреспондент РАН	Федин В.П.
член-корреспондент РАН	Койфман О.И.	член-корреспондент РАН	Федюшкин И.Л.
член-корреспондент РАН	Куличихин В.Г.	академик РАН	Цивадзе А.Ю.
член-корреспондент РАН	Кучин А.В.	член-корреспондент РАН	Шибает В.П.
академик РАН	Лысак В.И.	член-корреспондент РАН	Шоба С.А.
член-корреспондент РАН	Люлин С.В.	член-корреспондент РАН	Щипунов Ю.А.

Программный комитет

<i>Председатель</i>	заместитель академика-секретаря отделения химии и наук о материалах РАН, академик		Музафаров А.М.
профессор	Бадамшина Э.Р.	д.ф.-м.н.	Патлажан С.А.
профессор РАН	Галлямов М.О.	член-корреспондент РАН	Пономаренко С.А.
д.х.н.	Заремский М.Ю.	профессор РАН	Потемкин И.И.
д.х.н.	Зезин А.А.	д.х.н.	Серенко О.А.
профессор	Зубов В.П.	профессор	Филиппова О.Е.
профессор РАН	Крамаренко Е.Ю.	член-корреспондент РАН	Чвалун С.Н.
член-корреспондент РАН	Куличихин В.Г.	член-корреспондент РАН	Шибает В.П.
член-корреспондент РАН	Люлин С.В.	профессор	Якиманский А.В.
профессор	Новокшонова Л.А.	член-корреспондент РАН	Ярославов А.А.

Секретариат

Зам. председателя Организационного комитета профессор РАН **Черникова Е.В.**

Ученый секретарь к.х.н. **Ефимова А.А.**

вед.инж.	Барбашов В.А.
к.х.н.	Вишневецкий Д.В.
к.х.н.	Жирнов А.Е.
д.х.н.	Лысенко Е.А.
к.х.н.	Сыбачин А.В.
к.х.н.	Хижняк С.Д.

Конференция проводится при партнёрстве и финансовой поддержке



<http://kargin.msu.ru>

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

9 ноября 2020 г.

Пленарное заседание

15.00 – 15.10	Хохлов А.Р. Открытие конференции
15.10 – 15.50	Möller M. To the centenary of Polymer Science: Hermann Staudinger and his discoveries in the field of macromolecular chemistry
15.50 – 16.30	Пахомов П.М. Становление науки о полимерах в России и роль В.А. Каргина
16.30 – 17.10	Петросян В.С. Полимеры в окружающей среде и методы переработки пластиков

10 ноября 2020 г.

Микросимпозиум А. Новые конструкционные полимеры и материалы

Председатель: Музафаров А.М.	
9.00 – 9.05	Открытие микросимпозиума
9.05 – 9.35	Озерин А.Н. Новые типы материалов на основе крупнотоннажных полимеров
9.35 – 10.05	Куличихин В.Г. Растворы полимеров: фазовые состояния, реология, переработка
10.05 – 10.35	Черникова Е.В., Скворцов И.Ю., Прокопов Н.И. Новая стратегия получения ПАН-прекурсора: синтез, формование, свойства
10.35 – 10.50	Патлажан С.А., Вагнер С.А., Кравченко И.В., Рощин Д.Е. Физико-химическая гидродинамика полимерных сред в микроканалах
10.50 – 11.05	Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Кузин М.С., Куличихин В.Г. Структура и свойства ПАН волокон, полученных различными методами формования
11.05 – 11.20	Джардималиева Г.И., Голубева Н.Д., Bal C. Yadav, Кыдралиева К.А., Уфлянд И.Е. Наногибридные материалы на основе самовосстанавливающихся металлополимеров
11.20 – 11.35	Кузнецов Н.М., Белоусов С.И., Бакиров А.В., Вдовиченко А.В., Шевченко В.Г., Чвалун С.Н., Юдина Е.Б., Вуль А.Я. Наноалмазы детонационного синтеза как перспективный наполнитель для электрореологических жидкостей
11.35 – 12.20	ПЕРЕРЫВ
12.20 – 13.55	<i>Стеновые доклады</i>
Председатель: Заремский М.Ю.	
14.00 – 14.30	Бадамшина Э.Р., Тигер Р.П. Полиуретаны – современное состояние и взгляд в будущее
14.30 – 15.00	Новокшонова Л.А. СВМПЭ и композиционные материалы на его основе
15.00 – 15.15	Якиманский А.В., Мелешко Т.К., Иванов И.В., Кашина А.В., Богорад Н.Н. Синтез и исследование молекулярных характеристик мультиблок-сополимеров смешанной линейно-щеточной топологии
15.15 – 15.30	Навроцкий А.В., Брюзгин Е.В., Климов В.В., Новаков И.А. Особенности формирования привитых покрытий на основе полиметакрилатов на поверхности металлов
15.30 – 15.45	Кузнецов А.А., Цегельская А. Ю., Солдатова А. Е., Каминский В.А. Одностадийный каталитический синтез звездообразных олигоимидов по схеме ($B_n + AB$)

15.45 – 16.30	ПЕРЕРЫВ
16.30 – 17.25	Стендовые доклады
Председатель: Чвалун С.Н.	
17.30 – 17.45	Котомин С.В. , Коротченко А.Ю., Куличихин В.Г., Обидин И.М., Тверской М.В., Хилков Д.Е. Аддитивные технологии и 3D печать анизотропно-армированных полимерных композитов и фидстоков
17.45 – 18.00	Аржакова О.В. , Долгова А.А., Волынский А.Л. Экологически безопасный крейзинг полимеров в присутствии двухфазных эмульсий с высоким содержанием воды
18.00 – 18.15	Хатилов С.А. , Садовская Н.В., Кондратенко М.С., Галлямов М.О., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Диспергирование ПТФЭ выше температуры плавления в сверхкритическом диоксиде углерода
18.15 – 18.30	Хаширова С.Ю. , Жанситов А.А., Слонов И.В., Мусов И.В. Высокотемпературные термопласты и композиты нового поколения для 3D печати
18.30 – 18.45	Ашуров Н.Р. , Хакбердиев Э.О., Садыков Ш.Г. Полимерные смеси поливинилхлорида и полиэтилена: особенности формирования, структуры и свойства

11 ноября 2020 г.

Микросимпозиум Б. Полимеры для медицины и сельского хозяйства

Председатель: Ярославов А.А.	
9.00 – 9.05	Открытие микросимпозиума
9.05 – 9.35	Зубов В.П. , Сочилина А.В., Майраслов К.С., Чалых А.Е., Коновалова М.В., Царегородцева Д.С., Смирновская Е.В., Вихров А.А. Хитозановые нековалентно сшитые гидрогели как основа имплантатов для заместительной хирургии
9.35 – 10.05	Зезин А.А. Возможности радиационно-химических подходов для синтеза полимерных материалов медицинского назначения
10.05 – 10.20	Большаков Е.Н. , Бузник В.М. Фторполимерные пьезоэлектрики для реконструктивно-восстановительной хирургии
10.20 – 10.35	Сыбачин А.В. , Ефимова А.А., Спиридонов В.В., Ярославов А.А. Роль полимерного носителя в создании и управлении свойствами мультитекарственных систем на основе липосом
10.35 – 10.50	Григорьев Т.Е. , Антипова К.Г., Луканина К.И., Загоскин Ю.Д., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н. Биомеханическое поведение полимерных матриц
10.50 – 11.05	Богданова Ю.Г. , Боровкова Н.В., Журавель С.В., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Сторожева М.В., Макаров М.С., Белов Н.А., Алентьев А.Ю. Оценка гемосовместимости полимерных материалов: сопоставление физико-химических критериев и результатов медико-биологических тестов
11.05 – 11.20	Карлов С.С. Направленный синтез новых биоразлагаемых полимеров на основе циклических сложных эфиров и карбонатов
11.20 – 12.20	ПЕРЕРЫВ
12.20 – 13.55	Стендовые доклады
Председатель: Крамаренко Е.Ю.	
14.00 – 14.30	Гаврилов А.А. , Крамаренко Е.Ю. Компьютерное моделирование для изучения ион-содержащих систем: новые подходы и примеры их применения
14.30 – 14.45	Рудов А.А. , Портнов И.А., Потемкин И.И. Микро- и наноконтейнеры на основе pH-чувствительных микрогелей

14.45 – 15.00	Нестерова Н.А. , Некрасова Т.Н., Гаврилова И.И., Катасонова А.П., Панарин Е.Ф. Водорастворимые полимерные комплексы лантанидов
15.00 – 15.15	Бадун Г.А. , Чернышева М.Г. Радиоактивные метки полимеров как инструмент исследования их свойств
15.15 – 16.00	ПЕРЕРЫВ
16.00 – 16.55	Стендовые доклады
Председатель: Зезин А.А.	
17.00 – 17.15	Бояндин А.Н. , Казанцева Е.А. Долговременные формы сельскохозяйственных препаратов на основе биоразрушаемых полиэфиров
17.15 – 17.30	Панова И.Г. , Хайдапова Д.Д., Демидов В.В., Ярославов А.А. Поликомплексные связующие для стабилизации почвы и грунта
17.30 – 17.45	Рашидова С.Ш. Наноаглополимеры: синтез, свойства и применение хитозана

12 ноября 2020 г.

Микросимпозиум В. Полимеры для энергетики и цифровых технологий

Председатель: Пономаренко С.А.	
9.00 – 9.05	Открытие микросимпозиума
9.05 – 9.35	Иванов Д.А. Функциональные материалы для солнечной и водородной энергетики: современное состояние и перспективы развития
9.35 – 10.05	Федин В.П. Химический дизайн и функциональные свойства новых пористых металл-органических координационных полимеров
10.05 – 10.35	Бобровский А.Ю. , Шибаев В.П., Свяховский С.Е., Рябчун А.В. Фотоуправляемые жидкокристаллические гибридные композиты на основе органических и неорганических пористых матриц
10.35 – 10.45	ПЕРЕРЫВ
Председатель: Лупоносков Ю.Н.	
10.45 – 11.00	Бугаков М.А. , Бойко Н.И., Шибаев В.П., Audia B., Cirrarrone G. Фотохромные жидкокристаллические блок-сополимеры как универсальная основа для разработки новых функциональных материалов для фотоники и оптики
11.00 – 11.15	Дериков Я.И. , Углова Е.Р., Карпов О.Н., Тальрозе Р.В. Функциональные блок-сополимеры в качестве стабилизаторов квантовых точек полупроводников
11.15 – 11.30	Анохин Д.В. , Графская К.Н., Иванов Д.А. Получение полимерных протон-проводящих мембран на основе самоорганизующихся клинообразных молекул
11.30 – 11.45	Стрельцов Д.Р. , Вдовиченко А.Ю., Сахарутов Д.А., Чвалун С.Н. Структура, оптические и электрические свойства тонкопленочных нанокомпозитов на основе функциональных производных поли- <i>n</i> -ксилилена и серебра
11.45 – 13.15	Стендовые доклады
13.15 – 14.00	ПЕРЕРЫВ
Председатель: Бобровский А.Ю.	
14.00 – 14.30	Ионов Л.Н. Полимерные материалы с изменяемой формой: от идеи до применения
14.30 – 15.00	Лупоносков Ю.Н. , Солодухин А.Н., Балакирев Д.О., Пономаренко С.А. Донорно-акцепторные сопряженные олигомеры и полимеры на их основе для органической оптоэлектроники и фотоники
15.00 – 15.15	ПЕРЕРЫВ

Председатель: Якиманский А.В.	
15.15 – 15.30	Комаров П.В. , Гусева Д.В., Рудяк В.Ю., Гаврилов А.А., Иванов В.А., Tung S.-H. Моделирование фотовольтаических полимерных нанокомпозитов в проблеме разработки эффективных органических солнечных батарей
15.30 – 15.45	Балакина М.Ю. Создание полимерных материалов с квадратичной нелинейно-оптической активностью
15.45 – 16.00	Вахонина Т.А. , Фазлеева Г.М., Исламова Л.Н., Калинин А.А., Мухтаров А.Ш., Шарипова А.В., Шмелев А. Г., Балакина М.Ю. Новые электрооптические материалы на основе метакриловых сополимеров, содержащих гетероциклические хромофоры в боковой цепи
16.00 – 16.15	Борщев О.В. , Скоротецкий М.С., Полинская М.С., Агина Е.В., Труль А.А., Чекусова В.П., Пономаренко С.А. Новые полупроводниковые материалы на основе олигомеров, содержащих сопряженные и дисилоксановые фрагменты
16.15 – 16.30	Ягудаева Е.Ю. , Кононов Н.Н., Малахов С.Н., Коровин А.Н., Фирсова М.С., Ничуговский А.И., Зубов В.П. Тетраанилин с концевыми фенильными группами как низкомолекулярный аналог полианилина
16.30 – 16.45	Смирнов М.А. , Воробьев В.К., Боброва Н.В., Соколова М.П. Электрохимическая деградация гидрогелей на основе полианилина и полипиррола
16.45 – 17.00	ПЕРЕРЫВ
Председатели: Галлямов М.О., Пономаренко С.А.	
17.00 – 17.15	Воробьев В.К. , Смирнов М.А., Смирнов А.В., Соколова М.П. Протонная проводимость пленок на основе хитозана и глубокого эвтектического растворителя молочная кислота / хлорид холина
17.15 – 17.30	Кульвелис Ю.В. , Примаченко О.Н., Одинокоев А.С., Швидченко А.В., Юдина Е.Б., Гофман И.В., Мариненко Е.А., Байрамуков В.Ю., Лебедев В.Т., Вуль А.Я. Модификация механизма протонной проводимости перфторированных мембранных полимеров наноалмазами
17.30 – 17.45	Цветков Н.В. Конформация и физические свойства макромолекул линейных и сверхразветвленных полифениленов в разбавленных растворах
17.45 – 18.00	Яблоков М.Ю. , Щеголихин А.Н., Лебедев О.В., Озерин А.Н. Градиентная структура композитов из саженаполненного полипропилена
18.00 – 18.15	Моисеева К.Е. , Головашова Е.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. Получение металлоорганических координационных полимеров с использованием микроволнового излучения

13 ноября 2020 года

Микросимпозиум Г. Полимеры и окружающая среда

Председатель: Чвалун С.Н.	
9.00 – 9.05	Открытие микросимпозиума
9.05 – 9.35	Попов А.А. Биоразлагаемые полимерные композиции
9.35 – 10.05	Братская С.Ю. , Малахова И.А., Голиков А.П., Привар Ю.О. Высокопористые полимерные материалы для водоподготовки и сорбции экотоксикантов
10.05 – 10.20	Седуш Н.Г. , Кадина Ю.А., Пучков А.А., Калинин К.Т., Разуваева Е.В., Загоскин Ю.Д., Демина В.А., Гомзяк В.И., Кулебякина А.И., Поляков Д.К., Чвалун С.Н. Пятьдесят лет прогресса в биоразлагаемых полимерах на основе лактида: от хирургических нитей к стимул-чувствительным имплантатам и наночастицам для доставки лекарств

10.20 – 10.35	Качалова Е.А. , Леднев И. Р., Смирнова Л. А. Биodeградируемые материалы на основе природных полисахаридов
10.35 – 10.45	ПЕРЕРЫВ
10.45 – 11.00	Халиков Д.Х. , Мирзоева Р.С., Мухидинов Д.С., Авлоев Х.Х. Сорбция ионов кальция, меди и билирубина пектиновыми гидрогелями
11.00 – 11.15	Малахов С.Н. , Чвалун С.Н. Нетканые материалы для отделения углеводов от воды, получаемые методом электроформования
11.15 – 11.30	Успенский С.А. , Михайлова Н.П., Селянин М.А., Кильдеева Н.Р. Биологически активные нити на основе гиалуроновой кислоты и хитозана
11.30 – 11.45	Подзорова М.В. , Тертышная Ю.В., Попов А.А. Деструкция тройных композиций на основе полилактида, полиэтилена и вторично переработанного полиэтилена
11.45 – 13.15	<i>Стендовые доклады</i>
13.15 – 14.00	ПЕРЕРЫВ
Председатель: Потемкин И.И.	
14.00 – 14.30	Филиппова О.Е. , Молчанов В.С., Шибаев А.В. Полимеры и полимероподобные червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ в нефтедобыче
14.30 – 15.00	Малкин А.Я. Почему реология определяет необходимость использования полимеров в нефтяной промышленности
15.00 – 15.15	Алентьев А.Ю. , Чирков С.В., Левин И.С., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Николаев А.Ю., Ронова И.А., Благодатских И.В., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А. Влияние молекулярно-массового распределения и степени кристалличности на газотранспортные свойства полифениленоксида
15.15 – 15.30	Мазо М.А. , Балабаев Н.К., Алентьев А.Ю., Белов Н.А., Ямпольский Ю.П. Молекулярно-динамическое моделирование диффузии молекул CO ₂ , CH ₄ и C ₂ H ₆ в полимерах с низкой и высокой проницаемостью
15.30 – 15.45	Роенко А.В. , Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Шандрюк Г.А., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярный кросс-метатезис в синтезе новых мультиблок-сополимеров с заданными свойствами
15.45 – 16.30	ПЕРЕРЫВ
Председатель: Филиппова О.Е.	
16.30 – 17.00	Заремский М.Ю. “Живая” радикальная полимеризация и “зеленая” химия
17.00 – 17.30	Агина Е.В. , Труль А.А., Чекусова В.П., Абрамов А.А., Анисимов Д.С., Пономаренко С.А. Сопряженные полимеры и олигомеры для высокочувствительных газовых сенсоров
17.30 – 17.45	Костина Ю.В. Новый тренд химии XXI столетия: управление свойствами синтетических полимеров через нековалентные взаимодействия
17.45 – 18.00	Григорьева А.О. , Полозов Е. Ю., Таранкова К. А., Зайцев С. Д. Фторсодержащие амфифильные сополимеры: контролируемый синтез и поверхностные свойства
18.00 – 18.15	Гумеров Р.А. , Анахов М. В., Филиппов С. А., Потемкин И.И. Изучение абсорбции органических растворителей полимерными микрогелями в водных растворах

Программа стендовых докладов

10 ноября 2020 г. 12.20 – 13.55 и 16.30 – 17.25

Микросимпозиум А. Новые конструкционные полимеры и материалы

Kudaibergenov S. Behaviors of “quenched” polyampholytes in solution and gel state Абдразакова Л.Р., Камалова Д.И. Релаксационные процессы в бинарных полимерных смесях на основе ПВДФ
Авдеев М.М., Косячкин Е.Н., Артикульный А.П., Горшкова Ю.Е., Петренко В.И., Шибает А.В., Филиппова О.Е. Синтез полимерного геля полиакриламида методом радикальной полимеризации смеси мономеров и иммобилизация на кремниевую поверхность
Алентьев А.Ю., Старанникова Л.Э., Никифоров Р.Ю., Пономарев И.И., Благодатских И.В., Николаев А.Ю., Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П. Газоразделительные характеристики и свободный объем полибензодиоксана РІМ-1 при различных условиях обработки пленок
Алешина А.Л., Шибает А.В., Филиппова О.Е. Механические свойства гидрогелей на основе двойных сеток гидроксипропилгуара и полиакриламида со сшивками способными к перестроению
Артамонова Н.Е., Грицкова И.А., Лахтин В.Г., Чвалун С.Н. Гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии поверхностно-активных функционализированных олигосилоксанов различного строения
Бабуркин П.О., Барабанова А.И., Комаров П.В. Исследование агрегативной устойчивости глобулярных наноструктур на основе винилкапролактама и N-винилимидазола
Бандурян С.И., Иовлева М.М., Мусина Т.К., Коновалова Л.Я., Шишкина Н.Г. Структурно-физические свойства волокна Армос® - перспективы его технического использования
Барабаш В.В., Герасин В.А., Гусева М.А., Шклярчук Б.Ф. Микрогетерогенные композиции, содержащие ПП и ПЭ: получение, морфология и механические свойства
Белова А.С., Темников М.Н., Кононевич Ю.Н., Мешков И.Б., Васильев В.Г., Музафаров А.М. Синтез гидрофобных полисилоксановых аэрогелей в среде $scCO_2$
Белоусов С.И., Кузнецов Н.М., Бакиров А.В., Чвалун С.Н. Изучение принципов структурирования слоистых алюмосиликатов в полидиметилсилоксане под действием электрического поля
Блинов И. А., Мухортов Д. А., Белов Н. А., Камбур М. П., Капустин В. В., Чирков С. В., Костина Ю. В., Алентьев А. Ю., Ямпольский Ю. П., Суворов А. В. Газожидкостное прямое фторирование кислородсодержащих полимеров
Богданова Л.М., Лесничая В.А., Волкова Н.Н., Шершнёв В. А., Торбов В.И., Иржак В.И., Джардималиева Г.И. Свойства эпоксидных нанокомпозитов с наночастицами диоксида титана
Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С., Писарев О.А. Влияние природы среды на морфологию гибридных органо–неорганических сорбентов
Бревной П.Н., Акульшин В.В., Гринев В.Г., Гаврилов Ю.А., Крашенинников В.Г., Горенберг А.Я. ВЛИЯНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА АБРАЗИВНЫЙ ИЗНОС ПОЛИЭТИЛЕНА
Бузин А.И., Стрельцов Д.Р., Дмитриков П.В., Чвалун С.Н. Исследование полимеризации α,α',α' -тетрафтор- <i>n</i> -ксилилена методом <i>in situ</i> ДСК в вакууме
Бушуев Н.В., Гумеров Р.А., Потёмкин И.И. Моделирование монослоёв микрогелей различной архитектуры
Вавилова А.С., Бурдюкова Т.О., Кузнецова Ю.Л. Контролируемая радикальная полимеризация стирола в присутствии радикала Блаттера и некоторых <i>n</i> -хинонов

Валиева И.А. , Подешво И.В., Гойхман М.Я., Гофман И.В., Литвинова Л.С., Якиманский А.В. Полимерные гребни на основе азотсодержащих гетероциклов
Ваниев М.А. , Сидоренко Н.В., Гресь И.М., Гусев Д.О., Солодовникова К.В. Фотополимеризующиеся композиции для технологии 3D-печати методом цифровой светодиодной проекции
Варфоломеева Л.А. , Скворцов И.Ю., Кузин М.С., Пономарев И.И. Реология, морфология и осаждение растворов полиаминонафтаиленимидов для получения негорючих волокон
Власов В.В. , Лежнина Н.А. Оптимизация рецептуры звукопоглощающих резинотехнических изделий
Воронина С.Ю. , Шалыгина Т.А., Власов А.Ю., Ворончихин В.Д., Черенцова К.С., Ольховская А.Д. Повышение адгезии в гибких кремнеорганических композитах
Войтик А.Е. , Капашаров А.Т., Кнерельман Е.И., Костин А.Ю., Гарифуллин Н.О., Коплак О.В., Малков Г.В. ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
Вышиванная О.В. , Насимова И.Р., Кожунова Е.Ю. Термо- и pH-чувствительные микрогели на основе взаимопроникающих сеток как составляющие для создания полимерных макроматериалов
Гагиева С.Ч. , Тускаев В.А., Булычев Б.М. Комплексы $Ti (+4)$ с фторсодержащими лигандами ON^- и $ONNO^{2-}$ типов как катализаторы реакции полимеризации этилена
Гапанькова Е.И. , Латышевич И.А., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г. Новые эффективные заменители канифоли
Гасымов М.М. , Нечаева А.М., Кузнецова О.П., Роговина С.З., Ломакин С.М., Прут Э.В. Композиции на основе полиэтилена и полилактида, содержащие восстановленный оксид графена
Головкова Е.А. , Теплов А.А., Белоусов С.И., Голубев Е.К. Свойства композитов на основе СВМПЭ, ПТФЭ и ЭТФЭ с квазикристаллическим наполнителем Al-Cu-Fe
Голодков О. Н. , Смирнова Н. Н., Маркина А. В., Абарбанель Н. В., Самосудова Я. С., Афонина П. Д. Новые эффективные способы оксимирования линейных алифатических поликетонов, термодинамические свойства полученных продуктов
Гончаренко А.О. , Нетеребская В.О., Морозова С.М., Виноградов А.В. Струйная печать сенсоров на влажность на основе полистирольных сфер в гидрогелевой матрице
Гордиевская Ю.Д. , Крамаренко Е.Ю. Конформационное поведение цепи с полярными группами при приложении внешнего электрического поля
Губанова Г.Н. , Кононова С.В., Масленникова Т.П., Вылегжанина М.Э., Волков А.Я. Нанокompозиты на основе термостойкого полиамидоимида с Mg и Ni-содержащими хризотилловыми нанотрубками
Гумеров Р.А. , Потемкин И.И. Компьютерное моделирование гребнеобразных сополимеров с термочувствительными боковыми цепями
Гуров Д.А. , Новиков Г.Ф. Влияние катализатора на механизм отверждения цианат-эфирного олигомера
Джаббаров И.М. , Давлетбаева И.М., Гумеров А.М., Файзулина З.З., Давлетбаев Р.С., Зарипов И.И. Блок-сополимеры на основе макроинициатора, 2,4-толуилендиизоцианата и октаметилциклотетрасилоксана
Добровский А.Ю. , Назарычев В.М., Борздун Н.И., Ларин С.В., Люлин С.В. Компьютерное моделирование структурного упорядочения олигоимидов на поверхности графена
Ежова А.А. , Грицкова И.А., Чалых А.Е., Чвалун С.Н. Коллоидно-химические свойства и применение кремнийорганических ПАВ в качестве стабилизаторов полимерных суспензий
Жанситов А.А. , Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю. Синтез полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов и сополимеров на их основе для применения в аддитивных технологиях

Жарков И.В. , Жуков С.А., Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бравая Н.М., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н. DFT-моделирование активации металлоценовых комплексов арилоксидом диизобутилалюминия (2,6- ^t Bu ₂ -C ₆ H ₃ O)Al ⁱ Bu ₂
Жолудев С.И. , Ларина А.А., Гумеров Р.А., Потемкин И.И. Изучение микрогелей цилиндрической формы в растворе методом компьютерного моделирования
Иванов В.А. , Мартемьянова Ю.А., Комаров П.В. Насколько хорошо можно предсказывать макроскопические свойства (макро)молекулярных систем с помощью мезоскопического компьютерного моделирования?
Иванова О.П. , Криничная Е.П., Кривандин А.В., Завьялов С.А., Журавлева Т.С. Влияние содержания наполнителя в пленках полимерных нанокомпозитов поли-п-ксилилен - CdS на спектральные свойства и структуру
Исаева И. Ю. , Елисеева Е.А., Остаева Г. Ю. Применение поли-N-винилпирролидона при синтезе наноразмерного катализатора
Калетина П.М. , Еделева М.В., Марк С.Р.А., Морозов Д.А., Живетьева С.И., Багрянская Е.Г. Методы изменения реакционной способности алкоксиаминов: разработка безопасных и эффективных инициаторов радикальной полимеризации контролируемой нитроксильными радикалами
Капашаров А.Т. , Малков Г.В., Никольский В.Г., Аллаяров С.Р., Демидов С.В., Семавин К.Д., Подвальная Ю.В. Влияние высокотемпературного сдвигового измельчения на термические свойства гамма – облученного полиэтилена
Касьяненко Н.А. , Лиходеева М.А., Барышев А.В., Болонова Е.И. ИНТЕГРАЦИЯ ДНК С НАНОЧАСТИЦАМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
Квасников М.Ю. , Силаева А.А., Антипов Е.М. Лакакрасочные покрытия, получаемые электроосаждением полимерных электролитов
Кечекьян П.А. , Ярышева А.Ю., Долгова А.А., Аржакова О.В. Деформация поликапролактона по механизму крейзинга
Ким Э.Е. , Кононевич Ю.Н., Ханин Д.А., Анисимов А.А., Васильев В.Г., Бузин М.И., Музафаров А.М. Получение координационно-сшитых полимеров на основе подилиметилсилоксана
Кичигина Г.А. , Куш П.П., Кирюхин Д.П., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю. Создание гидрофобных покрытий полиэфирных тканей с использованием радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена
Климов В.В. , Коляганова О.В., Рысухина А.А., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Гидрофобные и супергидрофобные покрытия для защиты целлюлозосодержащих материалов
Ковалева В.В. , Кузнецов Н.М., Истомина А.П., Бакиров А.В., Чвалун С.Н. Электрореологическое поведение суспензий наночастиц α-хитина в полидиметилсилоксане
Биличенко Ю.В., Лось Н.С., Зыонг Тиен Нгуен, Коленченко А.А. , Кириллов В.Е., Киреев В.В. ГИДРОКСИ-М-ФЕНОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ ПОНИЖЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ И ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ
Колесников Т.И. , Цегельская А.Ю., Дутов М.Д., Кузнецов А.А. Пропаргилсодержащие олигоимиды: синтез и свойства
Копнов А.Ю. , Долгова А.А., Назаров А.И., Сажников В.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л. Мезопористые и нанокомпозиционные материалы на основе политетрафторэтилена: получение, структура и свойства
Копнова Т.Ю. , Аржакова О.В., Копнов А.Ю., Трофимчук Е.С., Долгова А.А., Волынский А.Л. Мезопористые и антибактериальные материалы на основе волокон полиэтилентерефталата с высокой плотностью крейзов: получение, структура и свойства

Костев А.И. , Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. Магнитные и электропроводящие наноматериалы на основе полидифениламин-2-карбоновой кислоты
Костров С.А. , Городов В.В., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. Магнитоактивные эластомеры на основе ПДМС с боковыми цепями
Кравченко В.С. , Потёмкин И.И. Компьютерное моделирование процесса испарения с поверхности капли жидкости с полимером
Курбатов А.О. , Балабаев Н.К., Мазо М.А., Крамаренко Е.Ю. Компьютерное моделирование одноосного сжатия карбосилановых дендримеров различных генераций и строения
Кутушева А.Р. , Юмагулова Р.Х., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Крайкин В.А. Исследование состава сополимеров стирола с сополиариленфталидифталидами
Леднев И.Р. , Качалова Е.А., Смирнова Л.А. Получение пленок на основе модифицированного хитозана
Лопатина С.С. , Ваниев М.А., Савченко Я.Ю., Брук А.Д. Набухающие резины для нефтегазодобычи
Макаров А.В. , Сквикко П.В., Силаева А.А. Квасников М.Ю. Получение микрокапсул из полиметилметакрилата для применения в защитных покрытиях, полученных методом электроосаждения
Маклакова И.А. , Новокшенова Л.А., Кудинова О.И., Горенберг А.Я., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г. Синтез композитов СВМПЭ/бор, их структура и свойства
Максимов Н.М. , Гребенкина Н.А., Ващенко А.Ф., Томс Р.В., Черникова Е.В. Синтез и термическое поведение бинарных и тройных сополимеров акрилонитрила, синтезированных в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи
Мансуров Р.Р. , Чернюк С.Д., Зверев В.С., Сафронов А.П. Влияние полимерной матрицы на фотокаталитическую активность частиц диоксида титана, иммобилизованных в гидрогель полиакриламида
Маркова А.И. , Ярусов М.В., Вишневецкий Д.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Спектроскопический метод характеристики морфологии пористых и наполненных полимерных материалов
Маряевская А.В. , Анохин Д.В., Берсенев Е., Penelle J., Иванов Д.А. Исследование нового класса высокозаряженных полиэлектролитов на основе поли(триметилендикарбоксилата)
Мащенко В.И. , Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А. Особенности структуры и свойств боросилоксанов, различающихся условиями получения
Мелик-Нубаров Н.С. , Якимов Н.П., Гроздова И.Д., Дец Е.А., Решетникова Е.В. Влияние состава амифильных блок-сополимеров тирозина и этиленоксида на структуру их ассоциатов в водном растворе
Менчева К.Е. , Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гостев С.С., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г., Новокшенова Л.А. Модификация свойств СВМПЭ путем введения фракции низкомолекулярного ПЭВП в процессе синтеза
Миронова М.В. , Мешков И.Б. Особенности реологического поведения композиций на основе бутилкаучука и кремнийорганических наполнителей
Михайлов И.В. , Даринский А.А., Бирштейн Т.М. Наведённая изгибная жёсткость мембран, декорированных разветвлёнными полимерами
Михайлов П.А. , Филатова М. П., Зуев К.В., Куличихин В. Г. Синтез полностью ароматических сополимеров на основе 4'-гидроксифенил-3-карбоновой кислоты
Морозов М.П. , Аржакова О.В., Зезин А.А., Копнов А.Ю., Долгова А.А., Большакова А.В., Трубачев А.Д. Создание гибридных органо-неорганических наноконпозиционных материалов методом радиационно-химического восстановления ионов металлов в мезопористых матрицах

Морозова С.М., Нетеребская В.О., Еремеева Е.А., Сергеева Е.Ю., Виноградов А.В. 3D и струйная печать самоорганизующихся полимерных наноматериалов
Мухамедиев М.Г., Бекчонов Д.Ж. Ионообменные материалы на основе гранулированного поливинилхлорида
Наджарьян Т.А., Столбов О.В., Райхер Ю.Л., Крамаренко Е.Ю. Моделирование возмущений поверхности магнитоактивного эластомера во внешнем магнитном поле
Назаров А.И., Аржакова О.В., Ярышева А.Ю., Морозов М.П., Долгова А.А. Двухосная вытяжка пленок полиэтилена высокой плотности по механизму крейзинга как метод создания мезопористых полимерных материалов
Недорезова П.М., Палазник О.М., Крашенинников В.Г., Шевченко В.Г., Клямкина А.Н., Монахова Т.В. Получение и свойства композитов полипропилена с углеродными нанонаполнителями
Некрасова Н.В., Ломовской В.А., Хлебникова О.А., Горбунов А.М. Влияние СВЧ-облучения на микроструктуру поливинилового спирта
Никитин А.Н., Внук В.В., Ипполитов Е.В., Камаев С.В., Марков М.А., Новиков М.М., Черобыло С.А. Исследование неидеальной полимеризации в фотополимерной композиции для лазерной стереолитографии
Обвинцев А.Ю., Серов С.А., Хатипов С.А. Формирование мозаики разноименно заряженных областей на поверхности гамма-облученного ПТФЭ
Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. Гибридные нанокомпозиты на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина и одностенных углеродных нанотрубок
Орлова А.М., Цегельская А.Ю., Белов Н.А., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю., Кузнецов А.А. Полиимиды для газоразделительных мембран на основе диэтилтолуилендиамин: синтез и свойства
Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. Эмульгирующая способность нанокомплексов селен-поливинилпирролидон в синтезе селективных гемосорбентов
Оспенников А.С., Шибаев А.В., Куклин А.И., Филиппова О.Е. Гидрогели на основе сеток сшитого полиакриламида и мицелл поверхностно-активного вещества со способностью к восстановлению механических свойств
Остаева Г.Ю., Грушина В.В., Елисеева Е.А., Исаева И.Ю. Влияние металлического прекурсора на формирование наночастиц меди в водном растворе поли-N-винилпирролидона
Панова Т.В., Железнова А.О., Беркович А.К. Получение проводящих композитов на основе поливинилового спирта и оксида графена
Петров В.А., Озкан С.Ж., Тополук Ю.А., Карпачева Г.П. Гибридные наноматериалы на основе полифеноксазина, наночастиц Co-Fe и одностенных углеродных нанотрубок
Пирязев А.А., Анохин Д.В., Бобровский А.Ю., Иванов Д.А. Структура и свойства гребнеобразных жидкокристаллических полимеров с различным соотношением длин гибких блоков.
Плеханов А.М., Потемкин И.И., Рудов А.А. Изучение внутренней структуры термочувствительных анизотропных микрогелей эллипсоидной формы в разбавленном растворе
Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р. Анионная сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом под действием бициклического третичного амина и этиленоксида
Портнов И.В., Потемкин И.И. Амфифильные заряженные градиентные сополимеры в селективном растворителе

Ришина Л.А. , Kissin Y.V., Лалаян С.С., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г. Синтез полимеров и сополимеров легких алкенов на титановых постметаллоценовых комплексах с пинакольными лигандами
Ронова И.А. , Садовская Н.В., Серов С.А., Хатилов С.А. Свободный объем вне ван-дер-ваальсовых атомных сфер в гамма-облученном ПТФЭ
Садовская Н.В. , Хатилов Р.С., Авилов А.С., Хатилов С.А. Структурирование и межфазное взаимодействие в композитах ПТФЭ в зависимости от дозы гамма-облучения
Сазонов О.О. , Закиров И.И., Давлетбаева А.Р., Коробкина А.А., Давлетбаева И.М. Полиуретановые иономеры на основе аминоэфиров орто-фосфорной кислоты в качестве паропроницаемых мембран
Саратовских С.Л. , Панин А.Н., Бабкина О.Н., Файнгольд Е.Е., Жарков И.В., Бравая Н.М., Кондрашов С.В., Пыхтин А.А. Влияние природы силанового аппрета и условий модифицирования нанонаполнителя γ -Al ₂ O ₃ (NAFENTm) на свойства получаемых этилен-пропиленовых нанокомпозитов
Сеньчукова А.С. , Лезов А.А., Губарев А.С., Михайлова М.Е., Лебедева Е.В., Макаров И.А., Зорин И.М., Цветков Н.В. Влияние сшивающего агента и концентрации мономера на молекулярные характеристики полимеризованных поверхностно-активных веществ
Силаева А.А. , Одувалина О.А., Квасников М.Ю., Макаров А.В., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Структура наполненных наноразмерными частицами металлов полимерных покрытий, получаемых методом катодного электроосаждения
Симонова Ю.А. , Филатова М.П., Евлампиева Н.П., Тимофеева Л.М. Определяющее влияние RAFT/MADIX-агента на полимеризацию протонированных диаллиламмониевых мономеров с эффективной передачей цепи на мономер
Соколов А.В. , Галицын В.П., Пахомов П.М. Очистка растворителя в технологии получения СВМПЭ волокон методом гель-формования
Сорин Е.С. , Гуров Д.А., Новиков Г.Ф. Изучение кинетики фотоотверждения системы на основе бисфенола А дицианата и ферроцена
Стаценко Т.Г. , Морозова С.М., Колчанов Д.С., Гетц Д.С., Чернышев И.Ю., Полежаев А.В., Виноградов А.В. Разработка полимерных композиционных материалов с управляемым показателем преломления
Столярова Д.Ю. , Анисимов А.А., Городов В.В., Музафаров А.М., Чвалун С.Н. Дифракционные исследования функционализированных наполнителей для электрореологических жидкостей с использованием источника синхротронного излучения
Талалаева Е.В. , Калинина А.А., Казакова В.В., Музафаров А.М. Гидролитическая поликонденсация диметилдиэтоксисила под действием ультразвукового излучения
Тесаков С.А. , Фридман О.А. Влияние антипиренов на снижение скорости горения пенополиолефинов
Тенчурин Т.Х. , Белоусов С.И., Шариков Р.В., Чвалун С.Н., Богуш В.Г. Исследование реологических свойств растворов спидроина в гексафторизопропанол и ацетатном буфере и процесса их электроформования
Томс Р.В. , Черникова Е.В., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Балашов М.С., Пичкунов Н. Соплимеры акрилонитрила с алкилакрилатами для формования прекурсоров из раствора и расплава
Тускаев В. А. , Гагиева С. Ч., Бузин М.И., Курмаев Д. А., Никифорова Г. Г., Васильев В. Г., Зубкевич С.В., Булычев Б. М. Использование каталитических систем постметаллоценового типа на основе металлов 4 группы с лигандами диольной и фенолоспиртовой природы в синтезе эластомерных материалов
Удортатина Е.В. , Васенева И.В., Торлопов М.А., Ситников П.А. Функционализация целлюлозы и тестирование в качестве модификатора эпоксиполимера

Файзулина З.З. , Давлетбаев Р.С., Исхаков А.Ф., Ахметова А.И., Давлетбаева И.М. Амфифильные производные кремнезема в синтезе полидиметилсилоксанов
Файнгольд Е.Е. , Панин А.Н., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н., Жарков И.В., Бравая Н.М. Новые металлоценовые каталитические системы на основе бисинденильных диметильных металлоценов и арилоксидов изобутиلالюминия для синтеза этилен-пропиленовых каучуков
Фам К.З. , Суриков П.В. Реологические свойства расплавов дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики
Фетин П.А. , Кадников М.В., Зорин И.М., Лезов А.А., Паширова Т.Н., Билибин А.Ю. Гребнеобразные полиэлектролиты - основа новых материалов
Филатов Д.А. , Говорун Е.Н. Влияние диффузии на начальные стадии реакции поликонденсации
Филиппова О.Е. , Барабанова А.И., Аскадский А.А., Афанасьев Е.С., Хохлов А.Р. Сетчатые эпоксидные полимеры с перестраиваемой матрицей
Хавпачев М.А. , Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И. Автоколебательный характер деформации волокон на основе поли(п-диоксанаона)
Хазиев А.Н. , Гумеров Р.А., Потемкин И.И. Компьютерное моделирование сополимерных молекулярных щеток в растворе и расплаве
Хамидуллин О.Л. , Амирова Л.М., Батраков В.В. Шарапов М.А., Зайнеева Е.И. Модифицированные эпокси-бензоксазиновые композиции с эффектом памяти формы
Хатипов Р.С. , Садовская Н.В., Серов С.А., Иванов С.А., Хатипов С.А. Рентгеноструктурный анализ размера кристаллитов в гамма-облученном ПТФЭ
Холхоев Б.Ч. , Коркунова О.С., Бардакова К.Н., Минаев Н.В., Бурдуковский В.Ф., Тимашев П.С. Фотополимерные композиции на основе полибензимидазолов для DLP 3D печати
Хуснутдинова Н.Р. , Маркелов Д.А. Моделирование модельной системы карбосиланового дендримера различных генераций
Цыганова М.Е. , Рахматуллина А.П. Повышение качества смешения ингредиентов резиновых смесей с использованием соединений растительного происхождения
Черкасов С.А. , Еделева М.В., Беккер К.С., Багрянская Е.Г. Получение самозаживляющихся полимеров методом радикально-контролируемой полимеризации
Черняев Д.А. , Карпов С.В., Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. Кинетические закономерности реакции уретанообразования изофорондиизоцианата с модельными соединениями гидрофилирующего агента, используемого для получения вододисперсионных полиуретанов
Шаймухаметова И.Ф. , Богданова С.А., Аллаяров С.Р., Голодков О.Н. Влияние гамма - облучения на поверхностные свойства и смачивание полимеров
Шалыгина Т.А. , Воронина С.Ю., Власов А.Ю., Пасечник К.А., Обверткин И.В. Эффект памяти тройной формы полиуретана армированного углеродным волокном
Швецов С.А. , Астахов А.М., Рудяк В.Ю., Емельяненко А.В., Бойко Н.И., Иванов В.А. Фотоиндуцированная модуляция граничных условий жидкого кристалла, легированного азобензольным дендримером
Шершнев В.А. , Кудрявцев П.Н., Волкова Н.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Джардималиева Г.И. Получение и свойства нанокомпозитов на основе непердельных дикарбоновых кислот
Шершнева И.Н. , Кубинская Д.Я., Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И. Получение и физико-механические свойства нанокомпозитов Cu/ЛПЭНП/ОММТ

Шестаков А.С., Сидоренко О.Е., Хаустович А.Д. Изучение расплавов звездообразных полимеров с использованием метода огрубленной молекулярной динамики в пакете ОСТА
Шоршина А.С., Ломовская Н.Ю. Спектры и механизмы диссипативных потерь в канифоли
Ябланович А.Д., Неумолотов Н.К., Дериков Я.И., Черникова Е.В., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные клик-реакции для дизайна микроструктур на основе наночастиц, стабилизированных блок-сополимерами
Ярышева Л.М., Малахов С.Н., Стрельцов Д.Р., Ярышева А.Ю., Волинский А.Л. Исследование поверхностного структурообразования при деформировании полимеров по механизму крейзинга

11 ноября 2020 г. 12.20 – 13.55 и 16.00 – 16.55

Микросимпозиум Б. Полимеры для медицины и сельского хозяйства

Агаева М.У., Манкаев Б.Н. Синтез (со)полимеров на основе новых циклических карбонатов
Алексеева С.А., Баранец И.В., Кокотин И.В., Крючков А.Д., Надервель Т.А., Суханова Т.Е. Исследование межмолекулярных взаимодействий амфифильных молекул оксиэтилированного спирта и воды в полимерных гелях
Алиев Э.Э., Румянцев С.А., Заремский М.Ю., Мелик-Нубаров Н.С. АМФИФИЛЬНЫЕ ПРИВИТЫЕ И РАЗВЕТВЛЁННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, СПОСОБНЫЕ К САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ
Антипова К.Г., Вишневская М.В., Крашенинников С.В., Луканина К.И., Готовцев П.М., Григорьев Т.Е., Чвалун С.Н. Прочностные свойства электропроводящих гидрогелей на основе ПЭДОТ:ПСС
Антонова Ю.А., Спиридонов В.В. Получение магниточувствительного композиционного материала альгинат натрия - наночастицы оксидов железа
Апратина К.В., Смирнова Л.А. Влияние природы полимерной матрицы на размерные характеристики наночастиц золота и серебра и свойства полученных нанокомпозитов
Багров Д.В., Перунова С.В., Павлова Е.Р., Москалец А.П., Клинов Д.В. Смачиваемость электроформованного материала – от отдельных волокон к нетканой пленке
Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А., Шарапова М.В. Металлорганические координационные полимеры на основе оксо-центрированных комплексов железа: синтез и функциональные свойства
Благодатских И.В., Тихонов В.Е., Куликов С.Н., Вышиванная О.В., Безродных Е.А. Биосовместимые и биологически активные производные хитозана, растворимые в щелочных средах, и полиэлектролитные комплексы на их основе
Блохин А.Н., Разина А.Б., Бурсиан А.Э., Теньковцев А.В. Звездообразные термочувствительные поли(2-алкил-2-оксазолин)ы с каликс[8]ареновым ядром
Боровикова Л.Н., Плющенко А.В., Яковлев И.В., Писарев О.А. Синтез биметаллических наночастиц висмут-серебро, стабилизированных поливинилпирролидоном
Брюзгина Е.Б., Поликарпова А.Г., Ярцева В.М., Тужиков О.И. Влияние поверхностной и объемной модификации хитозана альдегидами на свойства сформованных материалов
Буняев В.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. Модифицирование однослойных углеродных нанотрубок хитозаном и бычьим сывороточным альбумином
Ванчугова Л.В., Горшкова М.Ю., Обыденнова И.В., Валуев И.Л., Валуев Л.И. Оценка возможности создания мукоадгезивных систем для интраназального введения

Вишневецкий Д.В. , Вишневецкая В.Ю., Адамян А.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Криогели и пленки на основе L-цистеин/AgNO ₃ /ПВС супрамолекулярной системы
Гаркушина И.С. , Боровикова Л.Н., Панюта А.С., Писарев О.А. Гранульные Se-содержащие органо-неорганические полимеры, модифицированные борной кислотой
Горбунова М.Н. , Лемкина Л.М., Кисельков Д.М. Новые фосфорсодержащие нанокompозиты серебра: синтез и биомедицинское применение
Горлов М.В. , Чернышева А.И., Бредов Н.С., Карпова Е.А., Киреев В.В. Олигомерные органофосфазеновые носители коротких антисмысловых олигонуклеотидов
Горшкова М.Ю. , Волкова И.Ф., Григорян Э.С. Гидрогели на основе интерполимерных сеток для биомедицинского применения: получение и свойства
Гостева А.А. , Доммес О.А., Окатова О.В., Колбина Г.Ф., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф., Павлов Г.М. Гидродинамические свойства гомологического ряда алкилированных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-метилвинил амина
Давыдова Л.И. , Богуш В.Г., Сидорук К.В., Дебатов В.Г. Разработка биоадгезивов на основе рекомбинантных спидроинов
Демина В.А. , Малахов С.Н., Мороков Е.С., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н. Композиционные материалы биомедицинского назначения на основе полилактида и фосфатов кальция
Доммес О.А. , Гостева А.А., Окатова О.В., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф., Павлов Г.М. Характеристическая вязкость заряженных макромолекул в растворах малых ионных сил
Дулмаев С.Э. , Сазонов О.О., Давлетбаев Р.С., Валиуллин Л.Р., Гумеров А.М., Давлетбаева И.М. Пористые полиуретаны в качестве подложки для выращивания биологических материалов
Елистратова А.А. , Челушкин П.С., Критченков И.С., Туник С.П. Люминесцентные полимерные наночастицы на основе на основе альбумина и блок-сополимерных мицелл с комплексами иридия(III), несущими различное число олигоэтиленгликолевых фрагментов
Емельянов А.И. , Кузнецова Н.П., Коржова С.А., Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С. Нанокompозиты серебра на основе гидрофильных азот- и серосодержащих сополимеров
Еременко И.В. , Топчий М.А., Филатова М.П., Евлампиева Н.П., Слюсаренко М.А., Асаченко А.Ф., Симонова Ю.А., Тимофеева Л.М. RAFT-полимеризация протонированных диаллиламмониевых мономеров как метод получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением
Жаворонок Е.С. , Меркулова М.С., Сенчихин И.Н., Седишев И.П. Функциональность органических солей олигогексаметиленгуанидинов в реакциях с эпоксидными олигомерами
Желиговская Е.А. Виды пересечений спиралей 30/11 из правильных тетраэдров или из тетраэдрических атомов в трехмерном евклидовом пространстве
Захарова Н.В. , Филиппов А.П., Даниловцева Е.Н., Анненков В.В. Поведение статистических сополимеров N-(3-(дипропиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-дипропилакриламида в растворах
Зиновьев А.В. , Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. Модификация поверхности мембран поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме
Иванов И.В. , Кашина А.В., Богорад Н.Н., Мелешко Т.К., Якиманский А.В. Амфифильные блок-привитые молекулярные щетки АВА-типа на основе полиимида
Кадина Ю.А. , Седуш Н.Г., Пучков А.А., Малахова Ю.Н., Камышинский Р.А., Чвалун С.Н. Амфифильные блок-сополимеры на основе циклических сложных эфиров: синтез и структурообразование в водных растворах

Кашина А.В. , Мелешко Т.К., Иванов И.В., Богорад Н.Н., Безрукова М.А., Якиманский А.В. Исследование сополимеров различной топологии с полиимидными и ПММА блоками с помощью ЭЖХ и седиментационно-диффузионного анализа
Кирилэ Т.Ю. , Смирнова А.В., Разина А.Б., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. Самоорганизация термочувствительных звездообразных полипептоидов в водно-солевых растворах
Клиненко А.Н. , Касимова Ж.С., Мусабеева Б.Х., Оразжанова Л.К. Разработка структурообразователей почв на основе интерполиэлектrolитных комплексов биополимеров
Клименко И.В. , Лобанов А.В. Биосовместимые супрамолекулярные комплексы на основе хлорина e_6
Климов Д.И. , Зезина Е.А., Сыбачин А.В., Спридонов В.В., Ярославов А.А., Зезин А.А. Радиационно-химический синтез металлических наночастиц в полимерных покрытиях
Ковалева М.А. , Маневич Л.И. Межцепной обмен возбуждениями в модели ДНК
Ковалева Н.А. , Стрельников И.А., Зубова Е.А. Кинетика А-В перехода в свободной молекуле ДНК
Коста-Белобржецкая Л. Н. Тиофен содержащие полимерные пленки для электронных устройств при определении качества оливковых масел
Кравченко В.С. , Потёмкин И.И. Сравнительный анализ мицеллообразования в растворах статистических, градиентных и диблок-сополимеров
Красова А.С. , Фатуллаев Э.И., Соколова Е.В., Тарабукина Е.Б., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. Влияние длины боковых цепей поли-2-изопропил-2-оксазолина на термочувствительность гибридных молекулярных щеток
Кузнецов В. В. , Спиридонов В. В. Мультилопосомальные магнитоуправляемые конструкции для адресной доставки лекарств
Курмаз С.В. , Фадеева Н.В., Сень В.Д., Козуб Г.И., Балакина А.А., Терентьев А.А. Полимерные наночастицы N-винилпирролидона для создания перспективных гибридных материалов органических комплексов платины(IV) с противоопухолевой активностью
Курьянова А.С. , Демина Т.С., Аكوпова Т.А., Тимашев П.С., Соловьева А.Б. Трехмерные волокнистые материалы на основе трехкомпонентных сополимеров для восстановления эпителиальных тканей
Кусая В.С. , Спиридонов В.В. Исследование связывания гибридных нанокомпозитов на основе НИПАМ-ПАК и железосодержащих магнитных наночастиц с доксорубицином для противоопухолевой терапии
Локова А.Ю. , Степанова Д.А., Новоскольцева О.А., Сыбачин А.В. Использование синтетических полиэлектролитов для контролируемого декапсулирования pH-чувствительных липосомальных наноконтейнеров
Лудин Д.В. , Voitovich Yu.V., Зайцев С.Д., Федюшкин И.Л. Синтез гибридных блок-сополимеров полилактида и виниловых мономеров с использованием триэтилборана и <i>n</i> -хинонов
Луканина К.И. , Загоскин Ю.Д., Васильева И.А., Токаев К.В., Зюзя Ю.Р., Севастьянов В.И., Григорьев Т.Е., Токаев Т.К., Токаев В.К. Исследования функциональных свойств биорезорбируемых пористых материалов на основе смеси поликапролактона и полилактида
Лысенко Е.А. , Левина Ю.В., Плуталова А.В., Зайцев С.Д., Томс Р.В., Серхачева Н.С., Черникова Е.В. Амфифильные полиэлектролиты с регулируемым распределением заряженных и неполярных звеньев: синтез и свойства
Макаров И.А. , Фетин П.А., Сенчукова А.С., Зорин И.М., Билибин А.Ю. Использование самоорганизующихся мономеров для получения наноструктурированных полимерных частиц

Малышев М.Д., Бабуркин П.О., Жеренкова Л.В., Пахомов П.М., Комаров П.В. Многомасштабное моделирование супрамолекулярного гидрогеля на основе цистеин-серебряного раствора
Манкаев Б.Н., Гасанова Л.Ф., Карлов С.С. Новые инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров на основе биосовместимых комплексов галлия
Микушева Н.Г., Перевязко И.Ю., Губарев А.С., Лезов А.А., Михайлова М.Е., Цветков Н.В. Структурный анализ сверхразветвленных полиглицеролов: молекулярная гидродинамика
Минеева К.О., Осипова Н.И., Меденцева Е.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Тонкая настройка состава и микроструктуры полимерной цепи в ходе синтеза амфифильных сополимеров методом ОПЦ-полмеризации на примере пары акриловая кислота-стирол
Митусова К.А., Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Назарова О.В. Наночастицы нуль-валентной меди, стабилизированные поли-4-акрилоилформолином
Михайлова М.А., Морозова С.М., Колчанов Д.С., Илларионов Г.А., Кучур О.А., Криштоп В.В., Морозов М.И., Виноградов А.В. Кальцийсодержащие полиэлектролиты для мемристовых устройств и межклеточной коммуникации
Назарова О.В., Чернова Е.О., Некрасова Т.Н., Чеснокова Е.Б., Добродумов А.В., Безрукова М.А., Золотова Ю.И., Панарин Е.Ф. Гидрофильные полимеры, моделирующие фрагменты клеточных мембран
Никитин А.Н., Dušička E., Lacík I. Определение константы скорости роста цепи для полимеризации акриловой кислоты в массе и в растворе пропионовой кислоты
Осипенко А.А., Писарев О.А. Сорбционные свойства полимерных и гранульных органо-неорганических сорбентов, импринтированных молекулами холестерина
Петровский В.С., Chao Ma, Kai Liu, Потемкин И.И., Andreas Hertmann. Биосовместимый клей, на основе заряженный полипептидов: эксперимент и моделирование
Подорожко Е.А. Особенности формирования композитных криогелей поливинилового спирта в зависимости от физико-химических свойств наполнителей и условий криогенного воздействия
Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Кузнецова Н.П., Прозорова Г.Ф. Металлополимерные нанокомпозиты на основе азолсодержащих (со)полимеров
Прозорова Г.Ф., Емельянов А.И., Зезина Е.А., Зезин А.А., Поздняков А.С. Радиальная и радиационная сополимеризация винилтриазола с аллиламином
Пучков А.А., Седуш Н.Г., Камышинский Р.А., Гомзяк В.И., Чвалун С.Н. Звездообразные биоразлагаемые полимеры на основе L-лактида: синтез и физико-химические свойства
Родченко С.В., Амирова А.И., Миленин С.А., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. Процессы самоорганизации в водных растворах привитых сополимеров с полидиметилсилоксановой основной цепью и боковыми цепями полиизопреноксазолина
Румянцев М.С., Румянцев С.С., Казанцев О.А., Калагаев И.Ю. Иницирование полимеризации лактида ксантатами калия для получения pH-чувствительных мицеллообразующих сополимеров метоксиполиэтиленгликоль-b-полилактид
Северин А.В., Калмыкова Т.П., Гопин А.В., Костина Ю.В., Ильин С.О., Иванов П.Л. Создание композиционных материалов на основе наногидроксипатита и высокомолекулярной гиалулоновой кислоты стоматологического назначения
Серова В.А., Манкаев Б.Н. Пиридинсодержащие комплексы Al, Ti, Sn как инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров
Серхачева Н.С., Балашов М.С., Черникова Е.В., Прокопов Н.И., Плюснина И.О. Полимеризация н-бутилакрилата под действием сополимера н-бутилакрилата и N-изопропилакриламида

Симонова М.А. , Хайруллин А.Р., Тюрина В.О., Филиппов А.П. Самоорганизация термо- и рН чувствительных поли-N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламидов с различной степенью полидисперсности молекулярной массой в водных растворах
Синолиц А.В. , Чернышева М.Г., Бадун Г.А. О возможности получения меченной тритием гиалуроновой кислоты
Смирнова А.В. , Кирилэ Т.Ю., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. Термочувствительность звездообразного и линейного поли-2-этил-2-оксазина в водных растворах
Сорокин А.В. , Лавлинская М.С. Синтез графт-сополимеров карбоксиметилцеллюлозы с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и исследование их свойств для использования в качестве носителя противоопухолевого препарата «Паклитаксел»
Степанова Д.А. , Имельбаева К.М., Новоскольцева О.А., Сыбачин А.В. Строение и свойства комплексов анионных рН-чувствительных липосом со звездообразным поликатионом
Стрельцов Д.Р. , Борисов К.М., Калинина А.А., Музафаров А.М. Исследование механических свойств индивидуальных микрокапсул с оболочкой из кремнезема методом силовой спектроскопии
Суставова Т.А. , Липин В.А. Синтез и исследования основных свойств полиамфолитных гидрогелей
Тарабукина Е.Б. , Фатуллаев Э.И., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. Термочувствительные полимерные щетки на основе поли-2-алкил-2-оксазолинов и ароматических полиэфиров различной жесткости
Тенчурин Т.Х. , Белоусов С.И., Шариков Р.В., Чвалун С.Н. Исследование реологических свойств растворов гиалуроновой кислоты и процесса их электроформования
Тимофеева Л.М. , Симонова Ю.А., Шлеева М.О., Никитушкин В.Д., Бондаренко Г.Н., Капрельянц А.С. Антибактериальная активность полидиаллиламинов: гидрофильно-гидрофобный баланс и механизм действия полимеров
Тюбаева П.М. , Ольхов А.А., Карпова С.Г., Лобанов А.В., Попов А.А. НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНА С МЕТАЛЛАМИ
Удoratина Е.В. , Торлопов М.А., Шевченко О.Г. Эффективные амфифильные антиоксиданты на основе сульфатированных полисахаридов
Уродкова Е.К. , Урюпина О.Я., Жаворонок Е.С., Тихонов В.Е., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н. Формирование наночастиц серебра в водных растворах хитозана разной молекулярной массы
Фадеева Н.В. , Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Курмаз С.В. Нанопористые полимерные матрицы на основе N-винилпирролидона как потенциальные рецепторы биомолекул
Фетисова В.Э. , Тетерина А.Ю., Баранов О.В., Комлев В.С. Разработка принципов функционализации тканевых эквивалентов на основе альгината натрия антибактериальными препаратами
Хавпачев М.А. , Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Москвина М.А. Получение и свойства йодсодержащих волокон на основе полилактида
Халикова С. , Бабаджанова Г.Н., Мухидинов Д.С., Горшкова Р.М., Халиков Д.Х. Воздействия параметров гидролиз-экстракции корзинки подсолнечника на водопоглощающие способности пектиновых гидрогелей
Хасанова Р.Р. , Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н. Восстановление ионов серебра в олигомерах различной природы
Храмцова Е.А. , Мороков Е.С., Загоскин Ю.Д., Григорьев Т.Е., Левин В.М. Анализ структуры и свойств биосовместимых гидрогелей на основе сополимеров полимолочной кислоты методами акустической микроскопии

Чернышева М.Г. , Касперович А.В., Скребкова А.С., Шнитко А.В., Бадун Г.А. Комплексное исследование взаимодействия лизоцима с поверхностно-активными веществами и лекарственными средствами
Чирков Н.С. , Лин Ш.-Ю., Власов П.С., Носков Б.А. Динамические поверхностные свойства растворов смеси ДНК и гидрофобизированных полиэлектролитов
Шавыкин О.В. , Неелов И.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Даринский А.А. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ССП ЗАРЯЖЕННЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С АСИММЕТРИЕЙ ВЕТВЛЕНИЯ
Шиповская А.Б. , Журавлева О.Н., Малинкина О.Н., Гегель Н.О. Хиральные донорно-акцепторные системы на основе хитозана для создания комплементарно-селективных биоматериалов
Шнитко А.В. , Петрова В.И., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. Изучение взаимодействия плюроники P123 с клетками <i>Micrococcus luteus</i>

12 ноября 2020 г. 11.45 – 13.15

Микросимпозиум В. Полимеры для энергетики и цифровых технологий

Алентьев А.Ю. , Старанникова Л.Э., Никифоров Р.Ю., Безгин Д.А., Пономарев И.И., Волкова Ю.А., Благодатских И.В., Ямпольский Ю.П. Влияние модификации химической структуры полибензодиоксана PIM-1 на газоразделительные характеристики
Алентьев Д.А. , Зоткин М.А., Шорунов С.В., Гаврилова Н.Н., Бахтин Д.С., Борисов И.Л., Волков А.В., Бермешев М.В. Синтез, сорбционные и газотранспортные свойства полинорборненов с карбоциклическими заместителями в боковой цепи
Баленко Н.В. , Бобровский А.Ю., Шибаев В.П. Фото- и механо- чувствительные композиты на основе жидких кристаллов, диспергированных в эластичных полимерных матрицах
Белова А.С. , Кононевич Ю.Н., Анисимов А.А., Сажников В.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. Синтез мономеров и олигомеров с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц
Берсенева Е. , Маряевская А., Анохин Д., Жак Пенель, Иванов Д. Надмолекулярная организация полимеров Poly(C3) с плотноупакованными перфторированными боковыми цепями
Бойчук А. , Бобровский А., Шибаев В., Cigl M., Pomeisl K., Hamplová V., Bubnov A. Влияние хиральности, длины спейсера и концевой хиральной группы на процессы фотоориентации в полиметакрилатах с азобензольными хромофорами с латеральными метильными заместителями
Возняк А.И. , Бермешева Е.В., Бермешев М.В., Зарезин Д.П., Нечаев М.С., Асаченко А.Ф., Топчий М.А., Борисов И.Л. Исследование газотранспортных свойств аддитивных полиалкилнорборненов
Воронина Н.С. , Нечаев А.И., Стрельников В.Н., Вальцифер В.А. Обратно-эмульсионный синтез акрилатного сополимера для получения структур «ядро – защитная оболочка»
Гайсин А.И. , Вахонина Т.А., Балакина М.Ю. Синтез и сополимеризация новых метакриловых мономеров для создания нелинейно-оптических материалов
Гордиевская Ю.Д. , Jonas Eichhorn, Крамаренко Е.Ю., Felix H. Schacher, Хохлов А.Р. Исследование конформационного поведения рН-чувствительной полиамфолитной плоской щётки
Гурьева Л.Л. , Кузуб Л.И., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р. Закономерности формирования эпоксидных нанокомпозитов с наночастицами серебра

Гусева М.А. , Алентьев Д.А., Бахтин Д.С., Борисов И.Л., Волков А.В., Бермешев М.В. Новые полимеры для мембранного газоразделения на основе экзо-кремнийзамещенных норборненов
Ефремов В.В. , Литманович Е.А. Влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных растворов полианионной целлюлозы
Жигарев В.А. , Никифоров Р.Ю., Грингольц М.Л., Белов Н.А., Финкельштейн Е.Ш. Новые метатезисные кремнийсодержащие полимеры с бициклическим фрагментом в основной цепи: синтез и газопроницаемость
Кабанова В.А. , Грибкова О.Л., Якобсон О.Д., Некрасов А.А., Тамеев А.Р. Зарядотранспортные слои на основе полианилина и ПЭДОТ, полученные методом электрохимической полимеризации
Карамов Д.Д. , Лачинов А.Н. Электропроводящие свойства тонких пленок полидифениленфталида допированных молекулами фенолфталеина
Карпов Г.О. , Назаров И.В., Бермешев М.В. Новые каталитические системы аддитивной полимеризации норборнена на основе комплексов Pd(0) и органических сокатализаторов
Карпов О.Н. , Дериков Я.И., Ежов А.А., Мерекалов А.С., Тальрозе Р.В. Влияние золотых наночастиц на оптические свойства квантовых точек в полимерной матрице
Квятковский А.Л. , Молчанов В.С., Куклин А.И., Филиппова О.Е. Влияние соли на реологические свойства и структуру гибридных гидрогелей на основе червеобразных мицелл
Ковалев Д.М. , Кравченко В.С., Потёмкин И.И. Компьютерное моделирование самоорганизации смесей ПАВ с углеводородами в растворах
Костина Ю.В. , Легков С.А., Алентьев А.Ю. Влияние нековалентных взаимодействий полиэфиримида с растворителем на структуру и физико-химические характеристики его пленок
Кудайбергенов С.Е. , Мухаметказы Н., Гусенов И.Ш., Новые амфотерные терполимеры на основе акриламида, анионного и катионного мономеров для повышения нефтеотдачи
Кузин М.С. , Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Беркович А.К. Эволюция фазового состава, морфологии и механических свойств в процессе механотропного формования ПАН волокна
Малахова Ю.Н. , Искандярова Ю.Ж., Фирсова М.С., Малахов С.Н., Ступников А.А., Коровин А.Н., Ягудаева Е.Ю., Зубов В.П. Сравнительный анализ полианилина и тетраанилина с концевыми фенильными группами в ленгмюровских слоях и в тонкопленочных мемристивных устройствах
Мерекалов А.С. , Отмахова О.А., Пирязев А.А., Бондаренко Г.Н., Шандрюк Г.А., Тальрозе Р.В. Комплексы с переносом заряда на основе дискотических жидких кристаллов
Микушева Н.Г. , Перевязко И.Ю., Лезов А.А., Ершова С.А., Михайлова М.Е., Цветков Н.В. Конформационные и оптические характеристики макромолекул полиалкилметакрилатов с различной длиной боковых цепей
Наход М.А. , Орлинсон Б.С., Потаенкова Е.А., Савельев Е. Н., Пичугин А.М. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И ДИАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ
Нежный П.А. , Кудинова О.И., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г., Рывкина Н.Г., Новокшонова Л.А. Теплопроводящие композиционные материалы на основе СВМПЭ и BN
Нечаев А.И. , Вальцифер В.А. Эмульсионная полимеризация противотурбулентных акрилатных сополимеров для осложненных условий эксплуатации
Низамов А.А. , Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Ярмоленко О.В., Сазонов О.О., Давлетбаева И.М. Гель-полимерные электролиты для литиевых источников тока на основе полиуретановых иономеров

Петров А.О., Шастин А.В., Гавришова Т.Н., Малков Г.В. Изучение кинетики полиприсоединения аминоксодержащих азидо-ацетиленовых АВ ₂ мономеров в неизотермических условиях
Примаченко О.Н., Одинокоев А.С., Мариненко Е.А., Кульвелис Ю.В., Лебедев В.Т. Исследование особенностей механизма сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор-3-оксапентенсульфонилфторидом для получения перспективных мембранных материалов
Туркина П.И., Скоробогатов Е.В., Пышкина О.А., Литманович Е.А., Сергеев В.Г. Комплексы на основе полистиролсульфокислоты, полиэтиленоксида и полиэтилендиокситиофена
Салахов И.И., Батыршин А.З., Шайдуллин Н.М., Суслова Т.Н. Высокотекучие полимеры на основе полиолефинов
Сеньчукова А.С., Лезов А.А., Губарев А.С., Пономарев И.И., Цветков Н.В. Конформация и гидродинамические свойства макромолекул полибензимидазола в органических растворителях
Фоминых О.Д., Шарипова А.В., Шалин Н.И., Балакина М.Ю. Моделирование полимерных композиционных материалов на основе метакрилатов, допированных нелинейно-оптическими азохромофорами
Шалин Н.И., Назарычев В.Г., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю. Дизайн полимерных материалов с квадратичной нелинейной оптической активностью
Шибяев А.В., Дороганов А.П., Смирнова М.Е., Ларин Д.Е., Емельяненко А.В., Филиппова О.Е. Коллапс гидрогелей с «динамическими» сшивками
Юданова Е.И., Криничный В.И., Денисов Н.Н., Назаров Д.И. Исследование влияния низкомолекулярных микродобавок на динамику спинов в полимерном композите ПЗДТ/МЭФС ₆₁ БК

13 ноября 2020 г. 11.45 – 13.15

Микросимпозиум Г. Полимеры и окружающая среда

Аджиева О.А., Роевко А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Кудрявцев Я.В. Синтез и поверхностные свойства новых сополимеров норборнена и НО-, АсО-замещенных циклооктенов
Анахов М.В., Гумеров Р.А., Потёмкин И.И. Набухание полых микрогелей в двухкомпонентных системах
Арапова О.В., Бондаренко Г.Н., Цодиков М.В. Использование метода спектроскопии ИКДО in situ в изучении проблемы утилизации отработанных полимеров на примере лигнина
Ахметов С.Н., Лушкова А.В., Мясоедова В.В., Таран И.А. Переработка сортированных вторичных полимеров методами экструзии и литья под давлением
Белов Н.А., Блинов И.А., Алентьев А.Ю., Мухортов Д.А., Никифоров Р.Ю., Камбур П.С., Капустин В.В., Безгин Д.А., Пашкевич Д.С., Ямпольский Ю.П. Газожидкостное прямое фторирование как метод изменения газотранспортных свойств полимеров
Бессонова Н.П., Крашенинников С.В., Щербина М.А. Модельный анализ низкотемпературной деформации полиэтилен-октенов
Бовсуновская П.В., Анохин Д.В., Иванов Д.А. Создание модификаторов грунта нового поколения на основе гибридных сополимеров стирола

Букин Е.А. , Заремский М.Ю. SET – полимеризация акрилонитрила, метилакрилата и полиэтиленгликолякрилата как метод получения полимеров, не загрязненных остатками катализатора
Варьян И.А. , Колесникова Н.Н., Масталыгина Е.Е., Попов А.А. Влияние добавок натурального каучука на деградацию полиэтилена низкой плотности в окружающей среде
Воронцов Н.В. , Монахова Т.В., Попов А.А., Марголин А.Л. Ингибирование термоокисления полипропилена добавками полиамида
Гаркушина И.С. , Боровикова Л.Н., Коротких Е.М., Писарев О.А. Органо-неорганические полимеры, содержащие тройные наноконплексы «Bi-β-циклодекстрин-поливинилпирролидон»
Горбунова М.Н. , Батуева Т.Д. Наноконпозиты серебра на основе сополимера N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с N-винилпирролидоном
Григорьева Е.А. , Колесникова Н.Н., Попов А.А., Ольхов А.А. Изучение биодеградацион полимерных газонаполненных конпозитов с природными наполнителями в условиях окружающей среды
Ильясов Л.О. , Панова И.Г., Казуёши О., Адачи Я., Хайдапова Д.Д., Смагин А.В., Ярослав А.А. Влияние полиэлектролитов на основе полиакриловой кислоты различной архитектуры на механические и гидро-физические свойства кварцевого песка и связно-песчаной почвы
Камагуров С.Д. , Ощепков М.С., Ощепкова М.В., Попов К.И., Ткаченко С.В. Флуоресцентный сенсорный криогель для анализа ингибиторов солеотложения в водоподготовке
Капралова В.М. , Сапурина И.Ю., Сударь Н.Т., Третьяков А.А. Управление диэлектрическими свойствами нетканых полимерных композиционных материалов
Карамов Д.Д. , Ильясов В.Х., Лачинов А.Н. Токи деполяризации тонких пленок полидифениленфталата изготовленных под воздействием магнитного поля
Квятковский А.Л. , Шибает А.В., Алешина А.Л., Ролан С., Миклард-Гарнье Г., Соллогуб К., Илиополус И., Филиппова О.Е. Синергизм механических свойств в смесях цилиндрических мицелл поверхностно-активного вещества и незаряженного полимера
Кузнецова Ю.Л. , Семенычева Л.Л. Графт-сополимеры коллагена и синтетических полимеров: полиметилметакрилата и полиакриламида
Легков С.А. , Бондаренко Г.Н., Костина Ю.В., Хотимский В.С. Взаимосвязь между структурой и газоразделительными свойствами замещенных полиацетиленов. Изучение экспериментальными и теоретическими методами колебательной спектроскопии
Луканина К.И. , Кашин А.В., Ребров И.Е., Григорьев Т.Е., Чвалун С.Н. Высокоориентированные полимерные материалы, полученные различными модификациями метода электроспиннинга
Малахова Ю.Н. , Катаржнова Е.Ю., Игнатьева Г.М., Бузин А.И., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. Поведение карбосиланциклоксилосанового дендримера шестой генерации в лентмюровских слоях при изменении молярности водных растворов соляной кислоты или хлорида натрия
Михаилиди А.М. , Котельникова Н.Е. Эффективный метод получения гидрогелей из макулатуры при растворении и самоорганизации из растворов в ДМАА/LiCl
Моронцев А.А. , Филатова М.П., Грингольц М.Л., Денисова Ю.И., Кудрявцев Я.В., Финкельштейн Е.Ш. Новые сополимеры кремнийсодержащих полинорборненов и полиенов
Плуталова А.В. , Ващенко А.Ф., Лысенко Е.А., Черникова Е.В. Контролируемый синтез амфифильных сополимеров 2,2,3,4,4,4-гексафторбутилакрилата и акриловой кислоты и свойства полученных сополимеров

Попов А.С., Трошева К.С., Ерзунов Д.А., Гроздова И.Д., Мелик-Нубаров Н.С., Ефимова А.А., Лукашев Н.В., Ярославов А.А. Биodeградируемые pH-чувствительные наноконтейнеры на основе липосом
Пулялина А.Ю., Файков И.И., Ростовцева В.И., Татауров М.В. Полимерные мембраны для глубокой очистки газов
Родичкин И.Д., Гумеров Р.А., Потемкин И.И. Изучение агрегационной способности в растворах разветвленных блок-сополимеров с пальмообразной структурой методом компьютерного моделирования
Ростовцева В.А., Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А. Полимерные композиты для энергосберегающей очистки органических растворителей
Румянцев М.С., Румянцев С.С., Калагаев И.Ю. Термочувствительные наноглобулярные полимерные катализаторы, объединяющие достоинства гомогенного и гетерогенного катализа
Рябкова О.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Полититаноксид-содержащие материалы как основа полимерных покрытий с реверсией смачиваемости
Саломатина Е.В., Шарова А.Ю., Игнатенко А.П., Смирнова Л.А. Наноструктурированные полимерные композиты, содержащие полититаноксид, как эффективные фотокатализаторы
Свищёва Н.Б., Успенский С.А., Куркин Т.С., Касатов Д.А. Модифицированная полимолочная кислота как биополимер с уменьшенным сроком деструкции и резорбции
Фетин П.А., Кадников М.В., Зорин И.М., Лезов А.А., Паширова Т.Н., Билибин А.Ю. Полимерные ПАВ для мицеллярного катализа гидролиза сложных эфиров
Хаптаханова П.А., Успенский С.А., Куркин Т.С. Оценка влияния наночастиц бора на свойства полимолочной кислоты при их добавлении на этапе синтеза
Чупахина Е.С., Роечко А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Шандрюк Г.А., Кудрявцев Я.В. Синтез новых региорегулярных сополимеров норборнена и 3-замещенных циклооктенов
Чурилина Е.В., Шаталов Г.В. Очистка воды от ионов марганца и железа полимерами на основе N-винилкапролактама
Шибает А.В., Митюк Д.Ю., Муравлев Д.А., Гумилева Л.В., Кабаева Н.М., Буяновская А.Г., Филиппова О.Е. Функциональные гидрогели жесткоцепного полиэлектролита и червеобразных мицелл поверхностно-активного вещества
Шиховцева И.С., Калинина А.А. Синтез метакрилатсодержащих силоксанов в условиях активной среды
Яхина А.Р., Иорданский А.Л., Роговина С.З., Жорина Л.А., Получение нетканых волокнистых материалов на основе полилактида и полигидроксибутирата для абсорбции нефти
Яхонтов Н.Г., Талалаева Е.В., Горбацевич О.Б., Демченко Н.В., Калинина А.А., Казакова В.В., Музафаров А.М. Использование ультразвукового излучения как экологичный подход к гидролитической поликонденсации алкоксисиланов

Доклады заочных участников для публикации в сборнике

Микросимпозиум А. Новые конструкционные полимеры и материалы

Абдрахманова Л.А. , Хузиахметова К.Р., Низамов Р.К., Хозин В.Г. ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И АБС-ПЛАСТИКОВ
Никитин В.С., Амирова Л.М. , Алчин Р.М., Загидуллин А.А., Милюков В.А., Амиров Р.Р. ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИЦИАНАТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ
Андрианова К.А. , Зимин К.С., Гайфутдинов А.М., Амиров Р.Р., Амирова Л.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВ ЭПОКСИ-ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
Большакова А.В. , Сосновский И.В., Баженов С.Л., Ефимов А.В. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛОС СДВИГА В ПОЛИМЕРАХ ПРИ «ХОЛОДНОЙ» ПРОКАТКЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
Ваганов Е.В. , Курочкин С.А. СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ОПЦ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ИЗБЫТКА ЛИНЕЙНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЯДРООБРАЗУЮЩИМ МОНОМЕРАМ
Глазкова М.Е. , Родина Ю.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИСТИРОЛА МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОМ ЦИНКА
Графская К.Н. , Анохин Д.В., Ахьямова А.Ф., Иванов Д.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДЫ В НАНОКАНАЛАХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ КЛИНООБРАЗНЫМИ АМФИФИЛЬНЫМИ МЕЗОГЕНАМИ
Давлетбаева И.М. , Дулмаев С.Э., Клинов А.В., Фазлыев А.Р., Сазонов О.О., Малыгин А.В. ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИОЛОВ
Демина П.А. , Архарова Н.А., Ашарчук И.М., Хайдуков К.В., Каримов Д.Н., Рочева В.В., Нечаев А.В., Григорьев Ю.В., Генералова А.Н., Хайдуков Е.В. ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЛИЖНЕГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛОВ С АНТИСТОКСОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ
Шошева А.Л., Долгова Е.В. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ЦИАНЭФИРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ОТ ИХ СОСТАВА
Евлампиева Н.П. , Бермешев М.В., Bermesheva E.V., Пестрякова М.Е. АДДИТИВНЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕНЫ: ПРОЯВЛЕНИЕ РОТАЦИОННОЙ ЗАТОРМОЖЕННОСТИ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ
Ефимов А.В. , Баженов С.Л., Гроховская Т.Е., Палазник О.М., Недорезова П.М. ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ГРАФЕНОВЫХ НАНОПЛАСТИН
Загоскин Ю.Д. , Кузнецов Н.М., Бакиров А.В., Вдовиченко А.Ю., Истомина А.П., Чвалун С.Н. ПОРИСТЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ ХИТОЗАНА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ
Камалиев И.Ф. , Ткачева Е.Н., Трифонова О.М. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАУЧУКА НА СВОЙСТВА УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА
Карандаева О.Н. , Денькова Е.В., Шевченко А.В. МЕТОДИКА КРАШЕНИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО КРЕЙЗИНГА
Киршанов К.А. , Гервальд А.Ю., Томс Р.В. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОПОЛИЭФИРОВ ДЛЯ FDM 3D ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Ковалева А.Н. , Мощенко С.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК
Бокова Е.С., Коваленко Г.М. , Бокова К.С. НЕТКАНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ
Комендант Р.И. , Перепелицина Е.О., Курочкин С.А. ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОСАДИТЕЛЯ ПРИ "ЖИВОЙ" ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА
Краснопеева Е.Л. , Меленевская Е.Ю., Марфичев А.Ю., Якиманский А.В., Иванова О.С., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. СИНТЕЗ IN SITU ПОЛИИМИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ДИОКСИДОМ ЦЕРИЯ
Лещенко Т.А. , Черноусова Н.В. ВОЗДУХОПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА
Струсовская Н.Л., Матушкина Н.Н. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА
Митюков А.В. , Локонов А.Н., Малкин А.Я., Куличихин В.Г. ПЛАСТИЧНОСТЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
Морозов Е.В. , Бузник В.М. ИССЛЕДОВАНИЕ И НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ
Цобкалло Е.С., Москалюк О.А. ПРОЦЕССЫ ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРО-ПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ
Неёлова О.В. , Кубалова Л.М., Деревщикова А.П., Шутов Д.Г., Панова Т.А. СИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ЛИНЕЙНО-ЛЕСТНИЧНОГО СТРОЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ
Николаева О.И. , Агеева Т.А., Койфман О.И. НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТОВ
Морозов Е.В., Новоскольцева О.А. , Ярославов А.А., Бузник В.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
Олихова Ю.В. , Иванов А.Г., Лобан О.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРНОГО СИЛЕСЕКВИОКСАНА НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ
Родина С.С., Петрова М.В. , Агеева Т.А., Койфман О.И. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРА-(<i>n</i> -МЕТОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЛИГАНДОМ В РАСТВОРЕ
Печникова Н.Л. , Шилов И.В., Агеева Т.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ В СИНТЕЗЕ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ
Похоренко А.С. , Щербакова Г.И., Варфоломеев М.С. КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ
Рабинович А.Л. , Талис А.Л. СИММЕТРИЙНЫЕ ИНВАРИАНТЫ В СТРУКТУРЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ
Рубцова А.А. , Мошкова Ю.П., Марянина Е.В., Сафаров Р.А. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРА ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Семенычева Л.Л., Валетова Н.Б. СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ КОМПЕНСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛБОРАНА
Соколов М.А., Кузнецов Н.М., Белоусов С.И., Чвалун С.Н. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ГАЛЛУАЗИТА В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ РАЗЛИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ
Степанов Г.В., Борин Д.Ю., Крамаренко Е.Ю., Бахтияров А.В., Емельянова А.С., Викуленков А.В., Стороженко П.А. МАГНИТНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ С ВЫСОКИМ ТАНГЕНСОМ ПОТЕРЬ ДЛЯ ДЕМПФИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ
Талис А.Л., Рабинович А.Л. НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИММЕТРИИ В ПОЛИМЕРАХ
Тимаков Е.А., Чиждова Л.А. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ВЫСОКИМИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКРАШЕННЫХ АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Федосов И.А., Стороженко П.А., Лебедев А.В., Иванов А.Г. ПЕРЕРАБОТКА ПОБОЧНОГО МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА В ТРУДНОДОСТУПНЫЕ ОЛИГОСИЛОКСАНЫ
Хайдуков К.В., Демина П.А., Каримов Д.Н., Рочева В.В., Григорьев Ю.В., Генералова А.Н., Хайдуков Е.В. АНТИСТОКСОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ИК-ЛАЗЕРНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР
Харламова К.И., Щербина М.А., Мещанкина М.Ю., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н. МОДЕЛИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Давыдова Е.А., Сульянова Е.А., Синяков С.Д., Валуева М.И., Зеленина И.В., Пономаренко С.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИКРОФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ, ИНДУЦИРУЕМОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, В СИСТЕМЕ «ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ РЕЗОЛЬНЫЕ СМОЛЫ/ЭТИЛЕНЛИКОЛЬ» ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Цегельская А.Ю., Солдатова А.Е., Семенова Г.К., Дутов М.Д., Абрамов И.Г., Кузнецов А.А. СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОМЕРА ТИПА АВ
Шевелева Е.Е., Пименов В.В., Благодатских И.В., Вышиванная О.В., Сахаров А.М. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ГЕЛЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИАНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Микросимпозиум Б. Полимеры для медицины и сельского хозяйства

Chopabayeva N.N., Mukasheva A.G. BASIC CONCEPTS OF LIGNIN AND ITS APPLICATION IN INDUSTRIES
Акамова Е.В., Покатилов Ф.А., Кижняев В.Н. НОВЫЙ ТИП ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
Атаханов А.А., Мамадиёров Б., Эргашев Д., Карева Н.Д., Рашидова С.Ш. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПЕРИОДАТНОМ ОКИСЛЕНИИ
Ашуров Н.Ш., Шахабутдинов С.Ш., Югай С.М., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ТАЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННГА

Богуш В.Г. , Давыдова Л.И., Михайлова М.М., Соловьева Е.В., Сытина Е.В., Сидорук К.В., Пантелеев А.А., Дебабов В.Г. ПРИРОДОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕКОМБИНАНТНЫХ СПИДРОИНОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ
Бутрим С.М. , Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л. ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СШИТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАТИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
Бычковский П.М. , Юркштович Т.Л., Соломевич С.О., Юркштович Н.К., Голуб Н.В. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ХИМИОТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ
Валуева С.В. , Митусова К.А., Вылегжанина М.Э., Иванов И.В. ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ АМФИФИЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЩЕТКИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСИСТЕМ
Вохидова Н.Р. , Ашуров Н.Ш., Зайнитдинова Л.И., Куканова С.И., Рашидова С.Ш. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ МИКРООРГАНИЗМОВ <i>PSEUDOMONAS SP.</i>
Гатауллин А.Р. , Богданова С.А., Шайхутдинова М.Ф., Галяметдинов Ю.Г. ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ
Градов О.В. , Градова М.А., Ольхов А.А., Кочервинский В.В., Козлова Н.В., Шмакова Н.А. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СОПОЛИМЕРЕ ДИФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ ПРИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИИ ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА
Градова М.А. , Градов О.В., Бычкова А.В., Лобанов А.В. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТЕТРАПИРРОЛОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ
Дмитрук Е.И. , Небытов А.Е., Бычковский П.М., Соломевич С.О., Юркштович Т.Л., Голуб Н.В. СОРЕБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ ОКИСЛЕННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ
Захарова В.А. , Василенко И.А., Метелин В.Б., Сажнев Н.А., Кильдеева Н.Р. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОПОЛИМЕРНЫХ ХИТОЗАНОВЫХ ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИВЫХ ЦИТООБЪЕКТОВ
Иванова А.С. , Полоцкий А.А. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗВОРАЧИВАНИЯ АМФИФИЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЩЕТКИ
Истомина А.П. , Богданова О.И., Стрельцов Д.Р., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ХИТИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
Кижняев В.Н. , Покатилов Ф.А., Акамова Е.В. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА CONETWORKS НА ОСНОВЕ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ
Крашенинников С.В. , Городков А.Ю., Шепелев А.Д., Жоржолиани Ш.Т., Мамагулашвили В.Г., Савинов Д.В., Тенчурин Т.Х., Чвалун С.Н. ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТЕЗОВ МАГИСТРАЛЬНЫХ АОРТ
Слепцова О.В., Кущев П.О., Кузнецов В.А. , Мешков М.А. СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА
Курская Е.А. , Кононова Е.Г., Подорожко Е.А., Аскадский А.А. ДИФФУЗИЯ ЧАСТИЦ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРА ИЗ КРИОГЕЛЕЙ ПВС, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ
Кущев П.О. , Кузнецов В.А., Благодатских И.В. ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИАКРИЛАМИДОМ

Лезов А.А., Фетина В.И., Фетин П.А., Мечтаева Е.В., Билибин А.Ю., Цветков Н.В. КОМПЛЕКСЫ ОЛИГОЭТИЛЕНИМИНОВ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
Мечтаева Е.В., Гаврилова Д.А., Зорин И.М., Билибин А.Ю. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИОНОВ И ОЛИГОВАЛЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ
Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОХИТОЗАНА <i>WOMVUX mori</i>
Момзякова К.С., Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р., Яковлев И.Д. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ
Мухамедиев М.Г., Хушвактов С.Ю., Жураев М.М., Кутлимуратов Н.М., Бекчанов Д.Ж. СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) НА АЗОТ И СЕРОСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИАМФОЛИТ
Небытов А.Е., Бычковский П.М., Дмитрук Е.И., Голуб Н.В., Юркштович Т.Л., Соломевич С.О. МОДИФИКАЦИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ВОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3$ И $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{PO}_4$
Новоскольцева О.А., Локова А.Ю., Панова И.Г., Ярославов А.А. Нестехиометричные поликомплексы для создания защитных полимерно-почвенных покрытий
Петракова Н.В., Тетерина А.Ю., Фетисова В.Э., Баринов. С.М., Комлев В.С. СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ
Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. ТОЛЩИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ОБРАБОТАННОГО В ПЛАЗМЕ
Повернов П.А., Шибряева Л.С. РАЗРАБОТКА БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ
Разуваева Е.В., Кадина Ю.А., Пучков А.А., Кулебякина А.И., Стрельцов Д.Р., Седущ Н.Г., Чвалун С.Н. МИЦЕЛЛЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЛАКТИДА И ОКСИДА ЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СРЕДСТВА ДОСТАВКИ ПРОТИВОРАКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ
Сажнев Н.А., Кильдеева Н.Р., Губочкина А.А. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКОН ИЗ ХИТОЗАНА
Самойлова Н.А. МАГНИТНЫЙ КОМПОЗИТ С ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
Семенычева Л.Л., Егорихина М.Н., Кузнецова Ю.Л., Валетова Н.Б. ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕЛКОВ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ ГИДРОЛИЗЕ
Симагин А.С., Каморин Д.М., Казанцев О.А., Садиков А.Ю. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ БЕТУЛИНА С ГИДРОФИЛЬНЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ МЕТАКРИЛАМИДАМИ
Соломевич С.О., Бычковский П.М., Юркштович Т.Л., Юркштович Н.К., Голуб Н.В., Алиновская В.А., Костерова Р.И. ГИДРОГЕЛИ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО ДЕКСТРАНА В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНОГО БИОДЕГРАДИРУЕМОГО НОСИТЕЛЯ ЦИТОСТАТИКОВ
Сорокина А.С., Гумеров Р.А., Потемкин И.И. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ С ЛИПИДНЫМ БИСЛОЕМ
Спиридонов В.В., Мусоев Ш.А. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Тимошен К.А., Акентьев А.А., Носков Б.А. ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕР/ФУЛЛЕРЕН C60 НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ/ГАЗ
Чекунков Е.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Хабибуллина А.В., Милуков В.А. КОМПЛЕКСЫ ПЕКТИНА С ИБУПРОФЕНОМ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТОКСИЧНОСТЬ
Шигабиева Ю.А., Богданова С.А., Князев А.А. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОСМЕТИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОМЕРОВ
Шариков Р.В., Тенчурин Т.Х., Шепелев А.Д., Сытина Е.В., Мамагулашвили В.Г., Крашенинников С.В., Камышинский Р.А., Чвалун С.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА: ИХ СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Шахобутдинов С.Ш., Муслимова М.А., Пирниязов К.К., Ашуров Н.Ш., Югай С.М., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АСКОРБАТ ХИТОЗАНА С ПОМОЩЬЮ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ
Широкова Л.Н., Александрова В.А., Бондаренко Г.Н. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В ТРЕХ ФОРМАХ
Якимов Н.П., Мелик-Нубаров Н.С. ЗОЛОТЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В МИЦЕЛЛАХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ТИРОЗИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА: СИНТЕЗ, КОНТРОЛЬ СВОЙСТВ И КАТАЛИЗ

Микросимпозиум В. Полимеры для энергетики и цифровых технологий

Дикарева Ю.М., Ткаченко С.В., Удовенко В.А., Соловьева И.Н., Ощепков М.С. СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
Забегаетова О.Н., Сапожников Д.А., Байминов Б.А., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Выгодский Я.С. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КВАРЦЕВЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИКАПРОАМИДА
Климова Н.В., Иванов А.Г., Лебедев А.В., Кузнецова М.Г., Шулятьева Т.И. СИНТЕЗ ОЛИГОМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ И $\text{MenPh}_{3-n}\text{SiOMe}$ ($n=0-2$)
Лозинская Е.И., Понкратов Д.О., Шаплов А.С., Афанасьев Е.С., Выгодский Я.С. Li-СОДЕРЖАЩИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БЕЗОПАСНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА
Мухаметказы Н., Гусенов И.Ш., Кудайбергенов С.Е. НОВЫЕ АМФОТЕРНЫЕ ТЕРПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА, АНИОННОГО И КАТИОННОГО МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ
Рыжов В.А., Жиженков В.В., Квачадзе Н.Г. ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ И СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ В ЛИОТРОПНЫХ И ТЕРМОТРОПНЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Микросимпозиум Г. Полимеры и окружающая среда

Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б., Мирошникова А.Д. ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СЕГМЕНТАЛЬНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ХИТОЗАНА
Возняковский А.А., Возняковский А.П. МНОГОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН КАК ПОЛИМЕР
Воробьева Е.В., Попов А.А. ОКСО-БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛАСТИКИ – НОВЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гусаров М.В. , Крылов А.В., Дешева Е.А., Новикова Н.Д., Тверской В.А. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛФЕНОЛА И ВИНИЛБЕНЗИЛОВОГО СПИРТА СО СТИРОЛОМ
Кашина Е.С. , Губочкина Д.В., Занина И.О., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г. СЕДИМЕНТАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИБРИДАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕКТИНА
Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА
Луканина Ю.К. , Попов А.А. ОКСО-БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
Мельников Е.А. , Ковригина Т.В., Чалов Т.К., Ергожин Е.Е. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ СТРОНЦИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАМИНОВ
Папулова Г.Н. , Квасников М.Ю. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛКМ ДЛЯ ШЕЛКОТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ ПОРИСТОГО ФАЯНСА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ РАСКРАСКОЙ КИСТЬЮ
Санникова Н.Ю. , Олейникова Е.А., Животенко Т.С., Суханов П.Т. ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРАСИТЕЛЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ
Ступников А.А. , Бакиров А.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОТИВОИОНА НА ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
Таранкова К.А. , Григорьева А.О., Зайцев С.Д. ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1,1,3,3,3-ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
Турдикулов И.Х. , Саидмухаммедова М., Абдурахманова В., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш. МАЛЕЙНИЗИРОВАННЫЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН КАК КОМПАТИБИЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
Фуразов М.Н. , Панов Ю.Т., Ильин М.И. МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
Чан И Доан Чанг , Зенитова Л.А. ОТЧИСТКА ВОД ОТ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХИТИНА И ППУ
Чурилов Ю.В. , Лазарева Л.И., Новикова Д.Р., Точилкина Е.О., Квасников М.Ю. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА И БЛОКИРУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ИЗОЦИАНАТОВ

Пленарные доклады

УДК 541.6

СТАНОВЛЕНИЕ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ В РОССИИ И РОЛЬ В.А. КАРГИНА

Пахомов П.М.*Тверской государственный университет, г. Тверь, Садовый пер. 35**E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru*

В 2020 г. исполняется 100 лет науке о полимерах. Невозможно перечислить всех ученых, внесших вклад в формирование новой науки, однако основоположником (отцом) науки о полимерах следует считать проф. Фрайбургского университета Г. Штаудингера (Hermann Staudinger) [1]. В 1920 г. именно он первым вводит понятие «макромолекула» и предлагает цепную теорию строения макромолекул для уже известных тогда полимеров. С этого момента ведет отсчет современная наука о полимерах (макромолекулярная химия). В 1953 г. Г. Штаудингеру присуждается Нобелевская премия за существенный вклад в развитие науки о полимерах. Утверждению идей Г. Штаудингера в значительной степени способствовали блестящие экспериментальные работы У.Х. Карозерса (Wallace Hume Carothers) [2], который получил ряд новых полимеров (полиамиды, полиэфиры и др.) и волокон на их основе. Велик вклад в современную науку о полимерах Г. Марка (Herman Francis Mark) [3,4]. Он развил науку о полимерах как отдельную область химических знаний и разработал первую программу обучения науке о полимерах. Его основные научные труды посвящены использованию различных экспериментальных и теоретических методов для исследования строения и свойств полимеров. В докладе также перечислены лауреаты Нобелевской премии, исследования которых связаны с полимерной наукой. Особое внимание уделено вкладу российских ученых в становление науки о полимерах. Выделены две научные школы по полимерам в СССР: ленинградская (С.В. Лебедев, Я.И. Френкель, В.К. Фредерикс, А.П. Александров, С.Н. Журков, П.П. Кобеко, В.Р. Регель, Е.В. Кувшинский, Ю.С. Лазуркин, С.Е. Бреслер и др.) и московская (П.П. Шорыгин, И.П. Лосев, С.С. Медведев, И.Л. Кнунянц, Х.С. Багдасарьян, В.А. Каргин, К.А. Андрианов, С.Р. Рафиков, В.В. Коршак, А.Н. Праведников, А.И. Китайгородский, Г.Л. Слонимский, Г.В. Виноградов, Ал.Ан. Берлин, Б.А. Кренцель и многие другие). Отмечена выдающаяся роль академика В.А. Каргина в становлении полимерной науки и создании научной полимерной школы в СССР.

Ссылки

- [1] Staudinger H. Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen. Berlin: Springer, 1932. – 241 S.
- [2] Carothers W.H. Linear Condensation Polymers. U.S. Patent 2 071 250. filed July 1931, issued February 1937; Carothers W.H. High polymers. N.Y.: Interscience Publ., 1940.
- [3] Meyer K.H. and Mark H. Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig: Hirzel, 1930.
- [4] Mark H. Physical Chemistry of High Polymers. 1938.

УДК 691.175: 628.477.6

ПОЛИМЕРЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Петросян В.С.^{1,2}, Шипелов А.Е.², Шувалова Е.А.²

¹ Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д.1, с.3

² АО «РТ-Инвест», Москва, Малая Якиманка, д.10. E-mail: vpetrosyan@rt-invest.com

В настоящее время в пользовании человека находятся разнообразные синтетические полимерные материалы, из которых производится широкий спектр продуктов потребления. В соответствии с международной системой маркировки, все полимерные изделия маркируются, в зависимости от их химического состава, следующим образом: 1. полиэтилентерефталат (ПЭТ); 2. полиэтилен высокой плотности (ПЭВП); 3. поливинилхлорид (ПВХ); 4. полиэтилен низкой плотности (ПЭНП); 5. полипропилен (ПП); 6. полистирол (ПС); 7. другие полимеры. Среди перечисленных видов, доминирующее место (85%) на мировом рынке занимают полимеры (1-6), тогда как общее производство всех видов полимеров в мире в 2018 году достигло 360 млн т [1] и продолжает расти, что усугубляет глобальную проблему загрязнения окружающей среды полимерными отходами, включая твёрдые коммунальные отходы (ТКО). Так называемые «пластиковые острова» существуют в настоящее время уже во всех пяти основных океанических экосистемах, поскольку полимерные ТКО в подавляющем большинстве не являются биологически разлагаемыми, но способны деградировать до микропластиков [2]. Их накопление в природной среде обуславливает ряд негативных последствий: выброс в атмосферу токсичных и парниковых газов, умерщвление водной биоты, ущерб здоровью людей, блокировку дренажных систем и т.д.

В связи с вышесказанным, в настоящее время в мире активно развиваются методы переработки полимерных ТКО, которые являются как механическими, так и химическими процессами. Основными же проблемами переработки полимерных ТКО во вторичные материальные ресурсы (ВМР) являются: сложность их сортировки, экономическая нерентабельность некоторых методов, а также общая непригодность ряда полимерных отходов для переработки [3]. По этим причинам в мировой практике широко распространён метод удаления полимерных ТКО с помощью их термической переработки в тепловую и электрическую энергию, что, согласно европейской иерархии управления ТКО, является более предпочтительным способом управления отходами, чем их захоронение на свалках [4], которые по своей сути и нашему давнему определению являются химическими бомбами замедленного действия.

Ссылки

- [1] Plastics – the Facts 2019 // PlasticsEurope, 2019.
- [2] Environmental and Health Risks of Microplastic Pollution / Group of Chief Scientific Advisors/ European Commission, 2019.
- [3] Петросян В.С., Шипелов А.Е., Жизненные циклы и этажерки в новой системе управления ТКО в России, Экология и промышленность России, Т.24, №5, С. 58-63.
- [4] Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives.

Микросимпозиум А

Новые

конструкционные

полимеры и

материалы

Приглашённые доклады

УДК 678.664

ПОЛИУРЕТАНЫ – СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ВЗГЛЯД В БУДУЩЕЕ

Бадамшина Э.Р.¹, Тигер Р.П.²

¹ *Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1*

² *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,*

г. Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: badamsh@icp.ac.ru

Большинство применяемых на практике полиуретанов (ПУ) представляют собой мультиблочные блок-сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся сегментов – жестких полиуретановых или полиуретанмочевинных и гибких, как правило, простых или сложных олигоэфирных. Благодаря разнообразию свойств ПУ, отличающихся природой и длиной сегментов, степенью их кристалличности, молекулярной массой, наличием и густотой сетки и ее природой, они широко используются в качестве лакокрасочных и защитных покрытий, адгезивов, герметиков, изоляторов, прокладок, деталей одежды и обуви, имплантантов и пр. Анализ конъюнктуры мирового рынка свидетельствует, что потребление полиуретана будет увеличиваться (в обозримой перспективе до 2022 года) на 4,8% ежегодно и, в конечном итоге, достигнет отметки в \$74 млрд, при этом 9,7 млрд придется на рынок клеев и герметиков на основе полиуретана.

В настоящем докладе будет представлен обзор способов получения и свойств различных видов линейных, сшитых и высокоразветвленных полиуретановых материалов – полиуретановых термоэластопластов, водоразбавляемых полиуретановых связующих, полиуретанов с эффектом памяти формы и др. Не будут обойдены и полиуретановые композиты, в том числе с использованием нанонаполнителей различной природы и морфологии.

Особое внимание будет уделено новому перспективному направлению в области полимерной науки – зеленой химии полиуретанов, поскольку классическая технология производства полиуретанов, разработанная почти 80 лет назад и основанная на реакции изоцианатных групп ди- или полиизоцианатов с гидроксильными группами ди- или полиолов, в экологическом отношении не отвечает современным требованиям. В первую очередь это относится к изоцианатам, которые получают путем реакций первичных аминов с фосгеном (отравляющее вещество), в связи с чем стали развиваться работы по поиску альтернативных путей синтеза как изоцианатов без использования фосгена (phosgene-free isocyanates), так и самих полиуретанов без изоцианатов (isocyanate-free polyurethanes), в том числе из нефтяного сырья.

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 0089-2019-0008, номер госрегистрации АААА-А19-119070790003-7 и № 0082-2019-0003, номер госрегистрации АААА-А20-120021090129-9

УДК 544.015.22

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ: ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, РЕОЛОГИЯ, ПЕРЕРАБОТКА

Куличихин В.Г.

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,

119991 Москва, Ленинский пр. 29

E-mail: klch@ips.ac.ru

Растворы полимеров имеют достаточно широкие области применения: от создания тонких покрытий до формования волокон и пленок. В этой области Российская наука о полимерах имеет многолетние традиции и плеяду выдающихся ученых, работы которых до сих пор не потеряли своей актуальности. В этой связи необходимо упомянуть С.П.Папкова, которому в октябре месяце исполнилось бы 110 лет. Прежде всего, речь идет о детальных исследованиях фазового равновесия в бинарных растворах полимеров и выявлении, кроме традиционных аморфного и кристаллического, жидкокристаллического равновесия, и формирования кристаллосольватов в растворах жесткоцепных полимеров [1]. Эти подходы в последние годы были развиты для растворов многих полимеров. В этих работах едва ли не впервые было показано, что реологические характеристики растворов «чувствуют» переходы из одного фазового состояния в другое и поэтому могут служить своеобразным индикатором происходящих фазовых изменений системы.

Наиболее важным практическим применением растворов полимеров является формование из них волокон и пленок. В общем случае, существует три основных способа формования: сухой, мокрый и сухо-мокрый, сочетающий движение струи раствора полимера в воздухе, как в сухом способе, и в осадителе, как в мокром. Во всех этих способах реализуется то или иное термодинамическое фазовое равновесие, которое описывается либо бинарными, либо тройными фазовыми диаграммами. Однако в сложноподвижном состоянии струи следует еще учитывать и роль механического воздействия, которое может сдвигать линии фазового равновесия, а в предельных случаях даже вызывать фазовые переходы. Это прежде всего относится к т.н. механотропному формованию, т.е. распаду струи раствора на фазы под влиянием деформации растяжения. Экспериментальные результаты получены и рассмотрены для формования волокон из растворов целлюлозы и ПАН, включая получение гибридных волокон из этих полимеров. Полученные в оптимальных условиях технические нити имеют высокие механические характеристики, превышающие свойства волокон, полученных традиционными способами формования. Они могут быть использованы и для шинного корда, и в качестве прекурсоров углеродных волокон. Для доказательства целесообразности последнего применения разработана методика и реализованы режимы предварительной подготовки целлюлозных волокон, включая пропитку солевыми составами, и режимы карбонизации, позволяющие стабильно получать углеродные волокна с прочностью 1.2-1.6 ГПа, применяемые в различных устройствах теплозащиты.

Благодарность

Данная работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-79-30108).

Ссылки

[1] Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров, М.: Химия, 1977

УДК 539.199:541.66:541.68

РАЗРАБОТКА ПОЛИИМИДНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ: ОТ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДО ВНЕДРЕНИЯ

Люлин С.В., Ларин С.В., Назарычев В.М., Диденко А.Л., Светличный В.М., Ваганов Г.В.,
Гофман И.В., Юдин В.Е.

ИВС РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. 31

E-mail: s.v.lyulin@gmail.com

Современное компьютерное моделирование на микросекундном масштабе времен с использованием моделей атомистического разрешения демонстрирует высокую эффективность для виртуального дизайна новых гетероциклических макромолекул, предваряющего химический синтез. Последние теоретические работы в данной области помогли не только объяснить различие физических свойств близких по химической структуре перспективных полиимидов, синтезированных в ИВС РАН, но и синтезировать ряд новых полиимидов с характеристиками, предсказанными на основании результатов проведенного моделирования, такими как: способность к кристаллизации, механические и теплофизические свойства. Компьютерное моделирование помогает определять молекулярные механизмы изменения свойств термопластичных связующих при добавлении наполнителя. Например, в результате упорядочения, вызванного присутствием графена или углеродных нанотрубок, наблюдается повышение средних значений модуля упругости и предела текучести термопластичных полиимидов, в сравнении с соответствующими значениями для ненаполненных аморфных образцов. Обнаружена анизотропия механических свойств ориентированных графеном кристаллизующихся полиимидов: сопротивление образцов растяжению в различных направлениях заметно различается. Показано, что анизотропия механических свойств и степень упорядоченности полимера связаны: растяжение образца наиболее затруднено в направлении, в котором ориентированы сегменты полиимида.

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований показано, что суперконструкционные термопласты являются перспективными материалами для различных отраслей современной промышленности: в ИВС РАН созданы новые полимерные композиционные материалы, необходимые для производства композитного крепежа в судостроении с улучшенными характеристиками. Технология промышленного производства таких изделий в настоящее время разрабатывается в ИВС РАН в интересах предприятий АО «ОСК».

УДК

СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Новокшонова Л.А.

*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова
Российской академии наук, 199991 Москва, ул. Косыгина 4,
E-mail: inov@chph.ras.ru*

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является особой маркой полиэтилена, имеющей молекулярную массу свыше 1 млн.. Сверхвысокая молекулярная масса этого инженерного термопласта определяет комплекс уникальных физико-механических свойств, резко отличающихся от свойств других марок полиэтилена. Благодаря способности сохранять свои свойства в широком интервале температур, СВМПЭ может применяться в экстремальных условиях эксплуатации в различных областях.

Введение неорганических наполнителей позволяет повысить ряд важных эксплуатационных характеристик этого полимера и придать заданные функциональные свойства. Эффективным методом введения микро- и нано-наполнителей в СВМПЭ, который при плавлении не переходит в вязко-текучее состояние, является метод полимеризационного наполнения. Полимеризационная технология позволяет получать КМ на основе СВМПЭ как с низким, так и со сверхвысоким содержанием наполнителей и их равномерным распределением в полимерной матрице.

На основании результатов, полученных в последние годы в ИХФ РАН, рассмотрено влияние типа наполнителя на структуру и комплекс свойств композиционных материалов на основе СВМПЭ с содержанием наполнителей вплоть до 80 об.%. Именно сочетание матрицы из СВМПЭ и полимеризационной технологии введения наполнителей позволило разработать серию новых конструкционных и функциональных КМ с заданными свойствами.

Рассмотрены возможности направленной модификации технологических свойств СВМПЭ введением в него модифицирующих полимерных добавок путем синтеза реакторных полимер-полимерных смесей в двух-стадийных полимеризационных процессах.

Рассмотрена задача синтеза порошков полимерных композитов методом полимеризационного наполнения с характеристиками, соответствующими требованиям технологии 3D печати методом SLS.

Благодарность

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания № 0082-2019-0004.

УДК

НОВЫЕ ТИПЫ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРУПНОТОННАЖНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Озерин А.Н.

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии
Наук, 117393, Москва, ул. Профсоюзная 70,
E-mail: ozerin@ispm.ru*

Несмотря на кризисные явления в мировой экономике, производство полимерных материалов (ПМ) развивается ускоренными темпами с достижением к настоящему времени годового объема производства более 300 млн. т. При этом основными валообразующими продуктами в обозримом будущем будут не впервые синтезируемые, а хорошо освоенные в производстве многотоннажные полимеры и разнообразные полимерные композиционные материалы (ПКМ) на их основе, марочный ассортимент которых и годовые объемы мирового производства (более 12 млн. т) также огромны.

Целью данной работы является анализ ряда новых возможностей в области разработки и создания перспективного класса материалов - модифицированных систем и ПКМ на основе крупнотоннажных полимеров.

Аналитический материал иллюстрируется результатами исследований новых типов ПМ и ПКМ на основе традиционных матричных крупнотоннажных полимеров - полиэтилена, полипропилена и поливинилового спирта, которые были получены в научном коллективе автора в последнее время.

Проанализированы возможности безрастворного метода получения высокопрочных высококомодульных ориентированных материалов на основе сврехвысокомолекулярного полиэтилена с использованием реакторного порошка со специальной морфологией частиц, получения среднепрочных углеродных волокон, а также высокопрочных волокон и композитов из поливинилового спирта, в том числе - модифицированного наноалмазной шихтой детонационного синтеза, специальные способы и приемы получения упрочненных высоконаполненных композитов на основе полиэтилена и полипропилена для строительной индустрии.

Обсуждаются результаты исследования структуры и свойств ПКМ с сегрегированной структурой, процессов самоорганизации в гибридных полимер-наноуглеродных системах, обусловленных эффектами миграции наполнителя на межфазный интерфейс.

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-19112.

УДК 541.64

НОВАЯ СТРАТЕГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПАН-ПРЕКУРСОРА: СИНТЕЗ, ФОРМОВАНИЕ, СВОЙСТВА

Черникова Е.В.^{1,2}, Скворцов И.Ю.², Прокопов Н.И.³

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.3*

² *ИНХС РАН им. А.Д. Топчиева, г. Москва, 119991, Ленинский пр., д. 29*

³ *РТУ – МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119571, пр. Вернадского, 86*
E-mail: chernikova_elena@mail.ru

В последние десятилетия значительно возрос интерес к армированным композиционным материалам разного назначения на основе углеродных волокон (УВ). Требования к механическим характеристикам УВ определяются областью их использования, однако даже наибольшие значения прочностных характеристик УВ из достигнутых в настоящее время оказываются заметно ниже предсказанных теоретических значений. Это мотивирует многие научные группы к разработке новых способов получения как прекурсоров, так и конечных углеродных волокон. Среди известных прекурсоров наибольшее практическое значение имеют полимеры на основе акрилонитрила (АН). В данной работе на примере бинарных и тройных сополимеров акрилонитрила с итаконовой и акриловой кислотой, акриламидом и алкилакрилатами с разной длиной алкильного заместителя обсуждаются возможности управления свойствами ПАН-прекурсора путем регулирования молекулярной структуры цепи и молекулярной массы сополимеров. Управление молекулярной структурой достигается использованием радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи и регулированием скорости введения мономеров в сополимеризацию. Разработаны методы синтеза, позволяющие получать сополимеры АН с M_n в интервале $(20-100) \times 10^3$ и $M_w/M_n < 1.5$ в диапазоне температур 20 – 80°C. Показано, что их поведение в растворе и блоке, а также параметры термоокислительной стабилизации зависят не только от среднего состава сополимеров, но и от распределения сомономеров(-ов) в макромолекулах. Полученные бинарные и тройные сополимеры можно использовать для традиционного “мокрого” формования и механотропного формования. В последнем случае ПАН-прекурсоры характеризуются пределом прочности 500–700 МПа, модулем упругости 4.4–6.4 ГПа и разрывным удлинением ~ 20%.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-17004).

Устные доклады

УДК 544.169

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ КРЕЙЗИНГ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ДВУХФАЗНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ

Аржакова О.В., Долгова А.А., Волынский А.Л.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

E-mail: arzhakova8888@gmail.com

Крейзинг полимеров открывает широкие возможности получения различного рода мезопористых и нанокмпозиционных полимерных материалов на основе промышленных частично кристаллических и стеклообразных аморфных полимеров в виде пленок, волокон, нитей и пр. при деформировании полимеров в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС). В настоящее время серьезным препятствием для практической реализации крейзинга полимеров является использование в качестве ФАЖС токсичных, пожароопасных и дорогостоящих органических растворителей. В качестве альтернативы традиционным ФАЖС предложено использовать двухфазные эмульсии типа масло-в-воде (МВ) на основе термодинамически несовместимых компонентов с высоким содержанием воды (>90 об. %). Формирование МВ эмульсий обеспечивается методом дробления капель до микронного размера (2-10 микрон). Проведена оценка размеров дисперсной неполярной фазы (масла) в дисперсионной среде (воде) и изучена стабильность приготовленных МВ эмульсий. В широком диапазоне степеней вытяжки исследован процесс деформирования полимеров в присутствии различных МВ эмульсий с высоким содержанием воды (более 90%) на примере широкого круга высших алифатических спиртов и предельных углеводородов. Показано, что деформирование частично кристаллических полимеров (ПЭВП, ПП, ПТФЭ, СВМПЭ) протекает по механизму межкристаллитного крейзинга за счет кавитации и фибриллизации в межкристаллитной аморфной фазе полимеров. В случае стеклообразных аморфных полимеров (ПЭТФ) деформирование протекает по механизму классического крейзинга с формированием дискретных крейзов с их уникальной фибриллярно-пористой структурой. Современными физико-химическими методами экспериментально доказано, что эффективность такого рода альтернативных ФАЖС для реализации крейзинга и формирования высокопористой структуры полимеров полностью аналогична действию органических ФАЖС. Исследовано влияние природы активного компонента и общего состава двухфазных жидких МВ эмульсий на процесс деформирования полимеров по механизму крейзинга. Изучен характер взаимодействия полимера с компонентами двухфазной МВ эмульсии. Предложен оригинальный механизм крейзинга полимеров в присутствии МВ эмульсий с высоким содержанием воды. Проведена оценка минимального содержания активного компонента в составе МВ эмульсий. Обоснована эффективность введения различного рода добавок (красители, масла, антипирены и пр.) в полимеры при деформировании в присутствии МВ эмульсий для создания эффективных функциональных гибридных нанокмпозиционных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-13-00178)

УДК 541.64:547.458.81

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИЭТИЛЕНА: ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА

Ашуров Н.Р., Хакбердиев Э.О., Садыков Ш.Г.

Институт химии и физики полимеров АН РУз. 100128, г.Ташкент, ул.Кадыри 7^б.

Создание новых конструкционных материалов путем смешения различных полимеров в вязкотекучем состоянии, контролируя формирование морфологии смеси, позволяет достичь желаемые упруго – прочностные характеристики конечного материала. При этом ключевая роль отводится выбору типа компатибилизатора [1] и условий смешения полимерных пар. Использование таких подходов существенно расширяет сферы применения крупнотоннажных полимеров, как поливинилхлорид, полиолефины и др.

Полиэтилен (ПЭ) и поливинилхлорид (ПВХ), благодаря широкому спектру эксплуатационных характеристик находят разнообразное применение практически во всех отраслях промышленности. Низкая термическая стабильность ПВХ [2], при удовлетворительных и варьируемых (пластификация) упруго – прочностных характеристиках и напротив малые величины модуля упругости ПЭ при высоких деформационных показателях и стойкости к агрессивным средам ограничивают области их применения.

В настоящей работе рассмотрены системы ПВХ/Линейный сополимер полиэтилена с бутеном – 1. Исследования процессов деформации и термического поведения смесей позволили сформулировать следующие выводы.

Составам с ПВХ – матрицей во всем диапазоне содержания ПЭ в качестве дисперсной фазы, благодаря усилению межфазной адгезии посредством введения ХПЭ, присущи высокие величины модуля упругости смесей. Положительное отклонение модуля упругости при малых содержаниях ПЭ (5-20 мас.%) от аддитивной кривой связан с оптимальной компатибилизацией смеси и, по-видимому, частичным захватом пластификатора ПВХ (ДОФ) макрорадикалами ПЭ.

Для составов с полиэтиленовой матрицей выявлена особая роль компатибилизаторов, вводимых извне и формирующегося привитого сополимера ПВХ с ПЭ в процессе дегидрохлорирования ПВХ и введенного хлорированного полиэтилена, способствующих усилению межфазной адгезии. Введение извне двух типов компатибилизаторов приводит к дополнительному усилению межфазной адгезии. Благодаря оптимальной локализации на границе раздела фаз наилучший эффект компатибилизации проявляет привитой сополимер ПЭ/ПВХ.

Ссылки

- [1] Z. Fang, G.Ma, Ch. Liu, Ch. Xu, Journal of Applied Polymer Science., 91, 772 (2004).
- [2] Hjertberg, T. & Sorvik, E. M., In *Degradation and Stabilization of PVC*, ed. E. D. Owen. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London, 1984.

УДК 541.49:541.64:541.572.54

НАНОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ

Джардималиева Г.И.^{1,2}, Голубева Н.Д.¹, Bal C. Yadav³, Кыдралиева К.А.², Уфлянд И.Е.⁴

¹ ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН, пр-т академ. Семенова 1, 142432,
г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация

²Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), г. Москва,
Волоколамское ш., д. 4

³Nanomaterials and Sensors Research Laboratory, Department of Physics, Babasaheb Bhimrao Ambedkar
University, Raebareli Road, Lucknow-226025, India

E-mail: dzhardim@icp.ac.ru

За последние два десятилетия область материалов с «замозалечивающимися» свойствами и с памятью формы является одним из перспективных направлений современного материаловедения. Такие материалы имеют широкий диапазон потенциальных применений в биомедицине, тканевой инженерии, для разработки высокодеформативных материалов, обладающих функциями «самозалечивания» и способных адаптироваться к внешним воздействиям, в том числе изменять размеры, форму и свойства [1]. Металлосодержащие полимеры, благодаря их составу и свойствам и уникальной архитектуре представляют значительный интерес для создания самовосстанавливающихся материалов [2] и интегрированию их в наногибридные структуры и устройства. Важную роль в основе их самовосстанавливающегося поведения играют металл-лигандные взаимодействия, их обратимый и динамический характер; способность формировать супрамолекулярные металл-лиганд связи присуща многим типам металлополимерных систем. В настоящей работе рассмотрены основные подходы к получению металлосодержащих (со)полимеров на основе непердельных комплексов переходных металлов с (мет)акрилатными, винил- и терпиридиновыми лигандами, охарактеризованы их состав, строение и свойства, изучены кинетические закономерности полимеризационных превращений синтезированных металлосодержащих мономерных комплексов.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ДНТ в рамках научного проекта № 19-53-45025.

Ссылки

[1] Dzhardimalieva, Gulzhian I. Self-healing and shape memory metallopolymers: state-of-the-art and future perspectives / Gulzhian I. Dzhardimalieva, Bal C. Yadav, Shakti Singh, Igor E. Uflyand // Dalton Trans., 2020, DOI: 10.1039/C9DT04360H.

[2] Dzhardimalieva Gulzhian I., Uflyand Igor E. Chemistry of Polymeric Metal Chelates.–Heidelberg, Cham: Springer, 2018. –1020 p.

УДК 621.762: 621.74.02

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ и 3D ПЕЧАТЬ АНИЗОТРОПНО-АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ФИДСТОКОВ

Котомин С.В.,^{1,2} Коротченко А.Ю.², Куличихин В.Г.¹, Обидин И.М.¹, Тверской М.В.², Хилков Д.Е.².

¹ ИИХС РАН г.Москва, Ленинский пр-т, 29

² МГТУ им. Баумана г.Москва, 2-я Бауманская, д.5

E-mail: svk@ips.ac.ru

Перспективным направлением в развитии аддитивных технологий и полимерных композитов является 3D печать с использованием непрерывных армирующих нитей, прежде всего углеродных. Разработанный в России фирмой Анизопринт 3D принтер Composer позволяет формировать высокопрочные армированные изделия при заданном распределении армирующих волокон по объему, обеспечивая градиентное распределение механических свойств. Кроме того, нами успешно осуществлена печать изделий с градиентно-механическими свойствами на традиционных 3D принтерах с FDM (послойной) технологией печати за счет программируемого чередования армирующих слоев, сформированных из прутков (филаментов) с различным содержанием дискретных углеродных волокон. При армировании непрерывными углеродными нитями используются препреги, содержащие термореактивные связующие, и для таких двухматричных композитов важным аспектом является адгезия армирующего композитного прутка к основной термопластичной матрице. Нами разработан метод определения адгезии армирующих нитей и жгутов как к термореактивным, так и к термопластичным связующим.

Быстрый прогресс в области PIM технологии обусловлен возможностью получения прочных и высокоточных изделий сложной формы из металлов и керамики из высоконаполненных полимерных композиций, называемых фидстоками. Технология состоит из сочетания литья под давлением, дебиндинга (удаление полимерного связующего), и порошковой металлургии (формирование монолитного металлического или керамического изделия спеканием). Термопластичные фидстоки могут использоваться и для 3D печати на существующих принтерах FDM типа. Нами показано, что реологические характеристики расплава большинства фидстоков позволяют их использовать для 3D печати, но для большинства типов современных FDM принтеров необходимо повысить эластичность прутков, для чего в их состав дополнительно вводится полиоксиметилен (ПОМ, полиацеталь) и полиэтилен низкой плотности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №17-79-30108)

УДК 541(128+64):542.953.2:539.199

ОДНОСТАДИЙНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ЛИГОИМИДОВ ПО СХЕМЕ (B_n+AB)

Кузнецов А. А., Цегельская А. Ю., Солдатова А. Е., Каминский В. А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

Ярославский технический университет 150023 Ярославль, Московский пр., 88, Россия

e-mail: kuznetsov@ispv.ru

Как известно, для синтеза звездообразных макромолекул в основном применяются реакции цепной контролируемой полимеризации и полимеризации с раскрытием цикла в вариантах «рост от ядра» или путем «присоединения к ядру готовых цепей с реакционной группой». В работах Т. Yokozawa [1], показано, что для получения полимерных звезд могут использоваться и ступенчатые процессы, в частности, протекающие по механизму т.н. «цепной поликонденсации» (“chain growth polycondensation”) в рамках схемы $B(B_n)+A'B'$. Такой механизм реализуется при конденсации малоактивного ароматического гетеромономера $A'B'$, не способного к автополиконденсации, с активным мультифункциональным (B_n) «инициатором». В ходе конденсации мономера $A'B'$ с группой B «инициатора» концевая группа B' присоединившегося звена активируется благодаря мезомерному эффекту; это вызывает контролируемый рост луча. Нами сначала экспериментально [2,3], а потом и с использованием математического моделирования, продемонстрировано, что при определенных условиях эффект получения звезд с узким ММР может быть реализован даже в случае, когда реакционная способность групп B' и B в молекулах «инициатора» и мономера $A'B'$ одинакова. Продуктами реакции являются узкодисперсные звездообразные олигоимиды с лучами контролируемой длины с концевыми реакционными группами, а также небольшое количество макроциклов. В зависимости от условий образование лучей может осуществляться как по механизму «рост от ядра», так и путем присоединения линейных цепей.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Ссылки

- [1] Sugi R., Chain-Growth Condensation Polymerization for Controlled Synthesis of Polymers Sugi R., Hitaka Y., Yokoyama A., Yokozawa T.// *Macromolecules* – 2005. Vol. 38.– P. 5526–5531.
- [2] Kuznetsov A. A.Synthesis of Reactive Three-Arm Star-Shaped Oligoimides with Narrow Molecular Weight Distribution // Kuznetsov A. A.,*et al.* *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2018. Vol. 56, № 17. – P. 2004–2009.
- [3] Цегельская А.Ю. Одностадийный высокотемпературный каталитический синтез звездообразных олигоимидов по схеме (B_4+AB) Цегельская А.Ю.,Солдатова А.Е., Семенова Г.К., Дутов М.Д., Абрамов И.Г., Кузнецов А.А// *Высокомолек. соедин.*, Б. –2019. –Т. 61.- №1.– С.116-122.

УДК 544.773.42

НАНОАЛМАЗЫ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Кузнецов Н.М.,¹ Белоусов С.И.,¹ Бакиров А.В.^{1,2}, Вдовиченко А.В.^{1,2}, Шевченко В.Г.², Чвалун С.Н.^{1,2}, Юдина Е.Б.³, Вуль А.Я.³

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1

² ИСПМ им. Н.С. Ениклопова РАН, Москва, 117393, Профсоюзная ул., д. 70

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., 26

E-mail: kuz993@yandex.ru

Наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) – современный углеродный материал, который находит широкое применение в биомедицине, покрытиях, композитах, мембранах и др. за счет уникальной комбинации физико-химических свойств [1,2]. В частности, ДНА обладают высокой твердостью, теплопроводностью, химической стабильностью, низкой токсичностью, биосовместимостью и др. В зависимости от метода очистки и модификации возможно получение частиц с различным химическим составом поверхностных групп. Среди множества потенциальных применений ДНА одно из недавно продемонстрированных – в качестве наполнителя для «умных» материалов, в частности электрореологических жидкостей [3]. Электрореологические жидкости представляют собой дисперсные системы, обычно состоящие из жидкой диэлектрической среды, часто силиконового масла, и легко поляризуемых или полупроводниковых частиц наполнителя. Такие системы обратимо меняют свое реологическое поведение в электрическом поле, что проявляется в росте упругой составляющей и появлении предела текучести за счет поляризации частиц дисперсной фазы и образования колончатой структуры. Однако некоторые вопросы о природе эффекта, реакции суспензий на электрическое поле в зависимости от химической природы поверхностных групп, и о влиянии размера частиц ДНА, их электрофизических характеристик и структурной организации на электрореологическое поведение суспензий выходили за рамки раннего исследования. В работе изучены электрореологические жидкости с низкой концентрацией дисперсной фазы на основе полидиметилсилоксана, наполненные частицами ДНА с различным составом поверхностных групп. Показана взаимосвязь реологического поведения, структурной организации и электрофизических характеристик суспензий, обсуждается перспективность применения ДНА в качестве наполнителя для электрореологических жидкостей.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] Detonation Nanodiamonds – Science and Applications, A. Vul, O. Shenderova (Eds.), Pan Stanford, Singapore, 2014.
- [2] Shvidchenko, A.V. Colloids of detonation nanodiamond particles for advanced applications / A.V. Shvidchenko, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul', N.M. Kuznetsov, D.Yu. Stolyarova, S.I. Belousov, S.N. Chvalun // Adv Colloid Interface Sci. – 2019. Vol. 268. – P. 64–81.
- [3] A. Pereira, C. McIntyre // Appl. Rheol. – 2014. Vol. 24. – P. 63471.

УДК 541(64+182):684.82

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИВИТЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Навроцкий А.В., Брюзгин Е.В., Климов В.В., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д.28

e-mail: navrotskiy@vstu.ru

Прививка полимеров на поверхности субстратов различной природы является актуальным направлением развития материаловедения, так как совокупность характеристик субстрата и модификатора позволяет получать принципиально новые по своим свойствам материалы. Привитые полимеры, закрепленные на поверхности с многоуровневой шероховатостью, позволяют достигнуть предельных состояний несмачивания или смачивания водой – супергидрофобных или супергидрофильных свойств соответственно.

Формирование супергидрофобных и супергидрофильных покрытий осуществляли на поверхности металлов (алюминий А5, марки сталей Ст3 и 304), текстурированных путем кратковременного травления в растворах неорганических кислот. Для гидрофобизации поверхности использовались сополимеры глицидилметакрилата и метакрилатов с длинными алкильными ($-C_6H_{13}$ – $-C_{18}H_{37}$) или короткими фторалкильными ($-CH_2-CF_3$; $-CH(CF_3)_2$; $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$) радикалами, что позволило достичь начальных углов смачивания водой до 170° и углов скатывания $2-4^\circ$. Покрытия на основе предложенных модификаторов сохраняют супергидрофобные свойства при длительных контактах с водными средами различной кислотности и водно-солевыми растворами в условиях насыщенного пара.

Получение супергидрофильных покрытий на поверхности металлов достигается путем прививки полиэлектролитов на основе метакриловых мономеров. Полиэлектролитные покрытия демонстрируют полную смачиваемость водой с контактными углами, близкими к 0° , а также стабильные олеофобность и аэрофобность в водной среде с контактными углами более 170° в течение длительных времен контакта.

При изучении поперечного слома образцов металлов методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа установлено, что глубина текстурирования составляет 25-40 мкм, а элементы, входящие в состав полимерных модификаторов, регистрируются по всей глубине образуемой текстуры.

Полимерные покрытия на основе сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов на поверхности металлов обладают устойчивостью к циклическим изменениям температуры с переходом через $0^\circ C$ в модельных климатических условиях, сохраняя супергидрофобные свойства более 500 циклов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-73-10147.

УДК 532.135

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ГИДРОДИНАМИКА ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД В МИКРОКАНАЛАХ

Патлажан С.А.^{1,2}, Вагнер С.А.², Кравченко И.В.², Роцин Д.Е.^{1,2,3}

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина д. 4*

² *Институт проблем химической физики Российской Академии наук, 142432, Черноголовка, Московская область, проспект академика Семенова 1*

³ *Московский физико-технический институт, 141701, Долгопрудный, Московская область, Институтский переулок д. 9*

E-mail: sapat@yandex.ru

Рассматриваются особенности течения и смешивания гомогенных и дисперсных полимерных сред в микроканалах. Эти задачи продиктованы необходимостью понимания механизмов интенсификации физическо-химических процессов, протекающих в микрообъемах, течение в которых, как правило, ламинарно, а смешение термодинамически совместимых жидкостей ограничено взаимной диффузией. В докладе будут освещены следующие вопросы: 1) каким образом понизить высокое гидродинамическое сопротивление микроканалов, 2) как повысить эффективность смешивания низкомолекулярных и неньютоновских полимерных сред в микроканалах с супергидрофобным покрытием и 3) как процессы смешивания жидкостей в объеме микрокапель зависят от реологических свойств дисперсионной среды при совместном течении в микроканалах разной формы.

Методами численного моделирования показано, что псевдопластичные растворы полимеров могут на порядок увеличить эффективную длину скольжения по сравнению с ньютоновскими жидкостями и, как следствие, значительно уменьшить гидродинамическое сопротивление микроканалов с анизотропным супергидрофобным покрытием. Данный эффект, однако, приводит к заметному снижению интенсивности смешения полимерных сред: периоды геликоидальных линий тока псевдопластичных сред, формирующихся в микроканалах за счет наклонной ориентации супергидрофобных текстур, существенно больше, чем у низкомолекулярных жидкостей. В докладе приводятся результаты экспериментальных исследований и численного моделирования процессов смешивания жидкостей в микрокаплях при совместном течении с ньютоновскими и неньютоновскими средами в прямолинейных микроканалах и в каналах с резким сужением и расширением. Установлено, что использование растворов полимеров в качестве дисперсионной среды приводит к снижению эффективности смешения жидкостей в микрокаплях. Рассмотрено влияние на эти процессы относительного размера капель, скорости течения и реологических свойств среды.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-53-15013 и 18-29-17072 и госпрограмм № 0082-2014-0013 и 0089-2019-0001. Численные расчеты выполнены на вычислительных ресурсах Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской Академии наук.

УДК 677.494.745.32

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПАН ВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ФОРМОВАНИЯ

Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Кузин М.С., Куличихин В.Г.

ИНХС РАН, Москва, ул. Ленинский проспект, д. 29

E-mail: amber5@yandex.ru

В работе представлены данные по сравнению структуры, морфологии и механических свойств волокон из растворов полиакрилонитрила (ПАН), полученных методами мокрого, сухо-мокрого и механотропного формования.

Методами капиллярной и ротационной реометрии исследовано реологическое поведение прядильных растворов на основе промышленного тройного сополимера ПАН Good Fellow (Великобритания). Для сравнительного анализа были выбраны две серии прядильных растворов: с одинаковой концентрацией и с оптимальной концентрацией для каждого из способов формования, выбранной на основании ряда предварительных экспериментов [1, 2]. Для мокрого и сухо-мокрого формования исследован процесс осаждения капли раствора, играющей роль поперечного сечения модельного волокна, при контакте с различными коагуляционными составами и выбран ряд осадителей, позволяющих получать гель-волокно однородной морфологии, способных вытягиваться без разрушения при высоких значениях фильерной и пластификационной вытяжек.

В результате, получены две серии волокон. Первая серия (сравнительная) была получена из растворов с одинаковыми концентрацией ПАН, скоростями истечения и кратностями фильерной и ориентационной вытяжек. Показано, что кратность вытяжки лимитирована мокрым способом формования, а волокна, полученные механотропным способом формования, характеризуются большими относительными деформациями при разрыве. Из второй серии прядильных растворов были сформованы волокна в режимах, реализующих максимальные кратности вытяжки наилучшие для каждого метода формования. Для полученных волокон определены структура, морфология поверхности и сколов и механические свойства, что позволило сопоставить преимущества и недостатки каждого из методов. По величинам прочности и модуля упругости, лучшим является механотропный способ формования, для которого соответствующие величины прочности, модуля упругости достигают 700 МПа и 10 ГПа, при относительном удлинении 20%.

Благодарность

Работа выполнена за счет гранта РНФ №17-79-30108

Ссылки

- [1] Kulichikhin V.G. et al. A novel technique for fiber formation: Mechanotropic spinning—Principle and realization. / Polymers. – 2018. Vol. 10, №8. – P. 856-868.
- [2] Kulichikhin V.G. et al. From Polyacrylonitrile, its Solutions, and Filaments to Carbon Fibers II. Spinning PAN-Precursors and their Thermal Treatment //Adv. Polym. Tech. – 2018. Vol. 37 №4. P.1099-1113.

УДК 532.732.2: 539.25:66.096.2

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПТФЭ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Хатипов С.А.^{1,2}, Садовская Н.В.³, Кондратенко М.С.⁴, Галлямов М.О.⁴, Хохлов А.Р.⁵
Бузник В.М.⁶

¹ООО «НПП «Арфлон», г. Москва, 1-ый Вешняковский проезд, д. 2

²Вятский государственный университет, г. Киров, ул. Московская, д. 36

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

⁴Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы, 1с2

⁵ИНЭОС РАН, г. Москва, ул. Вавилова, 28

⁶Всероссийский институт авиационных материалов, г. Москва, ул. Радио, 17

E-mail: sakh@mail.ru

Многотоннажное производство и применение ПТФЭ в течение 70 лет сопровождалось накоплением производственных отходов в объеме десятков тысяч тонн, ввиду отсутствия приемлемой технологии их переработки. ПТФЭ не растворим в обычных растворителях и не поддается переработке в расплаве ввиду слишком высокой вязкости. Исследования растворимости ПТФЭ в сверхкритических средах и высококипящих перфторалканах пока также не привели к созданию приемлемой технологии вторичной переработки, ввиду значительной кинетической заторможенности процесса растворения/диспергирования, особенно для высокомолекулярного ПТФЭ ($M_n > 10^5$).

В настоящей работе впервые исследовано влияние предварительного гамма-облучения на поведение ПТФЭ в $scCO_2$ выше точки плавления кристаллитов. Давление среды варьировали в интервале 50-100 МПа, времена выдержки образцов – от 24 до 48 часов. Воздействию $scCO_2$ в тех же условиях подвергали исходный ПТФЭ и сополимеры тетрафторфторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом (ГФП) и перфторпропиловым эфиром (ПФПЭ). Микроструктуру образцов и характеристики фазовых переходов исследовали методами растровой электронной микроскопии высокого разрешения и ДСК. Облучение образцов проводили гамма-квантами ^{60}Co (1.25 МэВ) в интервале поглощенных доз 50-100 кГр. Получены результаты по изменению плотности, пористости, кристалличности и надмолекулярной структуры (НМС) исследуемых фторполимеров после обработки в $scCO_2$. Показано, что предварительно облученный ПТФЭ и сополимеры ТФЭ с ГФП и ПФПЭ практически полностью диспергируются в частицы порошка размером < 100 нм при заданных условиях обработки. Проведен анализ структуры и морфологии частиц, выпадающих в осадок, в зависимости от режимов охлаждения и сброса давления в реакционной камере.

Инициирование процессов изменения НМС и диспергирования облученного ПТФЭ в $scCO_2$ открывает перспективы разработки технологий получения наноразмерных порошков для нанесения покрытий и создания композитов, получения высокопористых материалов и утилизации производственных отходов.

УДК

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ И КОМПОЗИТЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Слонов И.В., Мусов И.В.

*Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, 360004, Нальчик, Чернышевского 173,
e-mail: new_kompozit@mail.ru*

В докладе рассматриваются результаты разработки методик получения, исследования структуры и свойств полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов и композиционных материалов на основе полиэфирэфиркетона, полифениленсульфона, полиэфиримида, полифениленсульфида для 3D печати. Приведены примеры новых высокотемпературных пластификаторов и аппретов для создания композиционных материалов. Особое внимание будет уделено технологическим режимам 3D печати высокотемпературных термопластов и композитов нового поколения.

Оптимизация условий поликонденсации суперконструкционных полимеров, методов их модификации, технологии печати позволила получить напечатанные изделия с физико-механическими характеристиками, не уступающими, а по некоторым показателям превышающими литьевые.

Разработанные суперконструкционные полимеры и специальные композиты обладают высокой термостойкостью (выше 450 °C), огнестойкостью (кислородный индекс более 45 %), радиационной стойкостью, диэлектрическими свойствами и открывают перспективы для импортозамещения высокопрочных полимерных композиционных материалов и ускорения внедрения передовых аддитивных технологий в стратегически важные направления российской промышленности.

УДК 41.(64+515):539.199

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СМЕШАННОЙ ЛИНЕЙНО- ЩЕТОЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

Якиманский А.В.¹, Мелешко Т.К.¹, Иванов И.В.¹, Кашина А.В.¹, Богорад Н.Н.¹

¹ *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31*

E-mail: yakimansky@yahoo.com

Впервые с помощью реакций контролируемой радикальной полимеризации и полимеризации с раскрытием цикла выполнен синтез пентаблок-сополимеров ПММА-блок-ПКЛ-блок-(ПИ-прив-ПММА)-блок-ПКЛ-блок-ПММА с центральным блоком, представляющим собой молекулярную щетку с основной полиимидной (ПИ) цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата (ПММА), и периферийными блоками, представляющими собой блок-сополимеры поликапролактона (ПКЛ) и ПММА.

Также впервые выполнен синтез триблок-сополимеров центральным «щеточным» блоком и периферийными гомополимерными линейными блоками с помощью реакций контролируемой радикальной полимеризации и клик-химии. Для этого сначала отдельно синтезировали мультицентровый полиимидный макроинициатор с иницирующими ATRP α-бромэфирными группами в каждом звене ПИ и алкинильными группами, способными участвовать в «клик»-реакции с азидными группами, в концевых звеньях, а также линейный ПММА с концевыми азидными группами, способными участвовать в «клик»-реакции с алкинильными группами.

Структура полимеров на всех стадиях синтеза подтверждена методами ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики полученных мультиблок-сополимеров, определенные методом мультидетекторной эксклюзионной жидкостной хроматографии, согласуются с абсолютными молекулярными массами, полученными методом седиментационно-диффузионного анализа.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. контракт 14.W03.31.0022).

Стендовые доклады

УДК 535

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ПВДФ

Абдразакова Л.Р., Камалова Д.И.

Казанский федеральный университет

ул. Кремлевская 18, Казань 420008

E-mail: leysan342@gmail.com

В последнее время мембранные методы разделения интенсивно развиваются и реализуются в самых различных сферах деятельности человека. Весьма перспективно применение смесей полимеров для изготовления мембран, поскольку при использовании двухкомпонентной системы можно регулировать микро- и наноструктуру, пористость, морфологию, кристалличность и другие характеристики полимерного материала [1].

Данная работа посвящена исследованию поливинилиденфторида (ПВДФ) и бинарных смесей на его основе. ПВДФ представляет интерес, поскольку он является термопластичным фторированным полимером и характеризуется высокой химической стойкостью в широком диапазоне температур. В сравнении с другими фторопластами он имеет ряд преимуществ, таких как высокие механические характеристики, низкий удельный вес и широкое технологическое применение [2].

С помощью метода конформационно-неоднородных зондов [3] исследовалось влияние различных концентраций ПВДФ и поливинилбутираля (ПВБ) на внутреннюю структуру полученной бинарной полимерной смеси. Образцы чистого полимера ПВДФ и смеси ПВДФ/ПВБ различных составов получали путем растворения в диметилацетамиде с концентрацией полимера 23%. В качестве зондов использовались этанозамещенные соединения, которые находятся в двух конформациях (транс и гош), с различными объемами вращающегося фрагмента.

Для индивидуального полимера ПВДФ и бинарной смеси были получены температуры вторичных релаксационных переходов.

Ссылки

[1] Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси // М.: Мир – 1981. – Т.1. – 550 с.

[2] Yan, L. Development of new polymer membrane – PVB/PVDF blended membrane / L. Yan, J. Wang // Desalination. – 2011. – V. 281. – P. 455-461.

[3] Камалова, Д. И. Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров/ Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, М.Х. Салахов // М.: Физматкнига. – 2008. – 160 с.

УДК 544.723.54;541.64

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ МОНОМЕРОВ И ИММОБИЛИЗАЦИЯ НА КРЕМНИЕВУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Авдеев М.М.¹, Косячкин Е.Н.², Артикульный А.П.², Горшкова Ю.Е.², Петренко В.И.²,
Шибаетов А.В.¹, Филиппова О.Е.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

² *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*

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

На сегодняшний день пассивирование поверхности является одним из базовых способов подготовки поверхности для исследований суперразрешающими флуоресцентными методами. Данный класс методик позволяет изучать динамику структуры биологических объектов, молекулярных кластеров (липосом) и др. Необходимым условием для наблюдений в хорошем разрешении является фиксация объекта вблизи некоторой поверхности (покровного стекла или стенки ячейки). Для проведения качественного эксперимента, без неспецифичных связываний и взаимодействий с поверхностью, подложка покрывается гидрофильным слоем полимера или поверхностно-активным веществом.

Традиционно в подобных экспериментах поверхность кварца высаживается привитым слоем линейного полимера (ПЭГ). В данной работе, напротив, был использован слой полимерной сетки на основе полиакриламида (ПАА). Предполагается, что в процессе полимеризации смеси мономеров: акриламид и 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат (“анкер”) – происходит ковалентное сшивание последнего с поверхностью оксида кремния посредством экспонированных силанольных групп. Таким образом, в системе образуется сетка топологических зацеплений, прикреплённая к подложке. Предполагается, что вблизи поверхности присутствует изолирующий плотный слой ПАА, плавно переходящий в неоднородный неровный слой толщиной порядка нанометров, который и предоставляется в качестве микрокомпартиментов для целевых объектов. Подбирая условия синтеза: концентрацию анкеров на поверхности, концентрации мономеров и инициатора, растворитель – можно контролировать структуру слоя.

Целью данной работы является анализ структуры и качества данной полимерной плёнки. При помощи методов рефлектометрии были получены профили плотности длины рассеяния для ряда слоёв. Также, при помощи атомно-силовой микроскопии анализировались поверхности полимерных плёнок с целью выявления аномалий на изготавливаемых поверхностях.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках проекта № 18-73-10162.

УДК 541.64:544.022.6:66.071.6

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ ПОЛИБЕНЗОДИОКСАНА РІМ-1 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОБРАБОТКИ ПЛЕНОК

Алентьев А.Ю.¹, Старанникова Л.Э.¹, Никифоров Р.Ю.¹, Пономарев И.И.²,
Благодатских И.В.², Николаев А.Ю.², Шантарович В.П.³, Ямпольский Ю.П.¹

¹ ФГБУН ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29.

² ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.

³ ФГБУН ФИЦХФ РАН, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4.

E-mail: alentiev@ips.ac.ru

Одним из перспективных материалов для газоразделительных мембран является аморфный высокопроницаемый полибензодиоксан РІМ-1. Газоразделительные характеристики и свободный объем РІМ-1 в значительной степени зависят от метода получения пленок и способа их обработки. В настоящей работе РІМ-1 с высокой молекулярной массой (около 90 кДа) был синтезирован осадительной поликонденсацией в ДМСО. Коэффициенты проницаемости газов He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ измерены хроматографическим методом при температуре 22±2 °С. Свободный объем охарактеризован методом аннигиляции позитронов. Для образцов РІМ-1 использованы следующие способы обработки пленок: обработка этанолом и сверхкритическим CO₂ (ск-CO₂), отжиг в атмосфере гелия в напряженном и в свободном состоянии. Исследованы изменения свойств пленок РІМ-1 и пленок, обработанных этанолом, в процессе физического старения. Показано, что физическое старение и отжиг, особенно, в напряженном состоянии, приводят к снижению проницаемости и резкому увеличению селективности. Произведена оценка скорости физического старения, оказавшаяся существенно ниже ранее опубликованных данных [1]. Показано, что при физическом старении практически не изменяются размеры элементов свободного объема, полученные по данным метода аннигиляции позитронов ($d \sim 10,4 \text{ \AA}$). Обработка этанолом приводит к росту проницаемости и размеров элементов свободного объема ($d \sim 11,0 \text{ \AA}$), но к снижению селективности. Обработка ск-CO₂ приводит к одновременному увеличению проницаемости и селективности. Продемонстрирована возможность управления свойствами РІМ-1 с помощью различных способов обработки пленок, изменяющих упорядоченность упаковки цепей.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-19-00614

Ссылки

[1] P.Bernardo, F.Bazzarelli, F.Tasselli, G.Clarizia, C.R.Mason, L.Maynard-Atem, P.M.Budd, M.Lanč, K.Pilnáček, O.Vopička, K.Friess, D.Fritsch, Yu.P.Yampolskii, V.Shantarovich, J.C.Jansen Effect of physical aging on the gas transport and sorption in PIM-1 membranes. // Polymer – 2017. – V. 113. – P. 283-294.

УДК 541.64

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ СЕТОК ГИДРОКСИПРОПИЛГУАРА И ПОЛИАКРИЛАМИДА СО СШИВКАМИ СПОСОБНЫМИ К ПЕРЕСТРОЕНИЮ

Алешина А.Л.¹, Шибаетов А.В.¹, Филиппова О.Е.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия
E-mail: aleshina@polly.phys.msu.ru*

В последнее время особое внимание приковано к гидрогелям на основе двойных полимерных сеток, в которых каждый из полимеров сшит в собственную сетку, причем две сетки сильно отличаются по степени сшивки и способности к упругой деформации. Такие гидрогели обладают огромной механической прочностью и способностью к большим деформациям, на порядки превышающим таковые для одиночных сеток.

В литературе исследованы различные двойные сетки на основе сшитых полимеров, у которых наблюдается улучшение механических свойств по сравнению с отдельными компонентами. Однако, использование только «химических» сшивок приводит к отсутствию возможности восстановления и самозаживления после сильных механических деформаций, что связано с необратимым разрывом такого типа сшивок. Поэтому перспективными являются системы, которые имеют за счет «физических» сшивок, которые способны рекомбинировать после деформации.

В настоящей работе были созданы такие двойные сетки путем получения полисахаридного геля и дальнейшего проведения фотополимеризации в геле, в результате чего образовывалась вторая сетка ПАА. Молекулы первой - гидроксипропилгуара - сшиты «физическими» сшивками, представляющими собой динамические ковалентные связи, молекулы полиакриламида также сшиты «физическими сшивками», которые представлены сферическими мицеллами поверхностно-активного вещества. Показано, что такие гели способны к самовосстановлению после деформации и обладают высокими механическими свойствами, в сравнении с компонентами сеток по отдельности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 18-73-10162.

УДК 547, 547.1

ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОЛИГОСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Артамонова Н.Е.¹, Грицкова И.А.¹, Лахтин В.Г.², Чвалун С.Н.³

¹МИРЭА - Российский технологический университет, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

²ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», г. Москва, ш. Энтузиастов, 38

³НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

E-mail: artamonova.ne@yandex.ru

Полимерные суспензии с различным диаметром представляют интерес для биотехнологии, где они применяются в качестве носителей биополимеров, например, для использования в реакции латекс-агглютинации. В этом случае полимерные суспензии должны соответствовать следующим требованиям: иметь узкое распределение частиц по размеру, сохранять устойчивость в изотонических растворах, содержать функциональные группы на поверхности частиц, способные ковалентно связываться с функциональными группами белка. Синтез полимерных суспензий с такими свойствами остается актуальной проблемой.

Полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам возможно синтезировать при создании условий формирования частиц по одному механизму — из капель мономера. Одним из методов синтеза полимерных суспензий с необходимыми свойствами является полимеризация мономеров в присутствии водонерастворимых, функциональных ПАВ, обеспечивающих образование прочного адсорбционного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц, начиная с малых конверсий мономера. Особый интерес среди такого типа ПАВ представляют кремнийорганические ПАВ, содержащие в составе молекул функциональные группы -COOH, -NH₂ и др.

В данной работе подробно изучено влияние длины полисилоксановой цепи и количества функциональных групп в составе кремнийорганических ПАВ на кинетические закономерности гетерофазной полимеризации метилметакрилата. Изучено влияние строения поверхностно-активных веществ и природы привитых функциональных групп ПАВ на кинетические закономерности полимеризации метилметакрилата и устойчивость полимерных суспензий в физиологическом растворе. Показаны возможности синтеза функциональных полимерных суспензий с узким распределением по размерам в диапазоне диаметров частиц 0,4-1,7 мкм.

УДК 544.023.5

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛОБУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

П.О. Бабуркин¹, А.И. Барабанова², П.В. Комаров^{1,2}¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., д. 35

²ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»

119991, Россия, Москва, Вавилова, д. 28

E-mail: Guppi_oc@mail.ru

В докладе представлены результаты изучения агрегативной устойчивости глобулярных наноструктур на основе сополимерных макромолекул, синтезируемых из N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), полученных в рамках метода диссипативной динамики частиц. Глобулярные наноструктуры на основе полиВКЛ-блок-полиВКЛ-полиВИ-сополимеров были получены с использованием методологии мезомасштабной химии. В качестве параметров модели использовались длина блока из полиВКЛ и концентрация реагентов ВКЛ и ВИ. Получаемые сополимеры интересны тем, что они демонстрируют переход “клубок-глобула” в условиях бесконечно разбавленного раствора при изменении качества растворителя для ВКЛ, обусловленного изменением температуры. Это позволяет рассматривать их в качестве основы построения синтетических катализаторов с переключаемой активностью.

Вопреки нашим ожиданиям, что двуслойные структуры, представляющие собой плотный глобулярный нанообъект с компактным гидрофобным ядром, образованным блоком из полиВКЛ и гидрофильной оболочкой из полиВКЛ-полиВИ-сополимерного блока, будут растворимы в воде, результаты выполненного моделирования показывают, что это не так. Из-за большой вероятности того, что в гидрофильной оболочке моделируемых наноструктур будут находиться гидрофобные сегменты из ВКЛ, формирующие глобулы в условиях плохого растворителя для ВКЛ демонстрируют тенденцию к агрегации. Для того, чтобы добиться агрегативной устойчивости глобул на основе полиВКЛ-блок-полиВКЛ-полиВИ-сополимеров, мы рассмотрели возможность их стабилизации посредством введения в моделируемую систему различных сурфактантов. В ходе выполненного моделирования мы произвели поиск оптимальной структуры молекул сурфактанта. Наиболее подходящими для поставленной цели стали молекулы, прототипом которых является полиэтиленгликоль. В этом случае изучаемые глобулы на основе полиВКЛ-блок-полиВКЛ-полиВИ-сополимеров могут быть покрыты молекулами сурфактанта, защищающими их от взаимной агрегации.

Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 541.6

СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНА АРМОС® - ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ТЕХНИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Иовлева М.М., Мусина Т.К., Бандурян С.И., Коновалова Л.Я., Шишкина Н.Г.

ООО «ЛИРСОТ» г. Мытищи Московской области, улица Колонцова, дом 5.

E-mail: lirsot@mfil.ru

Отечественное волокно Армос® принадлежит к семейству сополимеров Руслан, Русар-С и Русар-НТ [1] из класса ароматических полиамидов, включающих хорошо известные зарубежные волокна Кевлар и его аналоги. Армос® характеризуется высокими эксплуатационными показателями: разрывная прочность свыше $4,3 \times 10^3$ МПа, статический модуль ~ 170 ГПа, термостойкость ~ 350 °С. Благодаря таким рекордным показателям, превосходящим эксплуатационные характеристики широко известных зарубежных аналогов, Армос® является одним из лидирующих видов волокон по востребованности для ряда отраслей оборонной и гражданской промышленности.

С учётом отмеченного и перспектив развития всей области волокон Армос® представляет особый интерес для изучения его структурно-физических свойств.

Настоящая работа содержит результаты физико-химических исследований, выполненных с целью выяснения резервов для практики использования волокна Армос® при изготовлении из него технических материалов и изделий.

Комплекс результатов включает данные: о сегменте Куна (термодинамическая жёсткость макромолекул сополимера); фрагмент фазовой диаграммы о температурно-концентрационной границе между изотропными и жидко-кристаллическими фазами в растворе; характеристику ориентационной структуры волокна по рентгенографическому углу разориентации; денситометрические показатели абсолютной плотности; числовые значения теоретического расчёта коэффициента плотности молекулярной упаковки структуры; количественные и качественные характеристики структурной сетки связей межмолекулярного и надмолекулярного уровней.

Приведённый комплекс результатов представляется актуальным для теоретических и прикладных работ в области изготовления микропластиков, супербарьерных плёнок и других изделий с применением Армоса.

Ссылки

[1] Тихонов И.В., Соколов В.В., Щетинин В.М., Черных Т.Е., Кутюрин А.М., Бакулин Д.А.// Хим. волокна – 2019 - № 2 - С. 26-29.

УДК

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ПП И ПЭ: ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Барабаш В.В.¹, Герасин В.А.¹, Гусева М.А.¹, Шклярчук Б.Ф.,

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., 29,
E-mail: petite_fleur@mail.ru*

Методом экструзии в расплаве приготовлены смеси изотактического ПП и ПЭ различного состава.

Первая серия композиций получена быстрым охлаждением расплава ($q \approx 1000$ °С/мин). Методами РСА и микроскопии установлено, что чистый ПП в данных условиях образует смектическую мезофазу. В отличие от него, ПП-компонента в смесях кристаллизуется в виде моноклинных кристаллов α -формы, объединенных с сферолитами диаметром ~ 50 мкм. Энтальпия плавления обеих фаз увеличивается с ростом содержания ПЭ, что может быть обусловлено образованием межфазного слоя на границе раздела компонентов. По сравнению с исходными ПП и ПЭ, смеси серии 1 имеют более высокие значения пределов прочности и текучести (так называемый "синергетический эффект").

Вторая серия композиций получена медленным охлаждением расплава ($q \approx 2$ °С/мин). Все образцы данной серии содержат крупные (~ 150 мкм) сферолиты, но в смесях их размер несколько меньше, чем в чистом ПП. Энтальпия плавления ПЭ- и ПП-компоненты в смесях серии 2 не зависят от состава и равны соответствующим значениям для чистых ПЭ и ПП. По-видимому, при медленном охлаждении расплава двух полиолефинов молекулы из межфазного слоя успевают переместиться в соответствующие домены и образуется обычная двухфазная система без "переходной" зоны. В результате этого все механические показатели смесей серии 2 хуже, чем у чистых полимеров и композитов серии 1 ("антагонистический эффект").

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00168 А)

УДК 66-951

СИНТЕЗ ГИДРОФОБНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ В СРЕДЕ scCO_2

Белова А.С.¹, Темников М.Н.¹, Кононевич Ю.Н.¹, Мешков И.Б.², Васильев В.Г.¹,
Музафаров А.М.^{1,2}.

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул.
Профсоюзная, 70

E-mail: belova.asya@gmail.com

Аэрогели представляют собой пористые материалы с чрезвычайно низкой плотностью, высокой удельной поверхностью, большой пористостью и очень низкой теплопроводностью. Существует несколько классов аэрогелей: неорганические, органические и гибридные органо-неорганические. Среди них наиболее популярными являются аэрогели на основе диоксида кремния, неорганические аэрогели на основе оксидов различных металлов, углеродные, а также полимерные аэрогели, такие как полисилоксан. Для получения аэрогелей используются специальные методы, которые обычно основаны на золь-гель процессе с последующей сверхкритической сушкой. Другим альтернативным способом получения аэрогелей является проведение процесса гелеобразования непосредственно в среде сверхкритического CO_2 (DSGSCF - «Прямой золь-гель процесс в сверхкритической жидкости»). Этот подход отличается от «классического» тем, что в нем отсутствует длительный и энергозатратный процесс сверхкритической сушки. Также, использование для получения аэрогеля малых количеств CO_2 в сочетании с быстротой процесса делает данный метод перспективным и конкурентным по сравнению с «классическим» методом.

В данной работе нами описан новый метод синтеза гидрофобных полимерных аэрогелей на основе винил- и тиолсодержащих силоксанов [1] и циклосилоксанов, который был осуществлен непосредственно в среде scCO_2 . Применение этого подхода значительно снижает затраты на производство аэрогелей за счет исключения стадии сушки.

Благодарность

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

Ссылки

[1] M.N. Temnikov, Yu.N. Kononevich, I.B. Meshkov et al. // Polymer, 2018, V. 138, P. 255–266

УДК 544.773.42

ИЗУЧЕНИЕ ПРИНЦИПОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

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

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1

² ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393, Профсоюзная улица, д. 70

*E-mail: kyz993@yandex.ru

Электрореологические жидкости способны быстро и обратимо изменять свои реологические свойства под действием электрического поля и представляют собой суспензии легкополяризуемых частиц в диэлектрической среде. Механизм такого поведения заключается в формировании колончатых структур из частиц дисперсной фазы под действием электрического поля. Частицы с высоким характеристическим отношением представляют интерес в качестве наполнителей для электрореологических жидкостей [1,2]. За счет большой длины при малой толщине такие частицы формируют перколяционную сетку при концентрации частиц составляющей единицы масс.%. Прочность формируемой сетки зависит от различных факторов, в частности электрофизических характеристик среды и частиц, размеров, формы, природы и концентрации дисперсной фазы, но также и от структурной организации наполнителя как вне, так и под действием электрического поля. В случае индивидуальных частиц с высоким характеристическим отношением ориентация особенно важна, и находит свое отражение и в электрореологическом поведении суспензий [3].

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

Благодарность

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

Ссылки

- [1] N.M. Kuznetsov, D.Yu. Stolyarova, S.I. Belousov, R.A. Kamyshinsky, A.S. Orekhov, A.L. Vasiliev, S.N. Chvalun// eXPRESS Polym. Lett. – 2018. Vol. 12, №11. – P. 958–965.
- [2] D.Yu. Stolyarova, N.M. Kuznetsov, S.I. Belousov, S.N. Chvalun. // J. Appl. Polym. Sci. – 2019, Vol. 136. – P. 47678.
- [3] Н.М. Кузнецов, А.В. Бакиров, С.И. Белоусов, С.Н. Чвалун // Доклады Академии наук. – 2019. Том 486, № 6. – С. 663–667.

УДК 678.5-9

ГАЗОЖИДКОСТНОЕ ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Блинов И. А.¹, Мухортов Д. А.¹, Белов Н. А.², Камбур М. П.¹, Капустин В. В.¹, Чирков С. В.²,
Костина Ю. В.², Алентьев А. Ю.², Ямпольский Ю. П.^{1,2}, Суворов А. В.¹

¹ ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург, Россия, 193232,
ул. Крыленко, 26А

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Ленинский
проспект, 29

E-mail: ilya.blinov.7@gmail.com

Использование аморфных перфторированных (и фторсодержащих) полимеров в качестве материалов для газоразделительных мембран является весьма перспективным. Однако широкое использование этих материалов сталкивается с трудностями, вызванными рядом факторов, в числе которых – сложность синтеза исходных мономеров и затруднение в полимеризации фтормономеров. Одним из альтернативных подходов является получение полимеров путем прямого фторирования полимерных прекурсоров в стационарном тепловом режиме, который обеспечивается в газожидкостном реакторе, заполненном перфторированной органической жидкостью, инертной к F₂ (например, перфтордекалином) [1-2]. Ранее была показана возможность неструктивного фторирования низкомолекулярных углеводородов в реакторе такой конструкции [3].

Работа велась с мелкодисперсными порошками кислородсодержащих полимеров: поли-(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), ацетилцеллюлозы, этилцеллюлозы, поликарбоната и др. Показано, что увеличение парциального давления фтора в газовой смеси приводит к пропорциональному увеличению количества прореагировавшего фтора, при этом повышение температуры фторирования оказывает существенно меньшее влияние на скорость реакции. Установлено, что наряду с водородзаместительным фторированием полимеров наблюдается частичная деструкция с образованием низкомолекулярных глубокофторированных олигомеров, имеющих структуру полиэфиров.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00258).

Ссылки

- [1] Pashkevich D. S. et al. Research of the heat and mass exchange features of gas saturation into gas-liquid apparatus with high-speed agitator in a flow circuit // Russ. J. Appl. Chem. – 2009, Vol. 82. – P. 1565–1569.
- [2] Kambur P. S. et al. Interaction of perfluorinated fluids with fluorine in gas-liquid reactor // Russ. J. Appl. Chem. – 2019, Vol. 92. – P. 661–666.
- [3] Kambur P. S. et al. Gas-liquid fluorination of 1,1,1,2-tetrafluoroethane and methane with elemental fluorine in a perfluorinated liquid // Russ. J. Appl. Chem. – 2019, Vol. 92. – P. 958–963.

УДК 541.64:546.824-31

СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Богданова Л.М.¹, Лесничая В.А.¹, Волкова Н.Н.¹, Шершнёв В. А.¹, Торбов В.И.¹, Иржак В.И.¹, Джардималиева Г.И.¹

¹ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Черноголовка Московской области проспект Семёнова д.1*

E-mail: bogda@icp.ac.ru

Эпоксидные наноконкомпозиты (ЭНК) представляют собой пространственно сшитые полимеры с включёнными наночастицами (НЧ). В работе исследованы физико-механические свойства и термостабильность поликонденсационных ЭНК с НЧ диоксида титана (н-TiO₂), полученными плазмохимическим методом, с характеристиками анатаз – 75%, рутил – 25%, S_{уд.}=33.0 м²/г, d_{сред.}= 46 нм [1]. Такие материалы представляют интерес для промышленности, экологии, медицины благодаря высокой фотокаталитической активности н-TiO₂. Образцы для исследования получали в виде плёнок толщиной 80-100 мкм отверждением предварительно обработанной ультразвуком смеси эпоксидной смолы ЭД-20, 4,4' - диаминодифенилметана и н-TiO₂ по ступенчатому температурному режиму (90⁰-3 часа) + (160⁰ – 3 часа). Механические испытания на растяжение проводили по стандарту ГОСТ 14236-81 (ASTM D882-10). Температуру стеклования определяли методом ДСК при сканировании температуры со скоростью 5 град/мин. Термогравиметрический анализ образцов выполняли с помощью электронных автоматических вакуумных термовесов (остаточное давление 1.2 Па) Размеры н-TiO₂ определяли по данным СЭМ с напылением плёнок углеродом. Найдено, что добавление н-TiO₂ при исследованных концентрациях (0.5-5.0 масс.%) не приводит к увеличению прочности, повидимому, вследствие вторичных процессов агрегации НЧ. В процессе отверждения средний диаметр н-TiO₂ увеличивается от 40 нм до 60 нм даже при 0.5 масс.% н-TiO₂. Увеличение модуля упругости, тенденция к повышению температуры стеклования и падение деформации ЭНК при концентрациях н-TiO₂ выше 1 масс.% свидетельствуют о повышении жёсткости эпоксидной матрицы в наноконкомпозите. Показана стабильность ЭНК - н-TiO₂ при концентрациях н-TiO₂ до 5 масс.% и температурах до 300 °С в вакууме.

Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН по теме государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9

Ссылки

[1] Берестенко, В.И. Микроволновой хлоридный процесс получения диоксида титана / В.И. Берестенко, В.И. Торбов, В.И. Чукалин, Е.Н. Куркин, И.Л. Бакихин, И.А. Домашнев, В.Н. Троицкий, С.В. Гуров // Химия высоких энергий. - 2011. Т.45, №5. - С.468-472.

УДК 66.095.262-911.48

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА МОРФОЛОГИЮ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО–НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

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

¹Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, 199004, Санкт-Петербург, Россия, Большой просп. В.О., д. 31

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Россия, ул. Политехническая, д. 29

E-mail: diadora3@mail.ru

С целью создания новых гемосорбентов для эфферентной терапии гипергликемии было исследовано влияние природы среды синтеза на морфологию гранульных гибридных органо-неорганических сорбентов с применением стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц селена (Se) в качестве эмульгатора. Синтез гибридных сорбентов на основе гидрофильного мономера 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), гидрофобного кросс-агента диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), и комплексов наночастиц Se с ПВП (ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП) проводился в различных средах и с различной концентрацией наночастиц Se ($C_{Se} = 0.001, 0.005$ и 0.01 мас%). Степень гидрофобности среды возрастала в ряду бутанол < деканол < льняное масло. При $C_{Se} = 0.001, 0.005$ и 0.01 мас% в среде бутанола и при $C_{Se} = 0.001$ и 0.005 мас.% в среде деканола - формировались гранулы и выход составлял от 60 до 80%, а в среде льняного масла образовывался латекс.

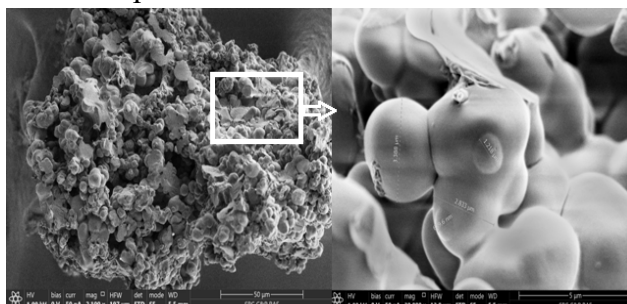


Рис. 1. СЭМ поверхности гибридных сорбентов ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП, исследованная методом сканирующей электронной микроскопии (Scios (FEI)).

Морфология поверхности гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На снимках СЭМ видно, что поверхность гранул напоминает собой виноградную гроздь из сшитых между собой микроглобул с размерами от ~1 до 3 мкм (рис. 1).

Таким образом, повышение гидрофобности среды способствовало укрупнению гранул и понижению выхода сорбента по массе. При этом, выход в среде бутанола был выше, чем при синтезе в других средах, а гранулы имели наиболее гидрофильную поверхность.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

УДК 691.175

ВЛИЯНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА АБРАЗИВНЫЙ ИЗНОС ПОЛИЭТИЛЕНА

Бревнов П.Н.¹, Акульшин В.В.^{1,2}, Гринев В.Г.¹, Гаврилов Ю.А.¹,
Крашенинников В.Г.¹, Горенберг А.Я.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
г. Москва, ул. Косыгина, 4

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9
E-mail: pbrevnov@rambler.ru

В работе исследовано влияние эластомерных наполнителей разного типа (резиновой крошки (РК) и этилен-пропиленового тройного синтетического каучука (СКЭПТ)) на абразивный износ полиэтилена средней молекулярной массы (ПЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Композиционные материалы с различным содержанием эластомерных наполнителей были испытаны на абразивный износ по шкурке и гидроабразивный износ при высокоскоростном воздействии водно-песчаных суспензий.

Испытание образцов композиционных материалов на гидроабразивный износ при высокоскоростном воздействии водно-песчаных суспензий показало, что введение эластомерных наполнителей в широком диапазоне концентраций (до 70 об.%) приводит к повышению износостойкости композиционных материалов. Зависимости износа для композитов ПЭ/РК и СВМПЭ/РК от объемного содержания наполнителя линейны и при экстраполяции к 100 % содержанию наполнителя сходятся в одной точке, соответствующей износу материала резинового наполнителя. Использование в качестве наполнителя СКЭПТ значительно более эффективно по сравнению с РК для повышения износостойкости ПЭ, при этом зависимость износа не подчиняется правилу смесей, как в случае композитов с РК.

Испытание образцов композиционных материалов на износ по шкурке показало, что для всех типов композиционных материалов имеют место экстремальные зависимости величины износа от содержания наполнителя. Начальные участки зависимостей аналогичны, полученным в условиях гидроабразивного износа. Наибольшее относительное снижение величины износа достигается для композитов ПЭ/СКЭПТ, наименьшее для композитов СВМПЭ/РК. Вероятно, основной причиной снижения износа по шкурке при введении эластомерных наполнителей является снижение напряжения в точках фактического контакта с частицами абразива. Увеличение абразивного износа при высоком содержании наполнителя согласуется со значительным ростом коэффициента трения, наблюдаемым для данных композиционных материалов при содержании наполнителя более 15-20 об. %.

Благодарность

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение государственного задания по теме № 0082-2014-0014.

УДК 541.64+539.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -ТЕТРАФТОР-*p*-КСИЛИЛЕНА МЕТОДОМ *IN SITU* ДСК В ВАКУУМЕ

Бузин А.И.^{1,2}, Стрельцов Д.Р.^{1,2}, Дмитрияков П.В.², Чвалун С.Н.^{2,1}

¹ Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, ул. Профсоюзная 70

² НИИЦ "Курчатовский институт", Москва, пл. ак. Курчатова 1

E-mail: al37919@gmail.com

Значительный интерес среди функциональных производных поли-*p*-ксилилена (ППК) представляет тетрафторзамещенный ППК (Parylene HT® или Parylene AF4). По сравнению с другими функциональными производными ППК он имеет наименьший коэффициент трения, наименьшую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon < 2.28$) и является наиболее термостойким материалом (~500 °C) с высокой долговременной УФ стабильностью и максимальной среди остальных коммерчески доступных париленовых мономеров проникающей способностью. Был выбран оптимальный метод синтеза парациклофана AF4, который был провалидирован с небольшими изменениями по сравнению с литературным. Также исследовано влияние некоторых параметров на протекание реакций образования промежуточного и целевого соединений. Была исследована полимеризация $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафтор-пара-ксилилена (ПК-AF4) в конденсированном состоянии при помощи специально разработанного нашей группой *in situ* дифференциального сканирующего калориметра встроенного непосредственно в вакуумную камеру полимеризации. Впервые определены температурный диапазон (-115 – -70 °C) при скоростях нагрева 1–5 °C/мин и тепловой эффект реакции полимеризации ПК-AF4 ($Q = 110 \pm 15$ кДж/моль).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 18-03-00916 и 18-03-00662).

УДК 541.18.03

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЁВ МИКРОГЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

Бушуев Н.В.¹, Гумеров Р.А.¹, Потёмкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119991
E-mail: bushuev@polly.phys.msu.ru*

Микрогели – это макромолекулярные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Благодаря своей пористой структуре, микрогели способны поглощать низкомолекулярные вещества и набухать в растворителях. Помимо этого, обладая высокой поверхностной активностью, они являются перспективными кандидатами для стабилизации мелкодисперсных эмульсий. Но, в отличие от твёрдых частиц, микрогели проницаемы, и это свойство, в частности, может быть применено для межфазного катализа. На сегодняшний день малоизученным остается вопрос, какова структура монослоя микрогелей, адсорбированных на жидкой межфазной границе. Кроме того, неясно, как будет вести себя монослой микрогелей более сложной архитектуры (например, при наличии полости внутри или при наличии как гидрофильных, так и гидрофобных групп).

В данной работе были изучены методом диссипативной динамики частиц (ДДЧ) монослои полимерных микрогелей [1], сформированные на жидкой межфазной границе. Рассматривались микрогели с регулярной структурой и с полостью внутри, а также микрогели на основе диблок-сополимеров. Было изучено влияние плотности сшивки, размера полости и композиции гелей как на сжимаемость монослоя, так и на его структуру при различной степени сжатия. Результаты показали, что плотность полимера в монослоях имеет немонокотное распределение вдоль нормали к границе и имеет максимум на самой границе. При этом в случае сополимерных гелей было показано, что внутри симметричных частиц происходит нанодоменное упорядочение. В случае симметричной композиции полученные ламели всегда будут ориентированы перпендикулярно границе, а по мере сжатия монослоя их ориентация в плоскости границы будет из произвольной становиться одинаковой для всех микрогелей и, таким образом, формировать дальний порядок.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-03-00472 и № 20-33-70242. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Effect of the 3D Swelling of Microgels on Their 2D Phase Behavior at the Liquid–Liquid Interface / Steffen Bochenek [et al.] // *Langmuir* – 2019, Vol. 35, № 51. – P. 16780-16792

УДК 541.64:547.024

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ РАДИКАЛА БЛАТТЕРА И НЕКОТОРЫХ *n*-ХИНОНОВ

Вавилова А.С., Бурдюкова Т.О., Кузнецова Ю.Л.

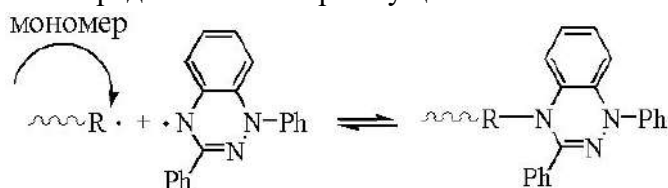
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

E-mail: nyutabuzina@yandex.ru

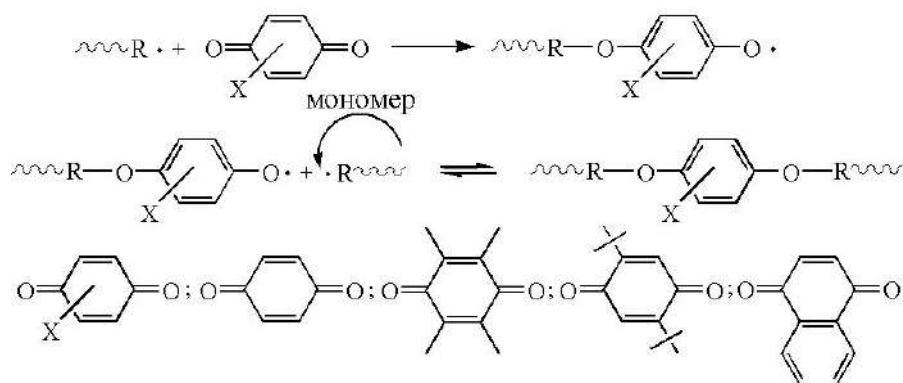
Контролируемая радикальная полимеризация (КРП) широко применяется для синтеза полимерных продуктов с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Полимеризация по механизму обратимого ингибирования или stable free radical polymerization (SFRP) является одним из механизмов КРП. Здесь для регулирования характеристик процесса и полимеров применяются радикальные ингибиторы, которыми могут выступать стабильные радикалы или соединения, образующие стабильный радикал *in situ*.

SFRP стирола в присутствии радикала Блаттера осуществляется по схеме:



Самоиницированная полимеризация сопровождается индукционным периодом, в присутствии радикального инициатора индукционный период отсутствует. Наблюдается линейный рост молекулярной массы с конверсией. Встраивание радикала Блаттера доказано методами МАЛДИ масс-спектрометрии и УФ-спектроскопии.

В отличие от радикала Блаттера *n*-хиноны образуют стабильные радикалы при взаимодействии с радикалом роста, а SFRP осуществляется по схеме:



Полимеризация протекает без индукционного периода. Скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики полимеров зависят от строения *n*-хинона.

Все образцы полистирола, полученные с участием *n*-хинонов и РБ, являются инициаторами пост-полимеризации и блок-сополимеризации.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90090

УДК 541.64:533.15:539.199

ПОЛИМЕРНЫЕ ГРЕБНИ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Валиева И.А.¹, Подешво И.В.¹, Гойхман М.Я.^{1,2}, Гофман И.В.¹, Литвинова Л.С.¹,
Якиманский А.В.^{1,2}

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004, г. Санкт-Петербург, Большой проспект, 31

² Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

E-mail: valieva@hq.macro.ru

Полимерные гребни, а именно полимеры с протяженными боковыми группами в каждом повторяющемся звене, являются одним из наиболее интересных классов соединений в современной макромолекулярной химии. Разработка новых синтетических подходов к получению полимеров такого своеобразного типа может дать возможность исследования свойств, связанных с геометрией и химическим строением гребнеобразных полимеров.

С этой целью в настоящей работе были синтезированы полимерные гребни двух типов: на основе полимеров с 1,9-антразолиновыми и 6,6'-оксидихинолиновыми фрагментами – и изучены их молекулярные, термические и деформационно-прочностные характеристики. Введение боковых алкильных заместителей проводилось с помощью химической модификации мономера по карбоксильной группе и полимераналогичных превращений (синтез четвертичного аммониевого основания).

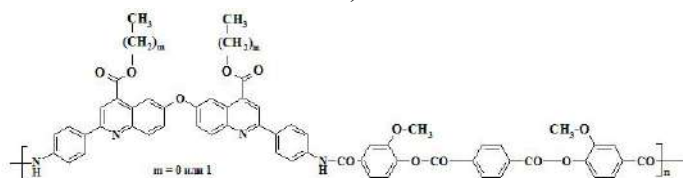


Рисунок 1. Полимерные гребни с фрагментами 6,6'-оксидихинолина.

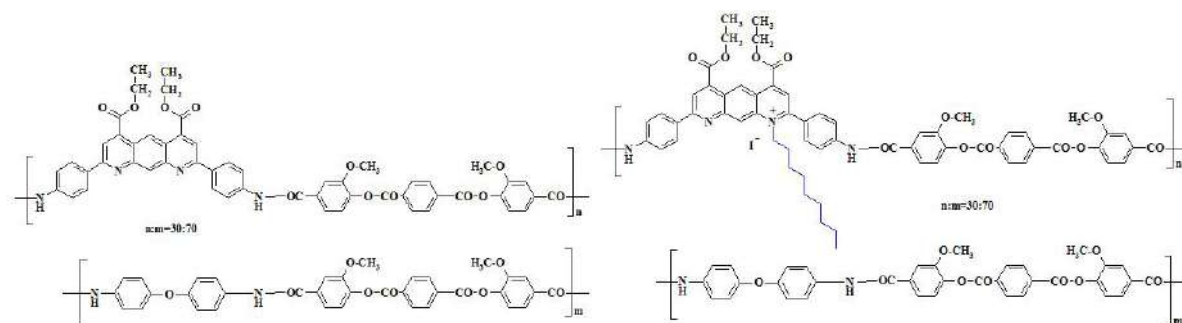


Рисунок 2. Полимерные гребни с фрагментами 1,9-антразолина.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (договор № 14.W03.31.0022).

УДК 66.095.26.085

ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ СВЕТОДИОДНОЙ ПРОЕКЦИИ

Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Гресь И.М., Гусев Д.О., Солодовникова К.В.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (ВолГТУ),

Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28

E-mail: vaniev@vstu.ru

Фотополимеризующиеся композиции (ФПК) в настоящее время широко востребованы для аддитивных, полиграфических и планарных (производство печатных плат) технологий, в оптоэлектронике, стоматологии, ювелирной и сувенирной промышленности, в качестве УФ-отверждаемых покрытий. Одним из трендов современной медицины является создание из ФПК полимерных имплантатов для костной пластики (скаффолд-технология).

Известно, что в основе ФПК для 3D-принтеров используют жидкие модельные материалы – фотополимерные смолы. На территории РФ – это преимущественно продукты зарубежного производства (в частности, продукция компаний 3D Systems, Envisioned и др.) [1, 2].

Целью настоящей работы является создание и исследование свойств ФПК на основе олигоуретанметакрилатов и олигоэфиракрилатов для 3D-печати.

В докладе представлены результаты исследования с применением дифференциального сканирующего калориметра, снабженного светодиодным источником света в виде LED-приставки, моделирующей условия облучения в принтере, а также ИК-спектроскопии и диэлектрического анализа. Установлено, что разработанные ФПК по скорости фотополимеризации аналогичны или превосходят промышленный импортный образец сравнения и могут быть использованы в технологии 3D-печати методом LED-DLP. При этом прочность при растяжении материала может достигать 87 МПа.

Выявлена корреляция между показателем деформационной теплостойкости (метод HDT) и данными потери массы образцов, полученными методом ТГА. Достигаемые значения теплостойкости HDT в пределах 103 – 137 °С соответствуют требованиям, предъявляемым к промышленным ФПК, предназначенным для печати теплостойких изделий. Напечатанные модели характеризуются хорошей детализацией и высокой точностью проработки мелких деталей, а также гладкой поверхностью. Проведены промышленные испытания одной из ФПК, показавшие ее применимость для прецизионной печати в технологии литья металлов по выплавляемым моделям.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках проектной части ГЗ 10.11873.2018/11.12.

Ссылки

- [1] Bertsch, A., Jiguet, S., Bernhard, P. et al. Microstereolithography: a review. – Materials Research Society Symposium Proceedings, Cambridge : Cambridge University Press, 2002, vol. 758 – P. 991.
- [2] Jacobs, P. F. Fundamentals of stereolithography. Proceedings of Solid Free Form Symposium, 1992 – 196–211 p.

УДК: 544.7

РЕОЛОГИЯ, МОРФОЛОГИЯ И ОСАЖДЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИНОНАФТАИЛЕНИМИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕГОРЮЧИХ ВОЛОКОН

Варфоломеева Л.А.¹, Скворцов И.Ю.¹, Кузин М.С.¹, Пономарев И.И.²

¹ ИХХС РАН, Москва, ул. Ленинский пр-т, д. 29

² ИХЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28

E-mail: Varfolomeeva.lidia@mail.ru

Получение волокон с уникальными огнестойкими свойствами возможно из растворов частично лестничного полимера полиаминонафтаиленимида-О (ПАНИО), который в результате нагрева превращается в полинафтоилен-бензимидазол (ПНБИ) [1]:

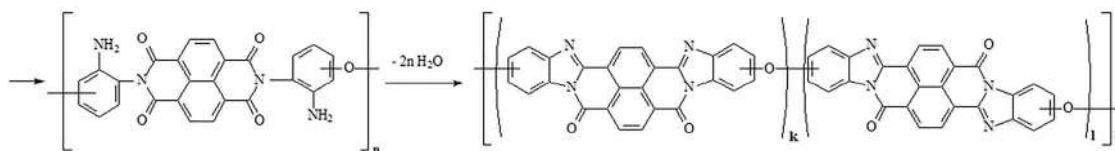


Рисунок 1. Реакция превращения ПАНИО в ПНБИ.

В работе проанализировано влияние типа органического растворителя и температуры на стабильность растворов ПАНИО.

Методом капиллярной вискозиметрии определены характеристические вязкости ряда полимеров, данные сопоставлены с реологическими свойствами концентрированных растворов. Показано, что растворы полимера, с $[\eta]$ выше 1 дл/г, в области низких концентраций ведут себя как типичные вязкоупругие жидкости, а с увеличением концентрации, представляют собой сильно структурированные системы. Это затрудняет переработку раствора в волокна. Растворы полимера с $[\eta] \sim 0.5$ дл/г являются типичными вязкоупругими жидкостями и даже при концентрациях выше 25% способными к волокнообразованию мокрым, сухо-мокрым и механотропным способами.

Для отработки режима формования волокон из растворов ПАНИ исследовано воздействие различных типов коагулянтов на осаждение капли раствора ПАНИ. В результате, были выбраны составы коагулянтов, позволяющие получить бездефектные, гладкие волокна круглого сечения с удовлетворительными механическими свойствами.

Благодарность

Синтез полимеров выполнен за счет гранта РФФИ № 18-29-17062, реология, осаждение, формование волокон и исследование их свойств за счет гранта РНФ № РНФ 17-79-30108.

Ссылки

[1] Ponomarev I.I. New Approach to Preparation of Heat-Resistant “Lola-M” Fiber / Ponomarev I.I., Skvortsov I.Y., Volkova Y.A., Ponomarev I.I., Varfolomeeva L.A., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Kuzin M.S., Serenko O.A. //Materials. – 2019. – Vol. 12. – №. 21. – P. 3490

УДК 66.011

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ ЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИХ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Власов В.В., Лежнина Н.А.

Ярославский государственный технический университет,

Ярославль, Московский пр-кт 88

E-mail: Vlasovvv@ystu.ru

Резины на основе бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков применяются для изготовления виброизоляторов, стойких к воздействию агрессивных сред и звукопоглощающих покрытий для судов и подводных сооружений. К ним предъявляются такие требования как маслобензостойкость, стойкость к динамическим воздействиям, прочность связи в резинокордной конструкции.

Данная работа посвящена оптимизации состава материала с целью повышения его звукопоглощающих характеристик.

Поскольку для целевой функции – коэффициента поглощения звука в данном случае не имеется аналитической зависимости от состава резин, для выбора оптимального состава резин рассматриваемого типа можно использовать метод линейного регрессионного анализа и дисперсионного анализа.

Методом линейного регрессионного анализа исследовалось влияние следующих факторов: содержание звеньев НАК в бутадиеннитрильном каучуке, содержание технического углерода, содержание дибутилфталата, содержание изоцианатного форполимера, содержание измельченного резинокордного наполнителя, содержание азодикарбонамида, содержание мягчителя. Было проведено две серии опытов. В первой серии в качестве эластомерной основы использовались только БНК, во второй – комбинация БНК с изопреновым каучуком СКИ-3. В качестве функций отклика использовались средний коэффициент поглощения звука в интервале частот $50..1000\text{ с}^{-1}$ и максимальный коэффициент поглощения звука в этом частотном интервале. Исследования по звукопоглощению проводились на лабораторной установке, подробно описанной в работе [1].

В результате работы были получены коэффициенты уравнений линейной регрессии, вычисленные на основании обработки экспериментальных данных зависимостей коэффициентов поглощения звука от содержания вышеперечисленных ингредиентов в композиции, предложены компонент резиновых смесей и их оптимальные дозировки.

Ссылки

[1] Власов В.В. Исследование звукопоглощения шинных резин / Лежнина Н. А., Каранец А.О., Соловьев М. Е. // Каучук и резина. – 2015. – № 1. – С. 30-33

УДК 547-311; 547.638.1; 547.631.21

ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Войтик А.Е.¹, Капашаров А.Т.², Кнерельман Е.И.², Костин А.Ю.², Гарифуллин Н.О.²,
Коплак О.В.², Малков Г.В.²

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Москва, Ленинские горы, 1

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической
физики Российской академии наук, Черноголовка, Проспект академика Семёнова, 1

E-mail: alexvoytik@gmail.com

Целью данной работы являлась разработка методов синтеза органических гелей на основе эпоксидных смол, получения из них аэрогелей и исследования их свойств. В общем случае аэрогели получают из образцов геля, состоящего из высокомолекулярной пространственной сетки и низкомолекулярной дисперсионной среды-растворителя. Для удаления жидкости из пор геля применяются различные методы сушки, наиболее надежным из которых, позволяющим получать образцы аэрогелей с неповрежденной пространственной структурой, является сушка в сверхкритическом флюиде. В результате работы были в различных условиях получены аэрогели, выявлена зависимость плотности от содержания растворителя в образцах, удельной поверхности от среды проведения реакции, концентрации катализатора, длительности синтеза. Для полученных аэрогелей методом ИК-спектроскопии оценена степень полимеризации смолы, методами ДСК и ТГА определены температуры стеклования и термодеструкции, с помощью методов ВЕТ и ВЖН определили удельную площадь поверхности образцов и получили распределение пор по размеру (рисунок 1), проведен анализ методом СЭМ.

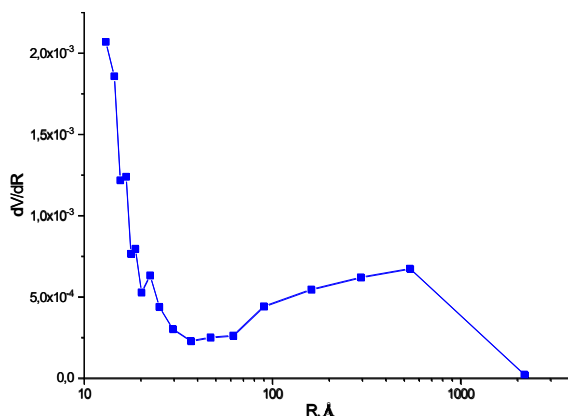


Рисунок 1. Распределение пор в образце аэрогеля по их диаметру.

Благодарность

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания, № гос.регистрации АААА-А19-119041090087-4 и теме № 0089-2019-0018, № гос.регистрации АААА-А19-119022690098-3 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

УДК 678; 677.4; 532.64

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИИ В ГИБКИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ

Воронина С.Ю.^{1,2}, Шалыгина Т.А.^{1,2}, Власов А.Ю.², Ворончихин В.Д.², Черенцова К.С.²,
Ольховская А.Д.²

¹ ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН». г. Красноярск, ул. Академгородок, 50

² ФГБОУ ВО «СибГУ имени академика М.Ф. Решетнева», г. Красноярск, проспект им. газеты
Красноярский рабочий, 31

E-mail: simkina_svetlana@mail.ru

В настоящее время активно разрабатываются и исследуются новые материалы для изготовления различных конструкций, в том числе с возможностью придания им временной компактной формы на Земле и восстановление исходной формы в космическом пространстве, например, за счет эффекта памяти формы или ультра-гибкости. К таким материалам относятся полимеры с памятью формы, которые используют для создания конструкций, способных самостоятельно разворачиваться из компактной формы. Также представляют интерес кремнеорганические полимеры, обладающие способностью придавать изделиям гибкую конструкцию.

При создании полимерных композитов, важной задачей является обеспечить высокий уровень адгезионного взаимодействия между армирующим углеволокном и полимерной матрицей, т. е. необходима повышенная адгезионная прочность на границе раздела полимерная матрица-углеволокно. Это может решаться различными методами:

- внедрением в полимерную матрицу добавок полифункционального действия [1];
- физическим и химическим воздействием на аппретированные волокна [2];
- активизацией функциональных групп на поверхности углеволокна [3].

Проведена оценка влияние наличия замасливателя на углеволокне на адгезию в кремнеорганическом композите, и показано влияние при внедрении наполнителей в полимерную матрицу.

Благодарность

Работа выполнена при реализации проекта № 05.607.21.0310 (идентификатор RFMEFI60719X0310) в рамках мероприятия 1.3 «Проведение прикладных научных исследований и разработок, направленных на создание продукции и технологий» программы ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Ссылки

- [1] T. Zhang, J. Yang, B. Jiang, Y. Huang // Composites Science and Technology . - **2018**. -165. - P. 347-354.
- [2] S.Yu. Voronina, A.Yu. Vlasov, V.D. Voronchikhin, O.A. Belov, A.V. Ivanov // Russian Journal of Applied Chemistry.- **2018**. - vol. 91. - №. 8, pp. 1306–1311.
- [3] X. Wang, Y. Li, Y. Qian, H. Qi, J. Li // Advanced Materials 30 (36) 1803854 - 2018 - vol. 7.

УДК 541.64:539.199

ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МИКРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК КАК СОСТАВЛЯЮЩИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАКРОМАТЕРИАЛОВ

Вышиванная О.В.^{1, 2}, Насимова И.Р.² и Кожунова Е.Ю.²

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991
Москва, Ленинские горы д. 1, стр. 2
E-mail: vyshivannaya@polly.phys.msu.ru*

Восприимчивые полимерные микрогели могут применяться для получения функциональных материалов, например, суперабсорбентов, носителей лекарственных препаратов и красителей и др. Преимуществами использования микрогелей вместо макрогелей являются более короткие времена отклика на внешние воздействия и возможность управлять внутренней структурой материала. Основная цель представленной работы – синтезировать микрогели на основе взаимопроникающих сеток (ВПС-микрогели), исследовать их свойства и получить полимерные макроматериалы из данных микрогелей, чувствительные к внешним воздействиям. В качестве первой сетки использовались микрогели поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПА), полученные термо-индуцированной осадительной полимеризацией в присутствии традиционного сшивающего агента или как результат процесса самосшивания. Полимеризация *in situ* второй сетки акриловой кислоты внутри этих двух типов ПНИПА микрогелей приводила к формированию ВПС-микрогелей. Сравнительное изучение термо- и pH-чувствительного конформационного поведения микрогелей с разной структурой сетки проведено методами динамического, статического и электрофоретического рассеяния света [1]. Полимерные макроматериалы из частиц ВПС-микрогелей получали несколькими методами [2], из которых наиболее равномерные материалы давал термоотжиг. Исследовано термо- и pH-индуцированное набухание полученных макроматериалов. Данные полимерные материалы могут использоваться для создания функциональных мягких лекарственных форм: пластырей и повязок, насыщенных лекарственными препаратами.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] E. Yu. Kozhunova, O. V. Vyshivannaya, I. R. Nasimova // Polymer . – 2019 – Vol. 176 – P. 127-134.
- [2] I. R. Nasimova, O. V. Vyshivannaya, M. O. Gallyamov, E. Yu. Kozhunova // Polym. Sci. Ser. A. – 2019 – Vol. 61. № 6 – P. 773-779.

УДК 542.91:541.49+541.64:66.095.264.3-036.742

КОМПЛЕКСЫ Тi (+4) С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ ON⁻ И ONNO²⁻- ТИПОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

ЭТИЛЕНА С.Ч. Гагиева¹, В.А.Тускаев^{1,2}, Б.М. Булычев¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 199992, Москва, Ленинские горы, Российская Федерация, E-mail: B.Bulychev@highp.chem.msu.ru² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, 119991, Российская Федерация, Москва, ул. Вавилова 28, E-mail: sgagieva@yandex.ru

Ранее нами было показано, что титановые комплексы, стабилизированные производными тетраарилдиоксоландиметанола (ТАДДОЛа) и фенолоспиртов, являются эффективными катализаторами получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) [1-3]. Для выяснения влияния на активность координационных соединений, содержащих в лигандах наряду с двумя атомами кислорода дополнительные донорные атомы азота, нами были получены производные бис-диарилпропинола (Схема). Наличие двух атомов азота, способных к координации, может дополнительно стабилизировать комплексы, тем самым снизить вероятность образования набора активных центров и привести к получению высокомолекулярных полимеров с узким молекулярно-массовым распределением.

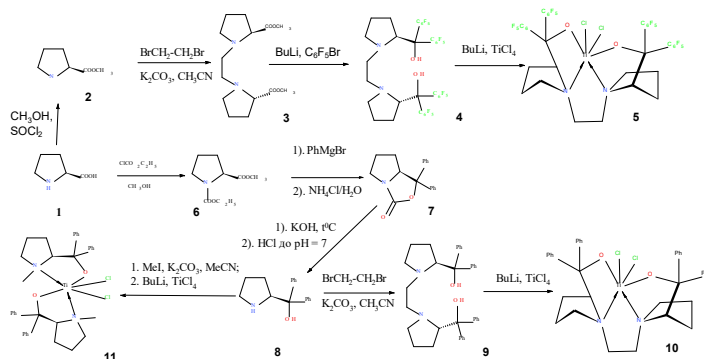


Схема. Синтез производных пропиона и титановых комплексов с их участием

Для проверки влияния C₂ линкера, связывающего пирирольные кольца в лиганде, на каталитическую активность системы представлялось целесообразным получить бидентатный лиганд, в котором отсутствует такая жесткая связь. Для этого полученный ранее дифенилпропинол **8** был проалкилирован йодистым метилом по методике [4] и полученный таким образом N-метилдифенилпропинол был использован в качестве лиганда для синтеза титандихлоридного комплекса **11**. Все полученные в данной работе титандихлоридные комплексы (**5**, **10** и **11**) синтезированы взаимодействием литиевых производных соответствующих лигандов и тетрахлорида титана (Схема 1) и использованы в реакции полимеризации этилена *in-situ*, т.е. без их выделения в индивидуальном состоянии. Наивысшую каталитическую активность проявил фторсодержащий комплекс **5** (до 370 кг ПЭ/моль Ti). Сделан вывод о существенном влиянии электронных и геометрических параметров лиганда на каталитические свойства координационного соединения. Введение перфторфенильных заместителей, помимо увеличения активности, приводит к росту молекулярной массы полиэтилена вплоть до образования сверхвысокомолекулярного полимера (2,7-4,2 млн Да) с температурой плавления 142-145°C.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №19-03-00312).

Ссылки

1. Tuskaev V. A., Gagieva S. Ch., Maleev V. I., Borissova A. O., Solov'ev M. V., Starikova Z. A., Bulychev B. M., Polymer **2013**, 54, 4455-4462.
2. Gagieva S. Ch., Tuskaev V. A., Fedyanin I. V., Buzin M. I., Vasil'ev V. G., Nikiforova G. G., Afanas'ev E. S., Zubkevich S. V., Kurmaev D. A., Kolosov N. A., Mikhaylik E. S., Golubev E. K., Sizov A. I., Bulychev B. M., J. Organomet Chem **2017**, 828, 89-95, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.026>.
3. Gagieva S. Ch., Tuskaev V. A., Fedyanin I. V., Sizov A. I., Mikhaylik E. S., Golubev E. K., Bulychev B. M., Polyhedron **2017**, 122, 179-183, <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.007>.
4. Braga A. L., Paixao M. W., Westermann B., Schneider P. H. and Wessjohann L. A. J. Org. Chem. **73**, (2008), 2879-2882, DOI: 10.1021/jo702413n
5. Yang X., Li B. and Fu E. Synthetic Communications, **35**, (2005) 271-278, DOI: 10.1081/SCC-200048458.

УДК 608.2

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАМЕНТЕЛИ КАНИФОЛИ

Гапанькова Е.И., Латышевич И.А., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г.

Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», г. Минск, ул. Сурганова, 13
E-mail: elenagapankova@gmail.com

Канифольно-скипидарное производство основано на наличии в древесине экстрактивных веществ и способности их самопроизвольно выделяться при ранении хвойных деревьев, извлекаться из различных частей хвойных и лиственных пород древесины. Большое значение придается производству вторичных продуктов на основе канифоли, скипидара, хвойно-эфирных масел. Еще в начале 70-х гг. XX века была сформулирована крупная научная проблема – замена канифоли продуктами схожими по своей функциональности в связи с дефицитом живичной сосновой канифоли. В Центральном научно-исследовательском и проектно-институте лесохимической промышленности (г. Горький, СССР) проводились пути поиска заменителей канифоли, в результате чего были разработаны способы получения соолигомера стирола и малеинового ангидрида [1] и вторичных продуктов на его основе: натриевых солей – для проклейки бумаги [2], эфиров – для лакокрасочной [3], резинотехнической и нефтяной [4] промышленности. Однако, технология неразрывно связана с использованием растворителей, что, представляет некоторую сложность. Впервые в мировой практике лесохимии было предложено получение новых малеиновых аддуктов – канифолетерпеностирольномалеиновых (КТСМА) [5] – заменителей канифоли, полученных путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом. Использовали смесь терпентин/стирол при соотношении соответственно, мас. %: 95/5 – 30/70, а малеиновый ангидрид – в количестве 46–83% от массы реакционной смеси. КТСМА – твердые стекловидные вещества светло-желтого цвета, растворимы в спиртах, эфирах и ацетоне. Полученные аддукты могут являться ценным лесохимическим сырьем для синтеза на их основе эфиров, резинатов, имидов и т.д.

Ссылки

- [1] Полуйко Е.Г., Афанасьева В.В., Белобородова Л.Г., Колесова И.И. Способ получения соолигомера стирола с малеиновым ангидридом / а.с. SU 730709. – Оpubл. 1980.
- [2] Крылатов Ю.А., Волков В.А., Лихтман М.И. Состав для проклейки бумажной массы / а.с. SU 502995. – Оpubл. 1976.
- [3] Падерин В.Я. Дюдькова Н.А., Виноградова Н.Л. Опытнo-промышленная выработка эфиров стиромалея для лакокрасочной промышленности // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1991. – № 6. – С. 18–19.
- [4] Чудинов, С.В. Справочник лесохимика. – М. : Лесная промышленность, 1987. 272 с.
- [5] Ключев А.Ю., Агабеков А.Е., Пучкова Н.В., Прокопчук Н.Р., Мулярчик В.В., Данишевский В.Н. Канифолетерпеностирольномалеиновая смола и способ ее получения / Патент BY 10641. – Оpubл. 2007.

УДК 541.64: 547. 458.81

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИЛАКТИДА, СОДЕРЖАЩИЕ ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА

Гасымов М.М., Нечаева А.М., Кузнецова О.П., Роговина С.З., Ломакин С.М., Прут Э.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail: 123zzz321@inbox.ru*

Получение наполненных композиционных материалов на основе полимеров различных классов, содержащих графен и его производные, в настоящее время является одним из активно развивающихся направлений современного материаловедения. Интерес к подобным системам обусловлен широкими перспективами их практического применения. В этой связи разработка полимерных композиций полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)-восстановленный оксид графена (ВОГ) и синтезируемый из природного сырья полилактид (ПЛА)-ВОГ, представляет собой перспективное направление работ проводимых в этой области.

В данной работе был использован ВОГ, синтезированный в ИХФ РАН по методу Хаммерса. Композиции, содержащие 0,05-0,25 мас.% ВОГ, были получены твердофазным смешением компонентов под действием сдвиговых деформаций в смесителях различного типа (роторный диспергатор и смеситель Brabender). При изучении механических свойств композиций было установлено, что с увеличением содержания наполнителя характер изменения механических параметров различен. Так, если для композиций ПЭНП-ВОГ увеличение количества наполнителя приводит к незначительному уменьшению всех механических характеристик (модуля упругости E , предела прочности σ_p и удлинения при разрыве ϵ_p), то для композиций ПЛА-ВОГ наблюдается противоположная зависимость, т.е. возрастание всех параметров с увеличением содержания наполнителя. Такая разница в поведении композиций может быть связана как с различием использованного оборудования (роторный диспергатор при смешении ПЭНП с ВОГ и смеситель Brabender при смешении ПЛА с ВОГ) и, следовательно, разной величиной создаваемых сдвиговых деформаций, так и с природой полимеров. Если в случае ПЛА наблюдаемое изменение параметров может являться следствием взаимодействия функциональных групп ПЛА с гидроксильными группами ВОГ, то для системы ПЭНП-ВОГ такое поведение, возможно, обусловлено агрегацией частиц ВОГ в процессе смешения. Методами ТГА и ДСК было исследовано теплофизическое поведение ПЛА и ПЭНП в полученных композициях и показано, что в отличие от композиций на основе ПЭНП, добавление ВОГ к ПЛА приводит к уменьшению степени кристалличности, повышению температуры холодной кристаллизации и незначительному увеличению температуры плавления. Обнаруженный эффект связан, по-видимому, со снижением сегментальной подвижности макромолекул ПЛА с ростом концентрации ВОГ.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания АААА-А17-117040610309-0

УДК 691.175.2

СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, ПТФЭ И ЭТФЭ С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ Al-Cu-Fe

Головкова Е.А.¹, Теплов А.А.¹, Белоусов С.И.¹, Голубев Е.К.¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт, Москва, пл. академика Курчатова, д. 1

Проведено сравнение свойств полученных композитов на основе ПТФЭ $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ [1], СВМПЭ $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ [2] и ЭТФЭ $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n$ [3] с различным содержанием квазикристаллического наполнителя (QC) Al-Cu-Fe, состоящего из частиц со средним размером 6 мкм при значительной доли частиц субмикронного размера. Проведены рентгеноструктурные, трибологические исследования и исследования морфологии полученных композитов, а также их теплофизических свойств. Введение наполнителя в определенной области концентраций на порядок (в случае матрицы ЭТФЭ) и три порядка (ПТФЭ) увеличивает износостойкость в отличие от СВМПЭ/QC, что, по-видимому, связано с более низкой адгезией наполнителя и полимерной матрицы в случае СВМПЭ. Это предположение подтверждается рядом фактов: а) в композитах СВМПЭ/QC при некотором времени t^* трибологического испытания происходит резкое повышение коэффициента трения, причем t^* с увеличением содержания наполнителя уменьшается, что говорит о выкрашивании частиц наполнителя, а в композитах на основе ЭТФЭ и ПТФЭ этого явления не наблюдается; б) износостойкость с увеличением содержания наполнителя в композитах СВМПЭ/QC падает, по-видимому, из-за абразивного действия выкрашиваемых частиц, а в композитах на основе ЭТФЭ и (вплоть до 16 об. %) ПТФЭ износостойкость увеличивается; в) в композитах с матрицей ПТФЭ и ЭТФЭ введение наполнителя приводит к изменению морфологии: вокруг квазикристаллических частиц появляются сферолиты, в то время как в матрице на основе СВМПЭ они не наблюдались; г) в композитах на основе ПТФЭ при малых концентрациях наблюдается максимум степени кристалличности (СК); пункты в) и г) свидетельствуют о том, что частицы квазикристалла являются центрами кристаллизации полимера, и о лучшей адгезии их с матрицами ПТФЭ и ЭТФЭ. Износостойкость, адгезия наполнителя с матрицей и содержание фтора в ряду СВМПЭ, ЭТФЭ и ПТФЭ коррелируют между собой. СК определялась рентгенографически как в режиме симметричной съемки, так и при скользящем падении пучка, а также методом ДСК, что дало возможность определить влияние трения на СК в приповерхностных слоях и объеме образцов композитов.

Ссылки

- [1] Tsetlin M.B. et al.// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2018. Vol. 12, №2 –Р. 277-285.
- [2] Tsetlin M.B. et al.// Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. Vol. 9, №5 – Р 1077-1084.
- [3] Цетлин М.Б. и др.// Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2017. № 3. – С. 39-46.

УДК 547.418; 544-971.2; 544-971; 4544.3.0

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ОКСИМИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

О. Н. Голодков¹, Н. Н. Смирнова², А. В. Маркина², Н. В. Абарбанель²,
Я. С. Самосудова², П. Д. Афолина².

¹Институт проблем химической физики РАН, 142432

Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1.

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.

E-mail: oleg@icp.ac.ru

Полиоксимы (ПОК) вызывали и вызывают повышенный интерес как в науке, так и в промышленности. Разнообразие областей применения этих полимеров обусловлено наличием в их структурах оксимной (=N-OH) группы. Возможно применение полиоксимов в качестве флокулянтов, сорбентов тяжелых металлов, селективных мембран, компонентов катализаторов, создание на их основе новых медико-биологических полимеров [1]. В ИПХФ РАН была найдена эффективная методика оксимирования линейных чередующихся алифатических поликетон (ПК) [2]. Сейчас ПК это выпускаемые промышленностью и относительно недорогие полимеры. В дальнейшем удалось значительно улучшить эту методику [3]. Оказалось, что оксимирование ПК можно эффективно осуществлять в водном растворе. В этом докладе сообщается о полученных результатах.

Термодинамические свойства полиэтиленоксида полученного оксимированием чередующегося сополимера СО и этилена были изучены методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в области 6 – 650 К. Была исследована температурная зависимость теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений. В изотермическом калориметре со стационарной бомбой была измерена энергия его сгорания при 298.15 К. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны стандартные термодинамические функции для области от $T \rightarrow 0$ до 400 К, стандартная энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования частично кристаллического полимера при $T = 298.15$ К, а также термодинамические характеристики его синтеза в области 298.15 – 400 К. Проведено сравнение термодинамических свойств полиэтиленоксида с ранее изученным поликетон (сополимером монооксида углерода и этилена).

Ссылки

- [1] Хабибуллина А.Г., Антоник Л.М., Вакульская Т.И., Воронков М.Г. Доклады Академии наук. - 2002. Т. 385, №5. С. 641-643
- [2] Голодков О. Н., Белов Г.П. Известия АН., Серия химическая, 2013. С.2624.
- [3] Пат. РФ 2571227 С1 (опубл. 2015). Способ получения поликетоксида.

УДК 691.175.746

СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ СЕНСОРОВ НА ВЛАЖНОСТЬ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СФЕР В ГИДРОГЕЛЕВОЙ МАТРИЦЕ

Гончаренко А.О., Нетеребская В.О., Морозова С.М., Виноградов А.В.

Международная лаборатория SCAMT, университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: goncharenko@scamt-itmo.ru

Формирование оптического отклика вследствие взаимодействия света с упорядоченными микро- и наноструктурами представляют большой интерес для борьбы с контрафакцией [1]. Перспективным методом получения упорядоченных структур является струйная печать, которая позволяет точно и избирательно наносить материал на субстрат и характеризуется меньшей стоимостью по сравнению с лазерной абляцией, ионным травлением и фотолитографией [2]. В данной работе методом суспензионной полимеризации были синтезированы сферы диаметром 140 нм из сополимера стирола с акриловой кислотой в соотношении 19:1. На основе полученной дисперсии были созданы чернила и оптимизированы их реологические свойства: вязкость – 4,8 сП, поверхностное натяжение – 64,49 Н/м, ζ -потенциал – 22,30 мВ. Различные шаблоны были напечатаны на кремниевых и стеклянных подложках с помощью струйного принтера – Dimatix Fujifilm 2851. После покрытия рисунка хитозаном образуется гидрогель чувствительный к влаге (рисунок 1, А). Проявление цвета наблюдается в результате увеличения расстояния между частицами сфер за счет набухания хитозана и изменения параметров Брэгговской решетки (рисунок 1, Б и В).

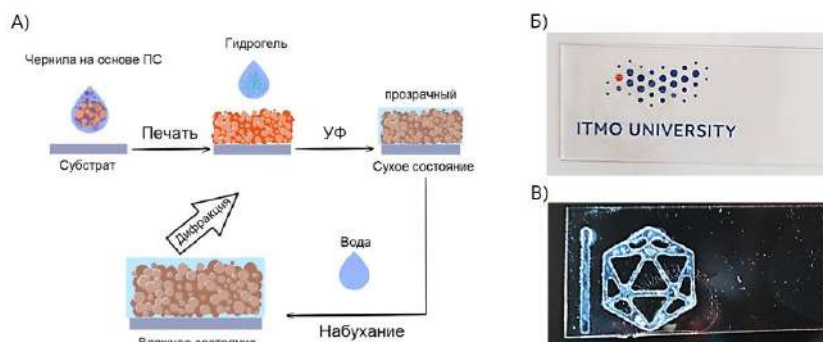


Рисунок 1. А) Схема приготовления опаловой голограммы. Фотография покрытия Б) до нанесения воды; В) после нанесения воды.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект №16-19-10346) и Министерством Высшего образования РФ (проект № 075-15-2019-1896).

Ссылки

- [1] Du, X. Water as a colorful ink: transparent, rewritable photonic coatings based on colloidal crystals embedded in chitosan hydrogel / X. Du, T. Li, L. Li, Z. Zhang, T. Wu // J. Mater. Chem. – 2015. Vol. 3, – P. 3542-3546.
- [2] Keller, K. Inkjet Printing of Multicolor Daylight Visible Opal Holography/ K. Keller, A. Yakovlev, E. Grachova, A. Vinogradov // Adv. Funct. Mater. – 2018. Vol. 1706903, – P. 1-9.

УДК 541.68.

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦЕПИ С ПОЛЯРНЫМИ ГРУППАМИ ПРИ ПРИЛОЖЕНИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Гордиевская Ю.Д.^{1,2}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

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

Методом молекулярной динамики исследуется конформационное поведение полимерной цепи, полярные группы которой представляют собой пару: заряженное звено основной цепи и противоположно заряженная боковая группы (Рис.1), при приложении внешнего электрического поля. Данная модель может описывать поведение иономеров, цвиттер-ионных полимеров, диэлектрических эластомеров. Такие полимеры являются электроактивными за счёт наличия структурных составляющих, имеющих дипольные моменты. Приложение электрического поля приводит к ориентации дипольных моментов, что в свою очередь вызывает изменение конформации цепей, их реорганизации, и, соответственно, изменение характеристик всего образца. На этом свойстве диэлектрических полимеров основаны электромеханические преобразователи, которые эксплуатируются в областях автоматизации и робототехники, при протезировании и создании искусственных органов [1,2]. Было показано, что приложение электрического поля приводит к вытягиванию дипольной цепи (цепи с полярными группами) вдоль направления вектора напряжённости в случае малополярных растворителей и к появлению спиральности при определённых условиях.

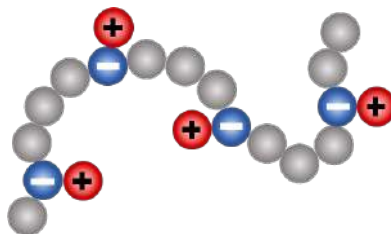


Рисунок 1. Схематическое представление полимерной цепи, имеющей полярные группы.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № 14.W03.31.0018, грант Правительства Российской Федерации в соответствии с Постановлением № 220 от 9 апреля 2010 г.) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. Гордиевская Ю.Д. благодарит Фонд развития теоретической физики «БАЗИС».

Ссылки

- [1] Ariano P. et al. Polymeric materials as artificial muscles: an overview //Journal of applied biomaterials & functional materials. – 2015. – Т. 13. – №. 1. – С. 1-9.
- [2] Brochu P., Pei Q. Advances in dielectric elastomers for actuators and artificial muscles //Macromolecular rapid communications. – 2010. – Т. 31. – №. 1. – С. 10-36.

УДК 541.64:542.954

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКОГО ПОЛИАМИДОИМИДА С Mg и Ni-СОДЕРЖАЩИМИ ХРИЗОТИЛОВЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Губанова Г.Н., Кононова С.В., Масленникова Т.П.,* Вылегжанина М.Э., Волков А.Я.

*Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,
Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., д. 31*

**Институт химии силикатов им. Гребениčkова Российской Академия Наук,
Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, д.2
E-mail: gubanovagn@yandex.ru*

В рамках разработки новых композиционных мембран, предназначенных для работы в экстремальных условиях, проведено сравнительное исследование структурно-морфологических и термических свойств нанокмпозитов на основе полиамидоимида (ПАИ) и хризотилowych нанотрубок. Нанокмпозиты были синтезированы из карбоксифенилфталимида с диаминодифениловым эфиром и Mg-содержащих гидросиликатных нанотрубок (НТ-1) $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$, а также НТ-2 смешанного состава $\text{Mg}_2\text{NiSi}_2\text{O}_5(\text{OH})$.

Методом рентгеновской дифракции установлено мезоморфное состояние пленки ПАИ, которое сохраняется при введении в матрицу до 2 вес% трубок НТ-1. Введение нанотрубок смешанного состава (НТ-2) нарушает порядок укладки макромолекул и приводит к аморфизации матрицы (малоугловой рефлекс, присутствующий на дифрактограмме немодифицированного ПАИ не наблюдается). В то же время, на дифрактограмме композиционной пленки ПАИ/НТ-2 регистрируются рефлексы при углах $2\theta=12.6^\circ$ и $2\theta=24.7^\circ$, характерные для смешанных нанотрубок. Таким образом, введение эквивалентного количества (2 вес %) НТ-2, в отличие от композитов с НТ-1 разрушают мезоморфную структуру матрицы, но обнаруживают собственную кристаллическую структуру в силу агрегации наночастиц, которая наблюдается на микрофотографиях низкотемпературных сколов, полученных методом СЭМ.

Методом ДМА установлена анизотропия механических свойств ПАИ, которая сохраняется при введении в полимер до 2 вес.% НТ-1. Модули упругости ПАИ в стеклообразном состоянии составляли 6.4 и 1.65 ГПа (для двух взаимно перпендикулярны направлений). Введение нанотрубок НТ-2 приводит к снижению значений модуля, что не наблюдалось для композитов с нанотрубками НТ-1. Методом АСМ на поверхности пленок ПАИ было выявлено наличие ориентированных доменов, что может являться причиной анизотропии механических свойств ПАИ и композитов на его основе. По данным сканирующей электронной микроскопии нанотрубки смешанного состава имеют закрытые концы, что приводит к сокращению количества гидроксильных групп, способных взаимодействовать с растворителем и полярными группами полимера. Данное обстоятельство согласуется с результатами термического анализа матричного полимера и нанокмпозитов на его основе.

УДК 541.66

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ

Гумеров Р.А.¹, Потемкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119234*

Email: gumerov@polly.phys.msu.ru

Создание «умных» полимерных систем чувствительных к внешним воздействиям является актуальной задачей для ряда высокотехнологичных приложений, связанных адресной доставкой лекарственных средств, контролированием вязкости полимерных растворов при изменении температуры, получения эффективных стабилизаторов эмульсий и т.д. В связи с этим перспективными могут быть макромолекулярные соединения, имеющие в своем составе как "активные" (термочувствительных), так и "пассивные" (постоянно растворимые) структурные элементы, что позволит регулировать амфифильность сополимеров за счет изменения температуры. Другими словами, в таких полимерных системах надмолекулярные структуры могут создаваться или разрушаться при нагреве или охлаждении. При этом важным (и малоизученным) аспектом является гребнеобразная структура синтезируемых макромолекул. Например, для решения задач эффективной доставки лекарств необходимо устранить межмолекулярную агрегацию амфифильных полимеров и добиться формирования только так называемых мономолекулярных мицелл. При должном выборе параметров (плотность пришивки боковых цепей, селективность растворителя, расположение нерастворимых групп в боковых цепях и др.) разветвленность будет является одной из ключевых характеристик, подавляющих агрегацию.

В данной работе методами компьютерного моделирования были изучены гребнеобразные сополимеры, которых боковые цепи которых являются диблоками, а растворимость внутреннего блока может изменяться. Были рассмотрены как одиночные макромолекулы, так и раствор полимеров. Было исследовано влияние плотности пришивки боковых цепей, их композиции, а также качества растворителя на агрегационную способность макромолекул и конечную форму агрегатов. Полученные результаты являются актуальными как с точки зрения разработки научных основ для получения новых функциональных материалов, так и с точки зрения новизны фундаментальных исследований.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-12023. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 537.226:544.773.42:621.317.33

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА МЕХАНИЗМ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЦИАНАТ-ЭФИРНОГО ОЛИГОМЕРА

Гуров Д.А.², Новиков Г.Ф.^{1,2}

¹ Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д.1

² Лаборатория фотоэлектрофизики, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

E-mail: dgurov@icp.ac.ru

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (ШДС) были изучены образцы олигомера бисфенола А дицианата (БАДЦи) с концентрациями катализатора на основе ацетилацетоната металла переходной группы с валентностью (III): 44, 88, 175, 350 мд. в интервале температур 120-150 °С. Анализ данных по эволюции частотной зависимости проводимости $\text{Re}\sigma^*(f)$ в ходе отверждения олигомерной смеси БАДЦи показал, что обнаруженные два максимума обусловлены проводимостью на постоянном токе и отражают микрофазовое разделение связанное с образованием карбамат-производных полупродуктов реакции [1]. Получены значения энергии активации для процессов образования интермедиатов при различных концентрациях катализатора.

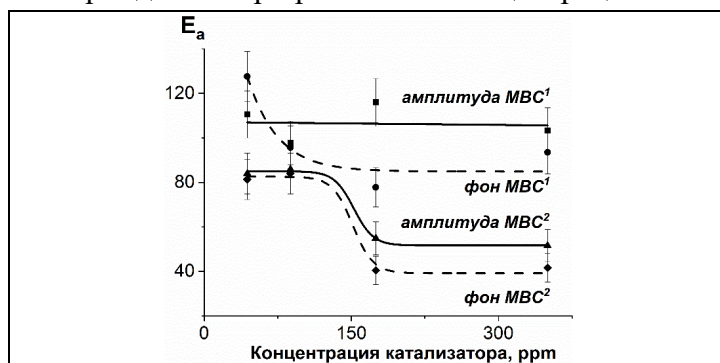


Рис. 1 Значения энергии активации для фона и амплитуды максимума проводимости МВС в зависимости от концентрации катализатора.

Из полученных данных по энергии активации процессов внутри отверждаемой смеси (Рис. 1) и результатов ИК спектроскопии были сделаны выводы о механизме реакций, протекающих в процессе отверждения цианат-эфирного олигомера. Уточненный механизм реакции предполагает следующие стадии отверждения: 1) образование иминокарбамата; 2) образование иминного димера; 3) образование

иминного тримера; 4) образование циклотримера. Описывая механизм реакции таким образом возможно учесть наличие двух полупродуктов, которые находятся в квазистационарном состоянии.

Ссылки:

[1] Д.А. Гуров, Е.В. Рабенко, Г.Ф. Новиков, Изучение процесса отверждения цианат-эфирного олигомера методом диэлектрической спектроскопии // Известия академии наук. Серия химическая. – 2018. - № 6. – С. 1045-1050

УДК 541.64:542.952:547.1'128

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРА, 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

Джаббаров И.М.¹, Давлетбаева И.М.¹, Гумеров А.М.¹, Файзулина З.З.¹,
Давлетбаев Р.С.², Зарипов И.И.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68

²Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, 420111 Карла Маркса 10

E-mail: gumerov_a@mail.ru

Одна из характерных особенностей блок-сополимеров заключается в их способности выстраиваться в разнообразные надмолекулярные структуры, оказывающие влияние на их физико-механические и физико-химические свойства.

Возможности управления как макромолекулярной, так и надмолекулярной архитектурой заложены в синтезе мультиблок-сополимеров (МБС) на основе макроинициаторов, представляющих собой триблок-сополимеры оксидов пропилена и этилена (ППЭГ), октаметилциклотетрасилоксана (D₄) и 2,4-толуиленидиизоцианата. В данной работе синтез МБС осуществлялся с использованием макроинициаторов, модифицированных ассоциированными в олигомерной среде амфифильными разветвленными производными кремнезема (ASiP) [1].

Установлено, что в результате последовательности химических реакций изоциануратные циклы, инициированное формирование которых происходит на активных центрах МБС, объединяются в единую полиизоциануратную сетку, создавая ядро, по периферии которого «укладывается» оболочка, состоящая из МБС. В результате возникает возможность влиять на строение макромолекулярной и надмолекулярной структуры, манипулируя размерами «ядра», толщиной и особенностями выстраивания слоев «оболочки» как основных элементов, предопределяющих возникновение в полимере пустот, их объема и способности удерживать органические реагенты.

Использование ASiP при синтезе МБС способствует увеличению конверсии D₄ и оказывает влияние на процессы надмолекулярной организации получаемых блок-сополимеров и сорбционную активность полимеров. Показано, что увеличение молекулярной массы полидиметилсилоксановой составляющей МБС и усиление процессов микрофазового разделения приводит к проявлению этими полимерами селективной проницаемости углеводородов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 19-03-00280.

Ссылки

[1] R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizulina, I.M. Davletbaeva, D.S. Domrachova, A.M. Gumerov *RSC Advances*, **2019**, 9, 21233.

УДК

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ОЛИГОИМИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Добровский А.Ю., Назарычев В.М., Борздун Н.И., Ларин С.В., Люлин С.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31

e-mail: aleksey_dobrovsky@mail.ru

Исследование структурного упорядочения полимерных цепей вблизи поверхности графена является перспективным направлением для создания материалов с контролируемыми свойствами. Для таких целей могут использоваться полиимиды (ПИ), химическая структура которых содержит гетероциклические и ароматические фрагменты. Так, например, различная ориентация цепей в нанокompозитах на основе ПИ относительно осей симметрии графена может приводить к различным механическим свойствам образцов при их деформации вдоль разных направлений. Изучение молекулярных механизмов, ответственных за структурное упорядочение длинных полимерных цепей по отношению к этим осям, является сложной и комплексной задачей. Поэтому в данной работе выполнено предварительное исследование процессов, происходящих при структурном упорядочении цепей относительно осей графена на более простых системах – мономере и димере.

Для изучения структурного упорядочения мономеров и димеров ПИ BPDA-P3, aBPDA-P3 и ODPA-P3 вблизи поверхности графена было выполнено компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с использованием полноатомных моделей. ПИ BPDA-P3, aBPDA-P3 и ODPA-P3, были синтезированы в Технологическом Университете Дельфта (Нидерланды). Исследуемые ПИ имеют одинаковый диаминовый фрагмент 1,4-бис[4-(4-аминофенокси)феноксибензол (P3) и различные диангидридные фрагменты на основе 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой (BPDA), 2,3',3,4'-бифенилтетракарбоновой (aBPDA) и 3,3',4,4'-оксидифталиевой (ODPA) кислот. Компьютерное моделирование рассматриваемых систем проводилось из нескольких начальных конфигураций в широком диапазоне температур 300–600 К.

Было обнаружено, что мономеры трех рассматриваемых ПИ не упорядочиваются вблизи поверхности графена. При этом вне зависимости от начальной конфигурации димеры кристаллизующегося ПИ BPDA-P3 и кристаллизующегося при добавлении графена ПИ ODPA-P3 ориентируются вдоль выделенного направления – одной из осей симметрии графена. Стоит отметить, что упорядочение димеров аморфного ПИ aBPDA-P3 практически не наблюдается, что может быть связано с наличием конформационного изгиба в его диангидридном фрагменте.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках договора № 18-29-19123 мк. Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, 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 суперкомпьютеров МСЦ РАН.

УДК 547, 547.1

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПАВ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Ежова А.А.¹, Грицкова И.А.¹, Чалых А.Е.², Чвалун С.Н.¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет,

г. Москва, 119571, Проспект Вернадского, д. 86

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук,

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

E-mail: ezhova.anna.a@yandex.ru

В ранее опубликованных работах было показано, что нерастворимые в воде кремнийорганические ПАВ являются эффективными стабилизаторами полимерных суспензий [1-2]. Исследуемые кремнийорганические вещества представляли собой олигодиметилсилоксан линейного строения, содержащие на обоих концах цепи функциональные группы различной природы.

С целью повысить устойчивость полимерной суспензии, а также увеличить концентрацию функциональных групп на поверхности полимерных частиц, нами были выбраны кремнийорганические соединения, имеющие гребнеобразное строение с высокой концентрацией функциональных групп, таких как amino- и карбоксильных.

В работе исследованы коллоидно-химические свойства кремнийорганических ПАВ нового строения, построены изотермы межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ/вода и изотермы сжатия пленок Ленгмюра. Было показано, что олигодиметилсилоксаны гребнеобразного строения характеризуются большей поверхностной активностью, чем ранее использованные кремнийорганические соединения. На основании полученных изотерм межфазного натяжения, данных о взаимодиффузии системы полимер-ПАВ, а также результатов фотоэлектронной спектроскопии был предложен механизм формирования межфазного адсорбционного слоя на поверхности частиц во время полимеризации.

В присутствии олигодиметилсилоксанов гребнеобразного строения были получены полимерные суспензии с содержанием полимера до 50 масс.% с диаметрами части до 2,2 мкм. Полученные полимерные суспензии отличались высокой агрегативной устойчивостью, а также устойчивостью к действию электролитов и циклам замораживание-размораживание.

Ссылки

[1] Shragin, D.I. Novel Approach to Synthesis of Monodisperse Polymeric Microspheres: Heterophase Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in Presence of Water-Insoluble Functional PDMSs / D.I. Shragin, I.A. Gritskova, V.M. Kopylov, E.V. Milushkova, L.A. Zlydneva, S.M. Levachev // Silicon. – 2015. V. 7, № 2. – P. 217-227.

[2] Gritskova, I. A. Polymerization of Styrene in the Presence of Carboxyl-Containing Polydimethylsiloxane and Its Mixture with Oxyethylated Poly(propylene glycol) / I. A. Gritskova, D.B. Adikanova, V.S. Papkov, N.I. Prokopov, D.I. Shragin, S.A. Gusev, S.M. Levachev, E.V. Milushkova, A.A. Ezhova, and A.D. Lukashevich // Polymer Science, Series B – 2016. Vol. 58 № 2 – P.163-167.

УДК: 541.64

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ, ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.

*Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004, Чернышевского 173,
e-mail: azamat-z@mail.ru*

В докладе представлены результаты изучения взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов и сополимеров на их основе с их реологическими, термическими и физико-механическими свойствами, обуславливающими возможность их применение в аддитивных технологиях.

Апробация синтезированных полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов и сополимеров на их основе в 3D-печати методом FDM и последующее исследование физико-механических свойств напечатанных образцов, показали, что полученные полимерные материалы перспективны для применения в технологиях 3D-печати [1,2]. Показано, что повышение содержания 4,4'-дигидроксидифенила в сополимере полиэфиркетона приводит к снижению его степени кристалличности, что положительно сказывается на качестве 3D-печати изделий, благодаря снижению скорости кристаллизации.

Одним из более значимых достижений является возможность применения, синтезированных сополифениленсульфонов с кардовыми фрагментами и сополиариленэфиркетонов в аддитивных технологиях с сохранением у изделий высоких физико-механических свойств, сопоставимых с литьевыми.

Ссылки

- [1] Zhansitov A.A. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing / Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu. // Fibre Chemistry. – 2018. Vol. 49, №6. P. – 414-419.
- [2] Zhansitov A.A. Development of technology of polysulfone production for 3D printing / Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Kurdanova Zh.I., Shabaev A.S., Khashirov A.A., Mikitaev A.K. // High Performance Polymers, – 2017. Vol. 29, №6. P. – 724-729-419.

УДК 544.473

**DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИИ АКТИВАЦИИ
МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ АРИЛОКСИДОМ
ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ
(2,6-^tBu₂-C₆H₃O)AlⁱBu₂**

Жарков И.В., Жуков С.А., Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бравая Н.М.,
Саратовских С.Л., Бабкина О.Н.

¹ ИИХФ РАН, Моск. обл., Черноголовка., Пр. Академика Семенова, 1
E-mail: igor.zharkov@phystech.edu

Металлоценовые (м.ц.) каталитические системы широко используются для получения уникальных полиолефиновых продуктов. Актуальной задачей является молекулярный дизайн двух основных компонентов каталитической системы: металлоценового комплекса переходного металла IV группы и Льюисово-кислотного активатора. Согласно общепринятым представлениям, каталитическая полимеризация олефинов на м.ц. системах имеет ионно-координационный механизм, активным центром является катион м.ц. комплекса; роль активатора заключается в образовании слабо координированного противоиона.

В данной работе в качестве активатора используются стерически затрудненные арилоксиды диизобутилалюминия, предлагаемые в качестве альтернативы традиционным активаторам: метилалюмоксану (MAO) и перфторфенилборанам и боратам. Приводятся данные по активностям каталитических систем металлоценовый комплекс/активатор в полимеризациях этилена и пропилена. В качестве активатора выступает арилоксид (2,6-^tBu₂-C₆H₃O)AlⁱBu₂, подборка м.ц. комплексов следующая: - *rac*-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrMe₂, *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂, *rac*-EtInd₂TiMe₂, *rac*-EtInd₂HfMe₂, *meso*-EtInd₂HfMe₂, Ph₂CFluCpHfMe₂, *rac*-EtInd₂ZrMe₂, Cp₂TiMe₂. По активности металлоцены располагаются в ряду: *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂ > *rac*-EtInd₂ZrMe₂ > *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrMe₂ > *rac*-EtInd₂HfMe₂ > (*rac*+*meso*-)EtInd₂TiMe₂ > Cp₂ZrMe₂.

Для начальных стадий процесса полимеризации (образование активного центра, первое и второе внедрение олефина) было проведено квантово-химическое моделирование. Оценены энергии образования комплекса активатора с рассматриваемыми металлоценами; в качестве метрики эффективности образования катионного активного центра оценены энергии ионной диссоциации комплексов, с учетом влияния растворителя в рамках континуальной модели. Ряд по оцененным эффективности образования активного центра: *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂ > *rac*-EtInd₂TiMe₂ > *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrMe₂ > *rac*-EtInd₂ZrMe₂ > *rac*-EtInd₂HfMe₂ > Ph₂CCpFluHfMe₂ > Cp₂ZrMe₂. Потенциальные барьеры первого и второго внедрения этилена, пропилена оценены как в упрощенной катионной модели, так и в модели, учитывающей присутствие слабо координированного аниона. Полученные поверхности потенциальных энергий начальных стадий процесса сопоставлены с экспериментально наблюдаемой общей активностью каталитических систем.

УДК 541.18

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОГЕЛЕЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Жолудев С.И.¹, Ларина А.А.¹, Гумеров Р.А.¹, Потемкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119234
Email: zholudev@polly.phys.msu.ru*

Полимерные микрогели – макромолекулярные объекты, представляющие собой набухшую в растворителе полимерную сетку, полученную соединением линейных цепей поперечными сшивками. Отличительной особенностью микрогелей является их высокая чувствительность к внешним воздействиям, таким как температура и уровень pH, которая проявляется в виде сильного изменения объема (набухания или коллапса). В то время как поведение микрогелей сферической формы хорошо изучено, научный интерес представляют сетки цилиндрической формы, синтез которых стал возможен совсем недавно [1]. Ввиду анизотропии формы, в растворах цилиндрических микрогелей возможно возникновение квазижидкокристаллического упорядочения, параметр порядка которого может изменяться посредством набухания или коллапса частиц. Данная особенность может иметь важное прикладное значение, и таким образом несферические микрогели могут служить основой для создания функциональных систем в медицине и технике, таких как матрицы для направленного роста биологической ткани [2], плёнки с изменяющимся цветом и проницаемостью, и т.д.

В данной работе были изучены одиночные микрогели цилиндрической формы в растворе методом диссипативной динамики частиц. Исследовалось влияние начальных параметров модели: длины субцепи, соотношения сторон, массы - на коллапс цилиндрического микрогеля в растворе, на его структуру. Было показано, что в растворе в зависимости от параметров может наблюдаться одна из трёх форм цилиндрического микрогеля: цилиндр, капсула, шарообразная. При этом характер коллапса оказался зависимым от всех параметров модели: было установлено, что самоподобный коллапс (сохранение цилиндрической формы для любого параметра взаимодействия полимера с растворителем из рассматриваемого диапазона) соответствует модели с наименьшей длиной субцепи, слабо выраженной анизотропией и большей массой.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ. Моделирование проводилось на суперкомпьютере Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского Государственного Университета.

Ссылки

- [1] A. J. D. Krüger, J. Köhler, S. Cichosz, J.C. Rose, D.B. Gehlen, T. Haraszti, M. Möller, L. DeLaporte A Catalyst-Free, Temperature Controlled Gelation System for in-Mold Fabrication of Microgels // Chem. Commun. 2018. Vol. 54, P. 6943–6946.
- [2] J. C. Rose, M. Cámara-Torres, K. Rahimi, J. Köhler, M. Möller, L. De Laporte Nerve Cells Decide to Orient inside an Injectable Hydrogel with Minimal Structural Guidance // Nano Lett. 2017. Vol.17, P. 3782–3791.

УДК 54.01, 54.03

НАСКОЛЬКО ХОРОШО МОЖНО ПРЕДСКАЗЫВАТЬ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (МАКРО)МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ МЕЗОСКОПИЧЕСКОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ?

Иванов В.А.¹, Мартемьянова Ю.А.¹, Комаров П.В.²

¹ МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет, 119992 Москва

² Тверской государственный университет, 170100 Тверь

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

В докладе будет представлен обзор недавних работ по мезомасштабному компьютерному моделированию конформационных и динамических свойств нескольких (макро)молекулярных систем. В наших исследованиях мы использовали метод динамики диссипативных частиц (ДДЧ) [1,2]. В рамках подхода многомасштабного компьютерного моделирования мы разработали крупнозернистые (КЗ) модели для полимерных нанокомпозитов [3], органических и водных растворов лецитина и желчных солей [4,5], полиимидов [6], прекурсоров полиакрилонитрильных волокон, полиуретанов и рассчитали для этих систем ряд структурных и динамических характеристик. Разработанные модели позволяют выйти на линейные масштабы вплоть до микрометров и времена вплоть до миллисекунд. На примере нескольких систем будет показано, как можно сохранить в КЗ модели наиболее важную информацию о химической структуре (макро)молекул, которая имеет решающее значение для правильного представления макроскопических свойств этих систем.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-01254) с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

- [1] Groot R.D., Warren P.B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation // J. Chem. Phys. 1997. V.107. P.4423.
- [2] Español P., Warren P.B. Perspective: Dissipative particle dynamics // J. Chem. Phys. 2017. V.146. P.150901.
- [3] Komarov P., Markina A., Ivanov V. Influence of surface modification of halloysite nanotubes on their dispersion in epoxy matrix: Mesoscopic DPD simulation // Chem. Phys. Lett. 2016. V.653. P.24.
- [4] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.H., Self-assembly of micelles in organic solutions of lecithin and bile salt: Mesoscale computer simulation // Chem. Phys. Lett. 2016. V.664. P.16.
- [5] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S. H. Self-Assembly of Lecithin and Bile Salt in the Presence of Inorganic Salt in Water: Mesoscale Computer Simulation // J. Phys. Chem. B. 2017. V.121. P.7878.
- [6] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Larin S., Kenny J., Lyulin S., Effect of polymer chain stiffness on initial stages of crystallization of polyetherimides: coarse-grained computer simulation // J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics. 2017. V.55. P.1254.

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН – CdS НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ

Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Кривандин .А.В.¹, Завьялов С.А.², Журавлева Т.С.¹

¹ ФГБУН Институт биохимической физики им.Н.М.Эмануэля РАН, 119334 Москва, , ул. Косыгина, 4

² ФГБУ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл.

Академика Курчатова, 1

E-mail: olga@deom.chph.ras.ru

Для тонких пленок (толщина $d \leq 0.2$ мкм) полимерных нанокомпози́тов на основе поли-*n*-ксилилена и сульфида кадмия (ППК-CdS), полученных методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из оптического кварца, проведены исследования при комнатной температуре оптических спектров поглощения, топографии поверхности (АСМ-метод) и структуры (РД-метод, рентгеновская дифракция в больших углах) в зависимости от содержания наполнителя CdS ($C \sim 5\text{--}13.5$ об. %).

Измерения спектров поглощения проводили в интервале длин волн 200-900 нм. При увеличении содержания наполнителя в нанокомпози́тах наблюдается немонотонный сдвиг спектров оптического поглощения в длинноволновую область с максимумом при концентрации $C_0 \approx 11$ об.%. Сдвиги спектров поглощения обусловлены изменениями размеров наночастиц.

АСМ-исследования в режиме контактной моды показали изменения топографии поверхности пленок с ростом концентрации наночастиц. В пленках происходит перестройка структуры поверхности: фибриллярная структура переходит фибриллярно-глобулярную, а потом - в глобулярную. Также изменяются характеристики шероховатости (R_q и R_{max}) и характер распределения частиц матрицы по размерам. Из гистограмм дифференциального распределения получены зависимости распределения частиц по размерам. Показано, что с увеличением концентрации наполнителя CdS наблюдались немонотонные зависимости изменения размеров глобул матрицы с экстремальными значениями при концентрации $C \sim C_0$.

Исследования структуры нанокомпози́тов показали, что с ростом концентрации наполнителя происходят изменения как структуры матрицы - потеря кристалличности, так и наночастиц - переход из аморфной фазы в гексагональную структуру вюрцита, характерную для крупнокристаллического сульфида кадмия. Следует отметить, что изменения структуры полимерных нанокомпози́тов также происходили при $C \sim C_0 \geq 10.5\text{--}11$ об.% CdS.

Проведенные исследования указывают на корреляцию изменений в спектрах поглощения с изменениями поверхности и структуры нанокомпози́тов ППК-CdS.

УДК 541.64:539.199:546.56

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Исаева И. Ю.,  Елисеева Е.А., Остаева Г. Ю.

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ),
125319 Москва, Россия, Ленинградский проспект, 64
e-mail: irina-razumova-xim@yandex.ru

В работе изучены свойства медьсодержащего нанокатализатора для повышения эффективности процесса химико-термической обработки стали. Медьсодержащие наноразмерные частицы получены путем восстановления ионов меди в водном растворе поли-N-винилпирролидона (ПВП, $M_n: 360000, 40000$). В качестве восстановителя использовали трет-бутиламин-боран. Соотношение компонентов смеси из расчета на основомоль полимерной матрицы составило ПВП: Cu^{2+} :ТБАБ=0.01:0.01:0.012 моль/л. Ранее было показано, что молекулярная масса полимера является одним из важных факторов, влияющих на стабильность и размер медьсодержащих наночастиц [1].

Состав и размерные характеристики наноконкомпозитов в золях были исследованы методами, электронной спектроскопии, рН-метрии, просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено, что полимер (ПВП360000) обеспечивает наноразмерный диапазон частиц (средний диаметр 6,8 нм) медьсодержащего катализатора и дискретное расположение частиц на поверхности обрабатываемой детали, как после нанесения, так и после высыхания на воздухе. При этом было установлено, что при нагреве до температуры 850 °С и выше частицы распределяются по поверхности на расстоянии друг от друга.

В то же время, катализатор, синтезированный с использованием ПВП40000, при нанесении и последующей сушке выявил увеличение объёмной концентрации частиц на поверхности детали почти на порядок, что может привести к снижению скорости диффузионных процессов.

Установлено, что молекулярная масса полимера не только определяет размеры частиц при синтезе катализатора, но и влияет на распределение полученного катализатора на поверхности детали.

Исследования показали, что нанесенные на поверхность медьсодержащие наночастицы, синтезированные в растворе ПВП, не агрегируют при нагревании, а распределяются по поверхности на расстоянии друг от друга, тем самым ускоряя диффузию ионов азота в стальные изделия в большой концентрации.

Ссылки

[1] Ostaeva, G. Yu. Influence of the Molecular mass of poly(N-vinylpyrrolidone) on formation of Cu_2O nanoparticles during reduction of divalent copper ions with tert-butylamine borane in polymer solution / I. Yu. Isaeva, V. V. Grushina, A. N. Stuzhuk, I. V. Odinkova // Polym. Sci. Ser. B. – 2018. – V. 60, № 4. – P. 455-463.

УДК 544.431.7, 544.4.032.7

МЕТОДЫ ИЗМЕНЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКОКСИАМИНОВ: РАЗРАБОТКА БЕЗОПАСНЫХ И ЭФФЕКТИВНЫХ ИНИЦИАТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Калетина П.М.^{1,2}, Еделева М.В.¹, Марк С.Р.А.³, Морозов Д.А.¹, Живетьева С.И.¹,
Багрянская Е.Г.¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Российская
Федерация, 630090 Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, 9

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Российская
Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³ Aix Marseille Univ, CNRS, ICR UMR 7273, case 551, Avenue Escadrille Normandie-Niemen,
13397 Marseille Cedex 20 FRANCE.

E-mail: polich95@yandex.ru

Алкоксиамины являются термически лабильными соединениями, при термоллизе которых образуются нитроксильный и алкильный радикалы, поэтому эти молекулы широко используются в качестве инициаторов для радикальной полимеризации контролируемой нитроксильными радикалами (РПКНР). При этом оптимальная для РПКНР скорость гомолиза алкоксиамина зависит от типа полимеризуемого мономера. Кроме того, низкая энергия активации реакции гомолиза алкоксиаминов (около 100 кДж/моль) позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах (около 60°C), однако высокая термическая лабильность таких алкоксиаминов создаёт трудности как с их синтезом, так и с транспортировкой и хранением. Соответственно актуальной задачей является развитие подходов к in-situ изменению скорости гомолиза алкоксиаминов. Ранее нами был исследован подход к изменению скорости гомолиза алкоксиаминов посредством их протонирования/депротонирования при изменении pH реакционной смеси.[1] Дальнейшим развитием этого подхода к активации алкоксиаминов является подход, основанный на образовании комплексов алкоксиамина с ионами металлов. Мы наблюдали увеличение скорости гомолиза для алкоксиаминов на основе HP SG1 с катионами Cu²⁺ и Zn²⁺. Мы смогли изменить скорость гомолиза путем добавления комплексообразующего конкурента. Кроме того, катионы Zn не оказывали влияния на радикальную полимеризацию, а полученные in situ комплексы были эффективны в РПКНР.

Альтернативный способ активации алкоксиаминов основан на реакции циклоприсоединения. Известно, что алкоксиамины на основе HP содержащих нитронную группу неэффективны в РПКНР из-за медленного гомолиза. При реакции циклоприсоединения, протекающей в полимеризационной среде, они становятся эффективными инициаторами.

Ссылки

[1] M.V. Edeleva // pH-Sensitive C-ON Bond Homolysis of Alkoxyamines of Imidazoline Series with Multiple Ionizable Groups As an Approach for Control of Nitroxide Mediated Polymerization // M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, I.F. Zhurko et al.// J. Org. Chem., – 2011. – Т. 76. – №. 14. – С. 558.

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАММА – ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА.

Малков Г.В.¹, Никольский В.Г.², Аллаяров С.Р.¹, Демидов С.В.¹, Семавин К.Д.¹,
Капашаров А.Т.¹, Подвальная Ю.В.¹

¹*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432, Проспект академика Семенова, 1.*

²*Институт химической физики Российской академии наук»,
Москва, 119991, ул. Косыгина, д. 4.*

E-mail: sadush@icp.ac.ru

Постоянный рост производства и потребления полимеров, в частности полиэтилена (ПЭ), все более обостряет экологические проблемы, связанные с увеличением их отходов, и требует разработок эффективных способов их утилизации. Перспективным в этом отношении является вторичная переработка отходов полимеров методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), основанном на явление множественного растрескивания твердого тела и разрушении его на отдельные частицы в условиях интенсивного сжатия и одновременного деформирования сдвигом. В свою очередь, радиация, проводя молекулярно – топологические превращения и частично разрушая макромолекулу, увеличивает число дефектов, позволяющих достичь критического значения для реологического взрыва. В данной работе исследовано влияния ВСИ на термические свойства γ – облученного ПЭ. В ходе γ - облучения наблюдается постепенная аморфизация ПЭ, сопровождающаяся понижением температуры и теплоты плавления. Полная аморфизация с образованием сшивок наступает при дозе 1400 Мрад. При этом в ПЭ еще сохраняется незначительная доля кристалличности с теплотой плавления 6.2 Дж/г, что почти на порядок ниже теплоты плавления 118 Дж/г не облученного ПЭ. В зависимостях от дозы облучения прослеживаются условных три области изменения параметров кривых ДСК - при дозах до 200 Мрад, от 200 до 800 Мрад, и свыше 800 Мрад, связанные с различной дозовой зависимостью скорости одновременно протекающих процессов сшивки и деструкции макромолекул полимера, а также радиационного отжига напряженных участков. Высокотемпературное сдвиговое измельчение ПЭ, разрушая кристаллическую структуру, приводит к снижению модуля тепловых эффектов плавления и кристаллизации полимера.

Благодарность

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания, № гос.регистрации АААА-А19-119041090087-4 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и УНУ «Гамматок-100» ИПХФ РАН.

УДК 577.323.2

ИНТЕГРАЦИЯ ДНК С НАНОЧАСТИЦАМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Касьяненко Н.А., Лиходеева М.А., Барышев А.В., Болонова Е.И.

Санкт-Петербургский гос. университет, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

E-mail: nkasyanenko@mail.ru

Интеграция полимеров с наночастицами благородных металлов позволяет получать разнообразные структуры с уникальными свойствами для применения в нанoeлектронике, медицине, при создании новых материалов. Особым полимером является молекула ДНК. Наноструктуры с использованием ДНК востребованы при построении различных трехмерных конструкций на основе технологий ДНК-оригами и ДНК-лего, что дает возможность создания композитных материалов с уникальными оптическими, физическими и электрохимическими свойствами. В таких структурах обычно используют принцип самосборки конструкций на основе фундаментального свойства ДНК – построения двуспиральных молекул с помощью синтеза второй цепочки на основе комплементарности оснований. Однако в последнее время стали использовать не только уникальные архитектурные свойства ДНК, но и ее конформационные возможности, обеспечивающие формирование сложных комплексов с заданными свойствами. При этом используется свойство ДНК связываться с различными агентами (ионами металлов, белками, биологически активными веществами и др.). В работе, используя восстановление ионов благородных металлов до 0-валентного состояния после образования их комплексов с азотистыми основаниями ДНК, рассматривается процесс металлизации ДНК в растворе. Показано, что при определенных условиях формируются наночастицы благородных металлов, сопряженные с двуспиральной ДНК. Это приводит к проявлению новых оптических свойств формируемых структур [1]. В частности, наблюдалось существенное увеличение оптической анизотропии ДНК. Рассматриваются спектральные свойства растворов, содержащих высокомолекулярную ДНК с наночастицами серебра, золота, палладия. Методами динамического светорассеяния и атомной силовой микроскопии анализируются размеры наночастиц, получаемых путем химического восстановления ионов. Анализируется влияние формируемых частиц на конформационные параметры ДНК

Ссылка:

[1] Kasyanenko N., Andreeva A., Baryshev A., Bakulev V., Likhodeeva M., Vorontsov-Velyaminov P. DNA Integration with Silver and Gold Nanoparticles: Enhancement of DNA Optical Anisotropy // J. Phys. Chem. B – 2019. Vol. 123, № . – P. 9557-9566.

УДК 667.6

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Квасников М.Ю., Силаева А.А., Антипов Е.М.

*ФГБУВО Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
125047 Москва, Миусская пл.9,
e-mail: kvasnikovm@mail.ru*

Метод получения полимерных покрытий на металлической поверхности электроосаждением водоразбавляемых лакокрасочных систем на основе пленкообразователей - электролитов широко используется в промышленности [1]. Это единственный метод окраски, позволяющий получать равномерные по толщине покрытия на изделиях любой сложной конфигурации. При катодном электроосаждении образуются покрытия, которые на единицу толщины обладают наилучшей антикоррозионной защитой среди лакокрасочных покрытий [2]. Однако в некоторых отраслях промышленности, в частности, в авиастроении, нефтяном машиностроении, производстве теплообменных аппаратов, требуется получение равномерных по толщине коррозионностойких, и в то же время износостойких, химстойких и теплопроводящих защитных покрытий. Решением, в этом случае, является создание новых композиционных лакокрасочных систем, пригодных для катодного электроосаждения. В РХТУ имени Д.И. Менделеева разработаны новые технологии получения металлополимерных и полимерных лакокрасочных покрытий сочетанием электроосаждения на катоде аминсодержащих олигомерных пленкообразователей-электролитов и электролитического осаждения металлов (никеля, меди, цинка и кадмия) [3], дисперсией фторопластов [4] и других модификаторов.

Исследования с помощью различных физико-химических методов показали, что в металлополимерных композиционных системах формируются условия для восстановления в полимерной матрице ионов металлов с одновременным образованием в полимерной матрице наночастиц металлов за счет стабилизации их полимерным пленкообразователем. Металлополимерные покрытия содержат от 3 до 6 масс.% металлов, образующих в полимерной матрице кластеры размером 50-180 нм. В результате образуются лакокрасочные электроосаждаемые покрытия с уникальным комплексом свойств. В случае полимер-олигомерной модификации формируются покрытия, характеризующиеся наличием равномерно текстурированной поверхности, максимально способствующей увеличению износостойкости и гидрофобности.

Ссылки

- [1] Квасников М.Ю. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2001. - №4. С. 10.
- [2] Квасников М.Ю. и др. // Промышленная окраска. - 2008. - №4. С.6-11.
- [3] Квасников М.Ю., Силаева А.А., Антипов Е.М. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016.- т.52 - №6 - С.640-649.
- [4] М.Ю. Квасников и др. Новая технология получения электрофоретического покрытия на деталях вертолета, эксплуатирующийся в условиях фреттинг-коррозии // Авиационные материалы и технологии. - 2019 -№4. С.49-56.

УДК 541.64

ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

Кечекьян П.А.¹, Ярышева А.Ю.², Долгова А.А.², Аржакова О.В.²

¹*Институт синтетических полимерных материалов,
Москва, ул. Профсоюзная, 70*

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

E-mail: alyonusha@gmail.com

В работе исследована деформация пленок промышленного биоразлагаемого полимера - поликапролактона (ПКЛ) при растяжении на воздухе и в физически активной жидкой среде (изопропанол). Степень кристалличности пленок ПКЛ составила 60%, м.м. 55 кДа. При исследовании механических свойств полимера установлено, что деформирование ПКЛ в изопропанол сопровождается снижением напряжения вытяжки и уменьшением модуля упругости по сравнению с растяжением на воздухе. Установлено, что степень набухания ПКЛ в изопропанол составляет 4%. Показано, что с увеличением степени вытяжки ПКЛ объемная пористость возрастает и при 150% деформации составляет около 50%. Снижение напряжения вытяжки и увеличение объемной пористости при растяжении в физически активных жидких средах являются характерными признаками деформации по механизму крейзинга.

Исследование с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что структура деформированного ПКЛ представляет собой сетку фибриллярных тяжей, ориентированных в направлении вытяжки и разделенных порами с размерами не более 50 нм, что характерно для делокализованного (межкристаллитного) крейзинга частично кристаллических полимеров.

Таким образом, деформирование ПКЛ в изопропанол происходит по механизму делокализованного крейзинга и приводит к формированию мезопористой структуры, которая может быть использована в качестве матрицы для введения целевых функциональных добавок (например, антипиренов, антибактериальных препаратов, солей, красителей, отдушек и др.) и получения гибридных органо-неорганических и полимер-полимерных наноконпозиционных материалов. Определены условия и отработаны методики стабилизации мезопористой структуры ПКЛ, деформированного по механизму крейзинга, для получения пористых матриц наноконпозиционных и паропроницаемых материалов.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 20-13-00178.

УДК 66.095.26

ПОЛУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННО-СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

Ким Э.Е.¹, Кононевич Ю.Н.¹, Ханин Д.А.¹, Анисимов А.А.¹, Васильев В.Г.¹,
Бузин М.И.¹, Музафаров А.М.²

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, ул. Вавилова, д. 28.

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова,
Москва, ул. Профсоюзная, д. 70.

E-mail: ela-kim@mail.ru

Синтез гибридных полимеров с заданными свойствами открывает широкие возможности для конструирования материалов, обладающих уникальными характеристиками и имеющими большой потенциал для применения во многих областях науки и техники. Такие материалы могут обладать различными полезными свойствами, например, способностью к самозаживлению, каталитической или магнитной активностью, люминесценцией и другими свойствами, представляющими интерес в современной химии, физике и материаловедении [1]. Сочетание свойств силиконов со свойствами координационных соединений делает возможным получение гибридных материалов, обладающими улучшенными физико-химическими характеристиками, по сравнению как с полисилоксанами, так и с координационными соединениями [2-4].

В данной работе был синтезирован полисилоксан, содержащий фрагменты β -дикетона, распределенного по цепи. На его основе был получен ряд полимеров, сшитых ионами никеля. Строение и свойства полученных соединений изучено комплексом физико-химических методов.

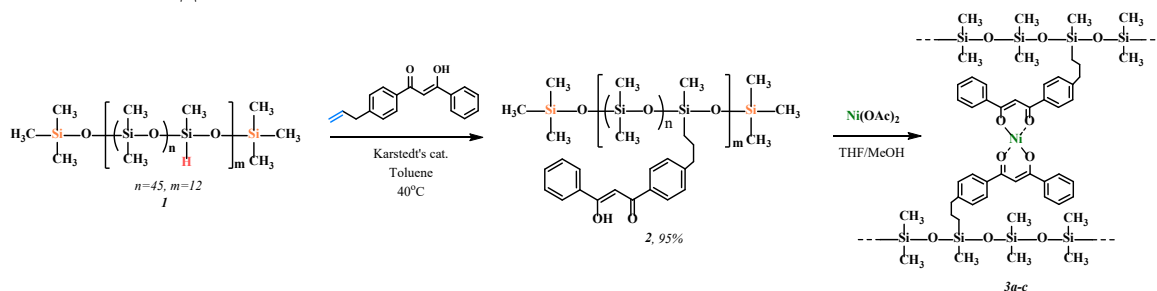


Рисунок 1. Общая схема получения координационно-сшитых полимеров

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-73-10152).

Ссылки

- [1] M. Ceglowski, G. Schroeder // Chem. Eng. J. – 2015. Vol. 259 – P. 885-893.
- [2] C. Li, C. Wang, C. Keplinger // Nature Chem. – 2016. Vol. 8, №6 – P. 618-624
- [3] M. Martinez-Ibanez, I. Aldalur // J. Non-Cryst. Solids – 2018. Vol. 481 – P. 368-374.
- [4] C. Racles, M. Zaltariov // Appl. Catal., B – 2017. Vol. 205 – P. 78-92.

УДК 541(64+15)

СОЗДАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кичигина Г.А.¹, Куш П.П.¹, Кирюхин Д.П.¹, Пророкова Н.П.², Кумеева Т.Ю.²

¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН

142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

E-mail: kga@icp.ac.ru

Синтетические гидрофобные ткани на основе полиэфирного (ПЭФ) волокна широко используются для изготовления изделий бытового и технического назначения. Основным показателем гидрофобности ткани является краевой угол смачивания, превышающий 90° и низкие значения водопоглощения. Для этого необходимо сформировать сплошное покрытие, имеющее минимальное количество дефектов. Ранее было показано, что теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) $R_1-(CF_2-CF_2)_nR_2$ (n – количество звеньев ТФЭ в теломере, R_1 , R_2 – фрагменты молекулы растворителя), синтезированные в ацетоне и хлористом бутиле, являются достаточно эффективными гидрофобизаторами, обеспечивают высокие краевые углы смачивания тканей, но не позволяют обеспечить достаточно низкое водопоглощение ткани [1]. В данной работе в качестве гидрофобизатора использованы радиационно-синтезированные теломеры ТФЭ в триметилхлорсилане (ТМХС), имеющие активные силановые концевые группы и обладающие хорошей адгезией к подложке. Определены оптимальные параметры синтеза (концентрация ТФЭ, доза облучения) теломеров ТФЭ в ТМХС, предназначенных для гидрофобизации полиэфирных тканей. Оценена эффективность их использования в качестве гидрофобизаторов. Показано, что обработка полиэфирной ткани растворами теломеров ТФЭ/ТМХС позволяет сформировать высокогидрофобное покрытие, характеризующееся краевым углом смачивания водой выше 120°. Водопоглощение обработанной ткани уменьшается в 30 раз, по сравнению с необработанной. Гидрофобное покрытие ткани обладает высокой устойчивостью к истиранию, а ткань сохраняет гигиенические свойства (воздухо- и паропроницаемость) на высоком (85-90%) уровне.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта р_центр_а № 18-48-370005 и темы Государственного задания № 0089-2020-0008.

Ссылки

[1] Кумеева Т. Ю., Пророкова Н. П., Кичигина Г. А. Гидрофобизация полиэфирных текстильных материалов растворами теломеров тетрафторэтилена, синтезированными в ацетоне и хлористом бутиле: свойства и структура покрытий// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 428.

УДК 691.115:544.722.132

ГИДРОФОБНЫЕ И СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Климов В.В., Коляганова О.В., Рысухина А.А., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ), Волгоград, пр. им. Ленина, 28

E-mail: vicklimov@gmail.com

Целлюлоза является одним из самых распространённых природных полимеров, на основе которого изготавливается ряд материалов и изделий с комплексом уникальных свойств: высокая прочность, биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность и возобновляемость сырья [1]. Однако целлюлоза и изделия на ее основе имеют гидрофильную природу, что ограничивает области применения. Одним из путей решения данной проблемы является модификация поверхности привитыми полимерами, что позволяет изменить свойства на границе раздела фаз, не изменяя эксплуатационных характеристик субстрата. Также актуальным является достижение устойчивости гидрофобного и супергидрофобного состояния во времени при длительном контакте с водой и агрессивными средами.

В качестве модификаторов для целлюлозосодержащих материалов целесообразно использовать сополимеры глицидилметакрилата (ГМА) с алкил-, (фтор)алкилметакрилатами с различной длиной функциональных заместителей (C_4-C_{18} , 3 – 7 атомов фтора в мономерном звене). Для стабильности покрытий необходимо прочное сцепление модификаторов с поверхностью, что обуславливает наличие ГМА, выполняющего якорную функцию за счет реакционноспособных эпоксидных групп, а функциональные сомомеры обеспечивают низкую поверхностную энергию.

Модификация привитыми полимерами поверхности древесины, древесноволокнистой плиты (ДВП) и хлопчатобумажной ткани (ХБТ) позволяет достигнуть высоко- и супергидрофобного состояния с углами смачивания до 168° (необходимым условием достижения супергидрофобного состояния является иерархическая структура поверхности [2]). Поверхностно-модифицированные материалы демонстрируют устойчивость гидрофобных свойств при длительном контакте с водными и агрессивными средами. Пропитка древесины и ДВП позволяет в несколько раз снизить показатель водопоглощения и не изменяет паропроницаемость материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-10147.

Ссылки

- [1] Recent progress in fabrication and applications of superhydrophobic coating on cellulose-based substrates / Liu H., Gao S.W., Cai J.S., He C.L., Mao J.J., Zhu T.X., Chen Z., Huang J.Y., Meng K., Zhang K.Q., Al-Deyab S.S., Lai Y.K. // Materials – 2016. Vol. 9. – P. 124
- [2] D. Quere / Wetting and roughness // Annu. Rev. Mater. Res. – 2008. Vol. 38. – P. 71–79.

УДК 544.773.42

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ α -ХИТИНА В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

Ковалева В.В.¹, Кузнецов Н.М.^{2,*}, Истомина А.П.², Бакиров А.В.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{2,3}

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл, д.9

² НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

³ ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393, Профсоюзная улица, 70

*E-mail: kyz993@yandex.ru

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) представляют собой дисперсные системы, которые обычно состоят из диэлектрической непроводящей среды и легко поляризуемых частиц (наполнителя). ЭРЖ способны обратимо менять свое реологическое поведение с вязкого на упругое под действием электрического поля. Данное явление называется электрореологическим эффектом, который основан на поляризации частиц наполнителя и образовании колончатых структур. Свойства ЭРЖ зависят от различных факторов: диэлектрической проницаемости, седиментационной устойчивости, размеров и характеристического отношения частиц наполнителя и др [1]. В настоящее время перспективны наполнители с высоким характеристическим отношением, способные образовать перколяционную сетку в суспензии при низких концентрациях. Одним из таких наполнителей является хитин. Важные свойства хитина – биоразлагаемость и биосовместимость [2], что открывает возможность создания экологически безопасных ЭРЖ. В работе изучено электрореологическое поведение суспензий наночастиц α -хитина в полидиметилсилоксане, получены кривые течения, наблюдается рост значений предела текучести с увеличением напряженности электрического поля. Для оценки вклада вязкой и упругой составляющих в реологическое поведение образцов были определены частотные зависимости модулей накопления и потерь в линейном диапазоне вязкоупругости. С ростом напряженности электрического поля возрастает вклад упругой составляющей, что свидетельствует об образовании и упрочнении перколяционной сетки частиц наполнителя. Исследованы зависимости электрореологического эффекта от концентрации наночастиц α -хитина, а также от напряженности электрического поля.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-33-70023 мол_а_мос.

Ссылки

- [1] N.M. Kuznetsov, N.M. Halloysite nanotubes: prospects in electrorheology/N.M. Kuznetsov, D. Yu. Stolyarova, S. I. Belousov, R. A. Kamyshinsky, A. S. Orekhov, A. L. Vasiliev, S. N. Chvalun// eXPRESS Polym. Lett. – 2018. Vol. 12, №11. – P. 958–965.
- [2] Zeng, J.-B. Chitin whiskers: an overview/ J.-B. Zeng, Yi-S. He, Sh.-L. Li, Yu-Zh. Wang// Biomacromolecules. – 2012. Vol. 13. – P. 1-11.

УДК 541.64:547.241

ГИДРОКСИ-М-ФЕНОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ ПОНИЖЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ И ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

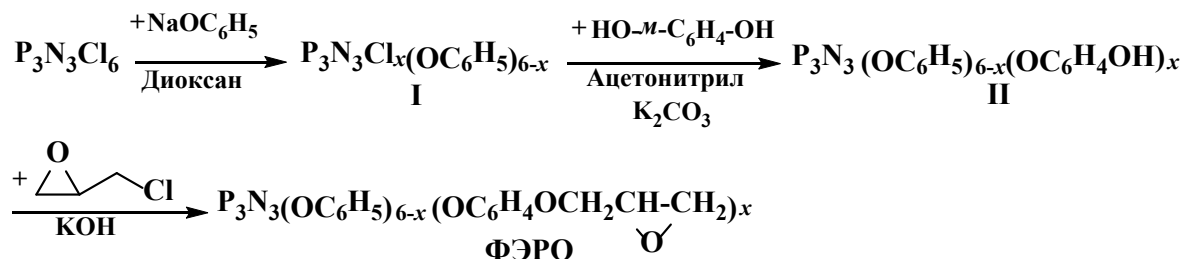
Биличенко Ю.В., Лось Н.С., Зыонг Тиен Нгуен, Коленченко А.А.,
Кириллов В.Е., Киреев В.В.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
Москва, Миусская площадь, дом 9
E-mail: alexk1595@gmail.com

Разработанные в последние годы фосфазенсодержащие эпоксидиановые олигомеры содержат до 5 мас.% фосфора и образуют при отверждении термо- и огнестойкие полимерные композиции [1, 2].

С целью повышения содержания фосфора в эпоксифосфазенах дифенилолпропан при их синтезе был заменен на резорцин, в результате чего получены полностью негорючие фосфазенсодержащие эпоксирезорциновые олигомеры (ФЭРО) с содержанием фосфора ≥ 10 мас.% [3].

Для понижения вязкости ФЭРО и регулирования параметров образующейся при их отверждении сетки в настоящей работе, при синтезе исходных гидроксиарилоксифосфазенов (II), подвергаемых эпоксидированию, вместо гексахлорциклотрифосфазена использовали его производные (I) с пониженной функциональностью ($x = 2-4$):



Строение и состав промежуточных феноксихлорциклотрифосфазенов (I), гидрокси-м-фенокси-феноксициклотрифосфазенов (II) и конечных ФЭРО установлены методами ^1H , ^{31}P ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Синтезированные ФЭРО имеют эпоксидное число в пределах 11-12%, содержат до 13 мас.% фосфора и при отверждении стандартными для эпоксидных смол отвердителями образуют негорючие матрицы. Физико-химические и механические характеристики композиционных материалов на основе ФЭРО не уступают или превосходят соответствующие показатели образцов на основе промышленных эпоксидных смол.

Ссылки

- [1] Бригаднов К.А. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018.
- [2] Kireev V.V. et al. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity // Polymers. – 2019. – Vol. 11, № 12. – P. 1914-1929.
- [3] Sarychev I.A. et al. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers // Polymers. – 2019. – Vol. 11, № 4. – P. 614-628.

УДК 541.64

ПРОПАРГИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОИМИДЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**Колесников Т.И.¹, Цегельская А.Ю.¹ Дутов М.Д.² Кузнецов А.А.¹**¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия*² *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т., 47, Москва, 119991 Россия**E-mail: kolesnikov@ispm.ru*

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) прочно закрепились на рынке конструкционных материалов, и в последние годы их использование продолжает расти. Ароматические полиимиды (ПИ) являются перспективными связующими для ПКМ: они обладают высокой термо- и теплостойкостью, отличными механическими свойствами и имеют низкое влагопоглощение. Однако ПИ трудно перерабатывать из-за высокой жесткости цепи и сильного межмолекулярного взаимодействия. Поэтому для получения ПКМ с полиимидной матрицей используют реакционные олигоимиды (ОИ).

Для синтеза ОИ с пропаргильной группой был использован новый мономер, 5-пропаргил-окси-1,3-дифенилдиамин. Важной особенностью пропаргильной группы является способность сшиваться без выделения низкомолекулярных веществ. На основе этого мономера был получен ряд высокомолекулярных соединений с разной степенью полимеризации экологичным методом – в расплаве бензойной кислоты [1]. Структура полученных ОИ представлена на рисунке 1 ($n = 4, 9$) [2]. Синтезированные ОИ имеют хорошую растворимость (>20 вес.% в N-МП) и широкое температурное “технологическое окно” (> 50°C). Сшитый полимер имеет $T_{5\%} > 500^\circ\text{C}$, $T_g > 200^\circ\text{C}$ и хорошие механические свойства (модуль Юнга = 1700 МПа).

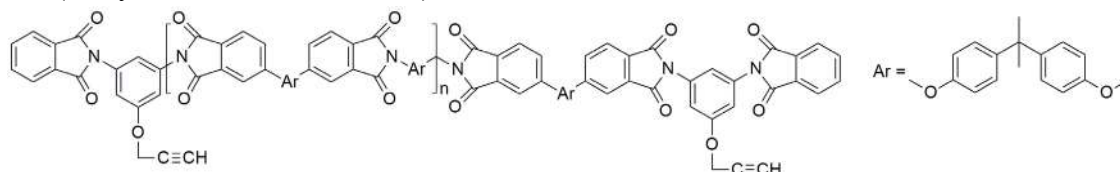


Рисунок 1. Структура синтезированных олигоимидов с пропаргильными фрагментами

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Ссылки

- [1] Kuznetsov A.A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium // High Performance Polymers – 2000. – Vol. 12. – №. 3. – P. 445–460.
[2] Kolesnikov T. I. et al. Synthesis and study of the properties of thermoset oligoimides with propargyl fragment // IOP Conference Series: Mat. Sci. and Eng. – 2019. – T. 525. – №. 1. – C. 012022.

УДК 544.169

МЕЗОПОРИСТЫЕ И НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Копнов А.Ю.¹, Долгова А.А.¹, Назаров А.И.¹, Сажников В.А.², Аржакова О.В.¹,
Волынский А.Л.¹

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

²Центр фотохимии РАН, Москва, ул. Новаторов, д.7а
E-mail: arzhakova8888@gmail.com

В данной работе описан механизм крейзинга частично кристаллического политетрафторэтилена (ПТФЭ) при проведении деформирования в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС) в широком диапазоне степеней вытяжки (до 350%). Показано, что деформирование ПТФЭ в присутствии ФАЖС протекает с индуцированным напряжением формированием макроскопической пористости (до 40%) с размерами пор до 10 нм. Методами низкотемпературной сорбции азота, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, проникания жидкостей под действием градиента давления и расчетов в рамках гидродинамических моделей течения жидкостей по пористым средам исследована морфология и структурные параметры мезопористых материалов на основе ПТФЭ. Изучен механизм низкотемпературной обратимой деформации мезопористых материалов на основе ПТФЭ и разработаны методы стабилизации пористой структуры при проведении отжига при повышенных температурах (200°C). Показано, что полученные мезопористые ПТФЭ материалы характеризуются высокой химической стойкостью (даже по отношению к концентрированным щелочам и кислотам), высокой термической стабильностью (в температурном диапазоне до 250°C) и теплопроводностью, влагонепроницаемостью до давлений порядка 250 атм, а также повышенной гидрофобностью. Мезопористые материалы на основе ПТФЭ могут быть использованы в качестве эффективных матриц для создания различных наноконпозиционных материалов при введении и иммобилизации различного рода функциональных добавок (щелочей, металлов, красителей, сенсорных добавок и пр.) в пористую структуру полимера. Проведен bottom-up синтез наночастиц серебра в порах мезопористых ПТФЭ матриц как микрореакторах и охарактеризована структура полученных гибридных органо-неорганических материалов (характер распределения и распределение по размерам наночастиц серебра). Рассмотрены перспективные области практического применения мезопористых и наноконпозиционных материалов на основе ПТФЭ.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 19-03-00337_а).

УДК 544.169

МЕЗОПОРИСТЫЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ КРЕЙЗОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Копнова Т.Ю., Аржакова О.В., Копнов А.Ю., Трофимчук Е.С., Долгова А.А.,
Волинский А.Л.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3
E-mail: arzhakova8888@gmail.com*

Крейзинг полимерных волокон представляет собой универсальную стратегию получения пористых полимерных материалов с размерами пор до 10 нм, а также гибридных органо-неорганических материалов с ценными функциональными характеристиками, например, антибактериальных материалов для их практического использования в качестве текстильных изделий медицинского назначения (перевязочные материалы, шовные нити, бактерицидные повязки и пр.). Однако, традиционный подход к формированию мезопористой пористой структуры при деформировании тонких волокон по механизму крейзинга и введению в полимер функциональных добавок в значительной степени ограничен протеканием коагуляционных процессов высокоразвитой фибриллярно-пористой структуры при относительно невысоких степенях вытяжки (до 100%), что не позволяет достичь высокой пористости и значительной концентрации функциональной добавки для обеспечения значительного антибактериального эффекта. Предложен новый подход к созданию высокопористых полимерных волокон на основе наиболее широко используемого в текстильной промышленности полимера такого, как поли(этилен терефталат) (ПЭТФ) за счет предварительного зарождения в полимерном волокне множественных характеристических дефектов (крейзов). Описан новый механизм крейзинга полимерных волокон с высокой плотностью крейзов (1200 на мм) при деформировании в присутствии ФАЖС в широком диапазоне степеней вытяжки (до 400%). Установлено, что в случае крейзинга волокон ПЭТФ с высокой плотностью крейзов при фиксированной степени вытяжки пористость вдвое превышает пористость исходных волокон, а привес наночастиц серебра при проведении реакции восстановления соли серебра в объеме пор как в микрореакторах - в шесть раз выше. Продемонстрирована высокая антибактериальная активность серебро-содержащих ПЭТФ волокон по отношению к грам-положительным (*Staphylococcus aureus*) и грам-отрицательным бактериям (*Escherichia coli*), а также к грибам (*Candida guilliermondii*).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-29-17016_мк)

УДК 541.64:542(943+952)

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Костев А.И., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: kostev@ips.ac.ru*

Современный уровень развития технологий требует создания материалов нового поколения с улучшенными функциональными характеристиками. Такими материалами являются гибридные наноматериалы, в которых органический компонент представляет собой проводящий полимер с системой сопряжения, а неорганическим компонентом являются магнитные наночастицы. Сочетание компонентов в данных материалах обеспечивает комплекс требуемых свойств.

В настоящей работе впервые разработан метод синтеза полимер-металл-углеродных гибридных дисперсных наноматериалов, представляющих собой одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) с закрепленными на их поверхности наночастицами магнетита, покрытые полидифениламин-2-карбоновой кислотой (ПДФАК) [1, 2]. Особенностью разработанного метода синтеза трехкомпонентного композитного наноматериала $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОУНТ}/\text{ПДФАК}$ является то, что закрепление наночастиц магнетита на ОУНТ, а также закрепление мономера на поверхности нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОУНТ}$ с последующей *in situ* полимеризацией осуществляется непосредственно в щелочной реакционной среде синтеза наночастиц Fe_3O_4 . Наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $2 < d < 14$ нм. Мультифункциональные нанокомпозиты демонстрируют хорошие термические, электрические и магнитные свойства. Гибридные наноматериалы являются суперпарамагнетиками ($\kappa_n = M_R/M_S = 0$). Намагниченность насыщения M_S зависит от содержания наночастиц магнетита и достигает 31.6 emu/g. Нанокомпозиты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОУНТ}/\text{ПДФАК}$ теряют половину первоначальной массы в инертной атмосфере при 910 °С, а на воздухе при $T > 1000$ °С. Электропроводность наноматериалов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОУНТ}/\text{ПДФАК}$ на несколько порядков выше электропроводности исходного полимера и зависит от количественного содержания углеродных нанотрубок. С ростом частоты в диапазоне 0.1–10⁶ Гц ас-проводимость (σ_{ac}) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОУНТ}/\text{ПДФАК}$ возрастает на 2 порядка до значения 6.9×10^{-6} См/см. Полученный наноматериал $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОУНТ}/\text{ПДФАК}$ образует в воде и этиловом спирте стабильные суспензии – магнитные жидкости – уникальные системы, сочетающие в себе свойства магнитного материала и жидкости.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Ссылки

- [1] Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соедин. – 2010. – № 52. – С. 846-853.
- [2] Ozkan S.Zh., Ereemeev I.S., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. // Open J. Polym. Chem. – 2013. – № 3. – Р. 63-69.

УДК 541.64:537.6:539.3

МАГНИТОАКТИВНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПДМС С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ

Костров С.А.^{1,2}, Городов В.В.³, Музафаров А.М.^{2,3}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
119991 Москва, Ленинские горы, 1-2

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии
наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

E-mail: sergeykostrov1996@gmail.com

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – композитные материалы, состоящие из магнитных микрочастиц, введенных в полимерную матрицу. В магнитном поле частицы магнитного наполнителя формируют цепочечные структуры вдоль направления магнитного поля. Это приводит к значительным изменениям вязкоупругих свойств материала. Магнитный отклик материала определяется балансом магнитных сил, действующих между частицами наполнителя, и упругих сил полимерной матрицы, которые стремятся вернуть частицы в их начальное положение. Поэтому можно ожидать большой отклик на магнитное поле от мягких материалов. Обычно для уменьшения упругого модуля полимерной матрицы используется низкомолекулярное масло. Однако этот метод имеет недостаток: масло может со временем вытекать из образца, что делает систему нестабильной. Для решения этой проблемы были разработаны эластомеры нового типа с использованием боковых цепей (рис.1).



Рисунок 1. Схематичное изображение полимерной матрицы с боковыми цепями.

Синтезированы МАЭ на основе данных полимерных матриц с различным содержанием магнитного наполнителя – микрочастиц карбонильного железа. Показано, что с помощью варьирования концентрации сшивающего агента можно регулировать модуль упругости МАЭ в отсутствие магнитного поля в широких пределах – от низких (~1кПа) до средних (~20кПа) значений. Относительный рост модуля упругости МАЭ, содержащего 70-80масс% магнитных частиц превосходит 2 порядка величины в магнитном поле 1Тл.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00340).

УДК 541.66

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТИ КАПЛИ ЖИДКОСТИ С ПОЛИМЕРОМ

Кравченко В.С.^{1,2}, Потёмкин И.И.²

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова,
ул. Вавилова 28, г. Москва, 119334

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991

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

Исследуемая в данной работе система достаточно проста: она представляет собой нанокapлю жидкости с линейным гомополимером на твердой, однородной и гладкой подложке. Однако хоть система и является достаточно простой, на сегодняшний день процессы, происходящие в ней при растекании или испарении нанокapли, слабо изучены. С помощью методов компьютерного моделирования мы изучаем, как данные процессы зависят от параметров системы (сродство подложки и жидкости, качество жидкости как растворителя для полимера, длина полимера, объёмная доля полимера в капле, энергия взаимодействия полимера с подложкой, скорость испарения жидкости). Во-первых, благодаря этому, мы сможем понять, что происходит с полимером в капле в динамике, т.е. как конформация и местоположение полимера зависит от параметров системы. Это, несомненно, имеет фундаментальное значение. Во-вторых, это позволит нам выявить, какие параметры полимера улучшают или ухудшают его адсорбцию на подложку, что уже является важным вопросом для технологий, использующих печать чернилами на полимерной основе.

Кроме того, часть нашей работы посвящена изучению распределения полимера по подложке в процессе и после испарения жидкости и, в частности, эффекту кофейного кольца (т.н. «coffee ring effect»). Данные процессы имеют важное прикладное значение, т.к. их лучшее понимание позволит повысить эффективность и точность технологических методов получения слоёв из полимера на подложке с заданными параметрами.

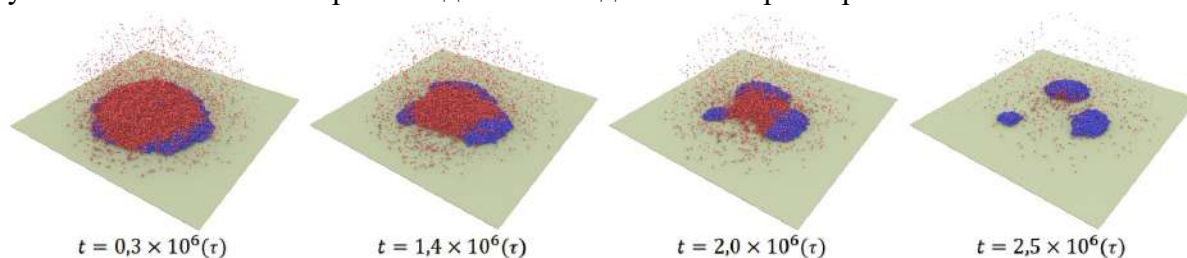


Рисунок 1. Снапшоты испарения капли жидкости с полимером в разные моменты времени прошедшего сначала испарения.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-43-06306. Все моделирования производились на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 541.64+678.744

BEHAVIORS OF “QUENCHED” POLYAMPHOLYTES IN SOLUTION AND GEL STATE

Kudaibergenov S^{1,2}

¹ *Satbayev University, Laboratory of Engineering Profile,
Almaty, 050013, Satpayev Str. 22, Republic of Kazakhstan*

² *Institute of Polymer Materials and Technology,
Almaty, 050019, Microregion “Atyrau 1”, Bld. 3/1, Republic of Kazakhstan
E-mail: skudai@mail.ru*

The “quenched” or strongly charged polyampholytes represent amphoteric macromolecules consisting of static positive and negative charges that slightly depend on pH [1]. In this communication the linear and crosslinked quenched polyampholytes are considered in aqueous-salt solutions together with their stimuli-responsive character as a function of temperature and ionic strength. The volume-phase, swelling-deswelling, self-healing, viscoelastic, and mechanical properties of quenched polyampholyte gels are discussed. Complexation of quenched polyampholytes with dye molecules, surfactants and proteins is outlined. Application aspects of quenched polyampholytes cover biotechnology, biomedicine, oil recovery, desalination etc. Understanding of the fundamental relationships between the microstructure and property of linear and crosslinked amphoteric macromolecules accompanied by systematic evaluation of literature sources will open renewed interest to polyampholytes in whole and “quenched” polyampholytes in particular.

Acknowledgements

Financial support from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. IRN AP05131003, 2018-2020) is greatly acknowledged.

References

[1] Kudaibergenov S.E. Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2002, 220 p.

УДК 541.68

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ И СТРОЕНИЯ

Курбатов А.О.^{1,2}, Балабаев Н.К.³, Мазо М.А.⁴, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, ул. Вавилова, 28

³ ИМПБ РАН - филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Пущино, ул. проф. Виткевича, 1

⁴ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4

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

Карбосилановые дендримеры являются идеальным объектом для изучения влияния сверхразветвленной регулярной структуры на поведение макромолекул, так как в них отсутствуют специфические взаимодействия. Недавние данные показывают резкое увеличение вязкости расплава таких дендримеров с увеличением генерации [1]. Для улучшения понимания влияния внешнего воздействия на внутреннюю структуру дендримеров, а также в качестве первого шага к созданию огрубленных моделей, способных воспроизвести данный эффект, было проведено компьютерное моделирование одноосного сжатия одиночных карбосилановых дендримеров различных генераций и строения.

Отрелаксированный дендример помещался между двумя параллельными плоскостями, расстояние между которыми начинало уменьшаться с определенной скоростью до определенного значения степени сжатия (см. Рисунок 1). Была проведена серия измерений с различными скоростями и степенями сжатия, изучены зависимости фактора формы различных структурных слоев, энергии и сил взаимодействия с плоскостями, напряженности химических связей и валентных углов от степени сжатия, генерации и типа дендримера. Показано, что большие генерации реагируют в большей степени как жесткие молекулы.

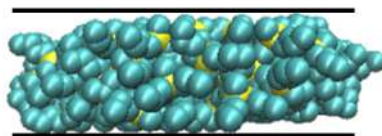


Рисунок 1. Мгновенный снимок сжатой конформации дендримера.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00779), с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Vasil'ev, V. G. An unprecedented jump in the viscosity of high-generation carbosilane dendrimer melts / V. G. Vasil'ev, E. Yu Kramarenko, E. A. Tatarinova, S. A. Milenin, A. A. Kalinina, V. S. Papkov, A. M. Muzafarov // Polymer – 2018. Vol. 146. – P. 1-5.

УДК 541.64:547.538.141

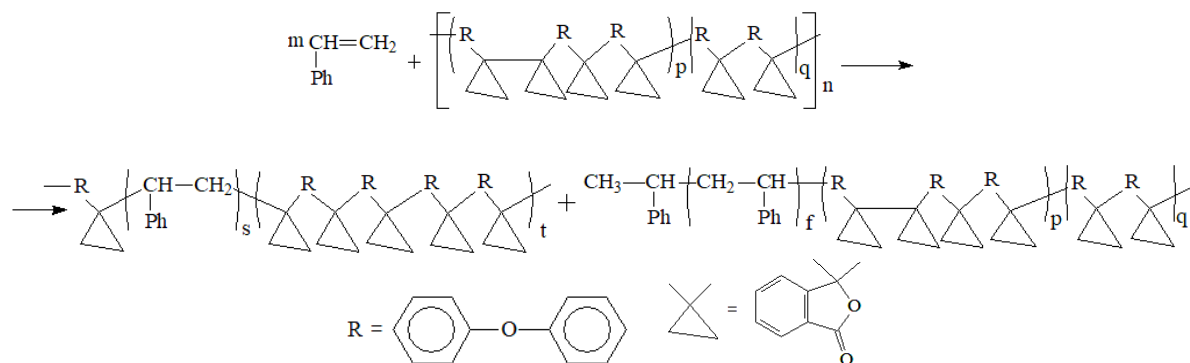
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДИДИФТАЛИДАМИ

Кутушева А.Р., Юмагулова Р.Х., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Крайкин В.А.

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 71

E-mail: kutusheva96@mail.ru

Исследован состав сополимеров, синтезированных реакцией термоинициированной радикальной полимеризации стирола (Ст) в присутствии (со)полидифенилоксифталидидифталидов (ПАФДФ) [1]. В присутствии ПАФДФ, в составе которых $p = 1$, а $q = 4 \div 20$, формируются сополимеры, состоящие из двух фракций **A** и **B**. В случае ПАФДФ, макроцепи которых соответствуют составу $p:q = 1:0$, а также $1 \leq p \leq 10$ при $q = 1$, продукты реакции представляют собой гомогенную массу.



Расчет состава сополимеров методом ИК-спектроскопии проводили согласно [2] с использованием молярных коэффициентов экстинкции, определенных из калибровочных зависимостей характеристичных полос поглощения алкильных групп полистирола (2927 см^{-1}) и карбонильной группы фталидной группы гомополиариленфталида (1764 см^{-1}). Данные ИК-спектроскопии совпадают с составом сополимеров, определенным методом ЯМР ^1H спектроскопии.

Таблица. Соотношение звеньев стирола (Ст) и ПАФДФ (Фт) в макроцепях сополимеров.

p:q		1:0	10:1	4:1	2:1	1:1	1:10	1:15	1:20
Ст/Фт	ЯМР ^1H	10	12	19	26	13	27 (1)*	47 (0.5)*	80 (1)*
	ИК	12	13	20	25	20	29 (2)*	49 (0.5)*	81 (1)*
		4	4	7	8	6	10 (0.6)*	17 (0.3)*	27 (0.2)*

Примечание: * первые числа для сополимеров фракции А, в скобках – величины для сополимеров фракции В.

Ссылки

[1] Юмагулова Р.Х. Полиариленфталиды как инициаторы термической полимеризации стирола. Синтез и свойства сополимеров / Р.Х. Юмагулова, Т.А. Янгиров, А.А. Фатыхов, А.Р. Кутушева, В.А. Крайкин // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – 18-20 февраля 2019. Москва. – С. 79.

[2] Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – С. 328.

УДК: 547.458

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА

Леднев И.Р., Качалова Е.А., Смирнова Л.А.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

E-mail: ildnv235@gmail.com

В настоящее время создание биосовместимых, биоразлагаемых, нетоксичных систем на основе полимеров (пленки, гели, пористые структуры, волокна, микро- и наночастицы) представляет большой интерес для химиков и медиков. Крайне перспективным материалом на эту роль является хитозан – продукт деацетилирования хитина. Несмотря на обилие положительных свойств, материалы на основе хитозана имеют незначительную механическую прочность и низкую клеточную адгезию. Данные проблемы могут быть решены различными подходами, такими как: сополимеризация, создание смеси полимеров, пластификация. Последний метод крайне перспективен, поскольку является менее энерго- и времязатратным. Наиболее распространенным пластификатором для хитозана является глицерин, однако его добавление не приводит к улучшению биологических свойств, а со временем происходит ухудшение механических свойств из-за испарения пластификатора. Таким образом, разработка новых пленочных композиций на основе хитозана по-прежнему актуальна. В качестве пластификатора был выбран энантовый альдегид. Полимерные пленки получали методом полива на лавсановую подложку с последующей нейтрализацией и промыванием пленки до нейтральных значений pH, после чего испытывали на механические свойства и биосовместимость. Прочность пленок на основе чистого хитозана достигала значений до 30 МПа при удлинении в 2-3%, тогда как пленки на основе модифицированного хитозана имели прочность до 95 МПа при удлинении в 13-15%. Помимо лучших механических свойств, модифицированные пленки обладают повышенной адгезией клеток по сравнению с пленками из чистого хитозана, что было определено посевом фибробластов культуры hTERT BJ-5ta на пленки в питательной среде. Улучшение биоактивности с одновременным повышением механических свойств делает данный материал перспективным в использовании для регенерации кожных тканей.

УДК 678.7

НАБУХАЮЩИЕ РЕЗИНЫ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

Лопатина С.С., Ваниев М.А., Савченко Я.Ю., Брук А.Д.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (ВолГТУ),

Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28

E-mail: sslopatina@mail.ru

Резины, контролируемо набухающие при контакте со скважинными флюидами, нашли применение в нефтегазодобывающей промышленности [1]. В частности, они востребованы в качестве элементов пакерного оборудования [2], используемого для изоляции нефтеводоносных пластов.

Представляемая работа посвящена исследованию влияния содержания нитрила акриловой кислоты (НАК) в структуре бутадиен-нитрильного каучука на набухание резин, модифицированных комбинацией водонабухающих реагентов в виде натрий-карбоксиметилцеллюлозы и сополимера акриламида с акрилатом калия. Рецепттура резины также включала серу, 2-меркаптобензотиазол и дибензотиазолилдисульфид, оксид цинка, стеариновую кислоту, глицерин, белую сажу и технический углерод.

Исследование вулканизационных характеристик образцов проводилось на реометре MDR 3000 Professional. Физико-механические показатели резин определяли на разрывной машине Zwick 5,0 kN согласно ГОСТ 270-75. Измерение твердости проводили по ГОСТ 263-75. Динамику изменения объема образцов в процессе их экспозиции в пресной воде и водных растворах натриевой соли различной концентрации определяли в соответствии с ГОСТ 9.030-74.

В результате тестирования образцов при комнатной температуре установлено, что наибольшее влияние на набухание материала оказывает уровень минерализации жидкостей, имитирующих скважинные флюиды. В условиях проведенного эксперимента влияние полярности бутадиен-нитрильного каучука, обусловленное содержанием CN-групп, на различия в скорости и максимальной степени набухания в явном виде не обнаружено. Установлено, что при повышении температуры до 80 °С резины с содержанием НАК 28 % проявляют лучшую способность к набуханию при воздействии пресной воды или водных растворов хлорида натрия малой концентрации. Это предопределило возможность изготовления под конкретные условия опытного пакера, который представлен заказчику на натурные испытания.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-43-343003.

Ссылки

- [1] Lorenzo M. Polgar. Water-swellaable elastomers: synthesis, properties and application // Reviews in Chemical Engineering. 2019. N1. P.45.
- [2] Казымов Ш.П., Абдуллаева Э.С., Раджабов Н.М. Обзор конструкций набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана // Научные труды. 2015. №3. С. 43.

УДК 667

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Макаров А.В., Скирко П.В., Силаева А.А. Квасников М.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., д. 9

E-mail: Makarovalexey16@gmail.com

Лакокрасочные покрытия с введенными микрокапсулами, содержащими дополнительные компоненты, являются «умными» материалами. Особенностью данных материалов является механизм высвобождения компонентов из микрокапсул. При определенном воздействии, микрокапсулы высвобождают заключенный в них агент, восстанавливая полученные повреждения, например, образовавшиеся трещины и критические износы, а также улучшая свойства, такие как, антикоррозионные показатели, блеск и др.[1].

Введение в ЛКМ для электроосаждения микрокапсул с ингибитором коррозии позволит улучшить антикоррозионные свойства покрытия. Оболочка микрокапсулы будет предотвращать преждевременное выделение антикоррозионного агента в состав. При отверждении покрытия оболочка микрокапсул будет переходить в вязкотекучее состояние, и ингибитор коррозии должен равномерно распределиться в покрытии. Полимер также может дополнительно придавать покрытию армирующие свойства.

Для синтеза микрокапсул были подобраны две методики инкапсулирования: метод суспензионной полимеризации и метод испарения растворителя, [2]. В качестве ингибитора коррозии был выбран бензотриазол (БТА). Для проведения процесса инкапсулирования необходимо, чтобы наполнитель для микрокапсул не растворялся в дисперсионной среде, но при этом был растворим в мономере.

При исследовании полученных капсул было установлено, что БТА находится внутри капсул, а не на их поверхности. Благодаря чему капсулы стабильны в нейтральной, кислой и основной средах. Стабильность капсул в растворах с различным значением pH позволит в дальнейшем вносить их в составы для электроосаждения: предположительно ингибитор не будет выделяться в процессе нанесения покрытия методом электроосаждения, благодаря чему система будет оставаться стабильной.

Ссылки

[1] М. Ю. Квасников, А.В. Макаров, А.А. Силаева, Н.В.Федякова, Т.М.Квасников.

Самовосстанавливающиеся лакокрасочные полимерные покрытия// Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 5.- С.659-667.

[2] Скирко П.В., Макаров А.В., Силаева А.А., Квасников М.Ю., Аунг Ко Зо. Методики получения микрокапсул для применения в лакокрасочных системах //Успехи химии и химической технологии. 2019. Т. 23, №6.- С. 88-91.

УДК 541.64

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ СВМПЭ/БОР, ИХ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Маклакова И.А., Новокшонова Л.А., Кудинова О.И., Горенберг А.Я., Гринев В.Г.,
Крашенинников В.Г.

ФИЦ ХФ РАН, Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: maklakosha@yandex.ru

Непосредственно в процессе синтеза (полимеризация *in situ*) получены композиционные материалы СВМПЭ/бор (содержание наполнителя от 22 об. % до 84 об. %). Сопоставлены два способа нанесения катализатора (соединения переходного металла) на частицы бора - из паровой фазы и в среде органического растворителя с последующей суспензионной полимеризацией этилена. Показано, что основные характеристики получаемых при этом композитов близки.

Методом СЭМ исследованы хрупкие сколы прессованных образцов композитов СВМПЭ/бор и показано, что при обоих способах активации достигается равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице.

Высоко- и сверхвысоконаполненные композиты СВМПЭ/бор обладают высокой прочностью при сжатии. Материалы не разрушаются при относительной деформации свыше 25 % при содержании бора 71 об. %, что не характерно для композитов на основе более низкомолекулярной полиэтиленовой матрицы.

Динамические механические испытания показали резкое увеличение модуля упругости при трехточечном изгибе для полученных композитов по сравнению с чистым СВМПЭ, что позволяет сделать вывод о повышенной, по сравнению с матрицей, теплостойкостью полученных материалов. Разрушения материалов не происходит.

Были исследованы поверхности хрупких сколов образцов материалов, прошедших испытания на сжатие и не разрушившихся при этом. На снимках СЭМ поверхности хрупкого скола композита с низким (10 об. %) наполнением микротрещин не наблюдалось. На поверхности хрупких сколов образцов с высокой степенью содержания бора (до 71 об. %) появляются микротрещины размером от 30 до 100 мкм, возникшие в материале при сжатии. Однако микротрещины не объединились в трещины макро размеров, по которым обычно происходит разрушение композита.

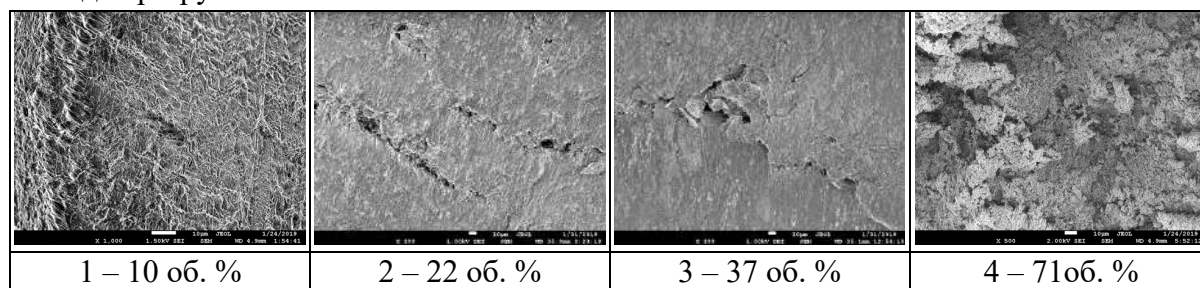


Рисунок 1. СЭМ фотографии поверхности хрупких сколов композитов СВМПЭ/бор, подвергнутых испытанию на сжатие.

Благодарность

Работа выполнена за счёт субсидии, выделенной на выполнение госзадания №0082-2019-0004 по теме 44.6

УДК 541.64

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Максимов Н.М.², Гребенкина Н.А.¹, Ващенко А.Ф.², Томс Р.В.³, Черникова Е.В.²

¹Высший химический колледж РАН, РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3

³МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, проспект Вернадского, 86

E-mail: nmm33@mail.ru

На протяжении нескольких десятилетий ведутся активные разработки способов получения высокопрочных углеродных волокон на основе прекурсоров из сополимеров акрилонитрила. Наиболее перспективным является синтез таких сополимеров с применением радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ), позволяющих задавать структуру полимерной цепи, молекулярную массу и ММР сополимеров.

Цель данной работы заключается в поиске условий для контролируемого синтеза бинарных и тройных сополимеров акрилонитрил, акриловой кислоты и алкилакрилатов с заданным распределением звеньев в цепи, M_n не менее 50×10^3 и $M_w/M_n < 1.5$, и с суммарным содержанием АК и алкилакрилата не выше 15 мол. %.

Для синтеза высокомолекулярных сополимеров сополимеризацию проводили при 80°C в течении 24 и 48 ч в растворе ДМСО с массовым содержанием сомономеров 40 % в присутствии радикального азоинициатора ДАК (5×10^{-4} моль/л) и симметричного ($C_6H_5CH_2SC(=S)SCH_2C_6H_5$) и несимметричного ($C_{12}H_{25}SC(=S)SC(CN)(CH_3)_2$) тритиокарбонатов в качестве ОПЦ-агентов (10^{-3} моль/л).

Были найдены оптимальные условия для синтеза бинарных (акрилонитрил/акриловая кислота) и тройных (акрилонитрила/акриловая кислота/алкилакрилат) сополимеров с узким ММР и $M_n > 10^5$. Изучено влияние состава сополимера на его термическое поведение в инертной и воздушной атмосфере. Показано, что при увеличении доли акриловой кислоты в сополимере тепловой эффект циклизации и термоокислительной стабилизации понижается. При увеличении доли алкилакрилатов в сополимере прослеживаются аналогичные тенденции и наблюдается увеличение температуры циклизации.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-17004).

УДК 544.4

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ГИДРОГЕЛЬ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Мансуров Р.Р., Чернюк С.Д., Зверев В.С., Сафронов А.П.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

E-mail: renat.mans@gmail.com

Несмотря на повышенный интерес ученых, широкого практического применения фотокатализ по той или иной причине до сих пор не имеет. Так, например, при фотокаталитической очистке воды с помощью наночастиц TiO_2 образуется устойчивая суспензия, коагулирование которой энергозатратно. Для решения этой проблемы наночастицы пытаются иммобилизовать в различные матрицы, среди которых полимерные гидрогели наиболее перспективны. Однако систематических исследований влияния физико-химических параметров полимерной сетки гидрогеля на фотокаталитическую активность иммобилизованных наночастиц TiO_2 не проводилось.

Синтезированы наполненные композитные гидрогели различной степени сшивки и степени наполнения на основе полиакриламида с равномерным распределением частиц TiO_2 по объему. Для синтезированных образцов гидрогелей были определены следующие параметры: степень набухания, модуль упругости и прочность на разрыв. Величину фотокаталитической активности (ФА) композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 определяли относительно разложения органического красителя метилового оранжевого при ультрафиолетовом облучении.

Установлено, что независимо от степени сшивки и степени наполнения лимитирующей стадией процесса фотокаталитического разложения красителя на поверхности частиц TiO_2 , иммобилизованных в гидрогель, является диффузия молекул красителя в объеме полимерной матрицы ПАА. Были получены соответствующие коэффициенты диффузии D молекул красителя в объеме композитных гидрогелей ПАА/ TiO_2 различной степени сшивки и степени наполнения.

На основании полученных данных была разработана математическая модель, базирующаяся на втором законе Фика. Получена функция распределения концентрации модельного органического красителя в композитном гидрогеле ПАА/ TiO_2 , в том числе и при воздействии УФ-облучения, индуцирующего процесс фотокаталитического разложение молекул красителя на поверхности частиц TiO_2 .

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60015.

УДК 541.64:539.2

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТЫХ И НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Маркова А. И., Ярусов М. В., Вишневецкий Д. В., Хижняк С. Д., Пахомов П. М.

Тверской государственный университет, Тверь, Садовый пер., д. 35

E-mail: kulema1992@mail.ru

Производство и применение различных пористых и наполненных полимеров в современном мире растет. Они применяются во многих областях: химической, медицинской и т.д. Для придания полимеру необходимых свойств (повышение прочности и электропроводимости; снижение степени набухания, уменьшения расхода полимера и др.), в него вводят частицы органических и неорганических наполнителей. Пористость полимера в большинстве случаев задается при синтезе и зависит от условий его проведения. При этом важно, чтобы поры и частицы равномерно распределялись по всему объему матрицы, а не концентрировались агрегатами больших размеров. Для контроля размера пор, частиц и распределения наполнителя в полимерной матрице можно использовать, разработанный нами спектроскопический метод [1], который является простым, доступным, эффективным и неразрушающим. Поэтому целью работы являлось исследование морфологии наполненных и пористых полимерных материалов спектроскопическим методом во всем оптическом диапазоне (УФ, видимая и ИК области) спектра.

В качестве образцов исследования были выбраны несколько систем: полипропилен (ПП) наполненный TiO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, полистирол (ПС) – TiO_2 и ПТФЭ; образцом пористого материала послужил криогель поливинилового спирта (ПВС) высушенный в вакууме. Основным методом исследования является ИК-спектроскопия, для контроля использовали визуальные методы оптической и электронной сканирующей микроскопии.

Поскольку пористые и наполненные полимеры являются сильно рассеивающими «мутными» средами, то на рассеяние влияет размер и количество пор - в пористых полимерах; размер, форма, распределение и концентрация наполнителя - в наполненных полимерах. Показано, что с увеличением концентрации наполнителя в матрице полимера, происходит слипание твердых частиц, что свидетельствует об агрегации. В пористой пленке, полученной из криогеля ПВС, увеличение концентрации полимера ведет к коллапсу пор.

Данные полученные с применением спектроскопического подхода показали хорошую корреляцию с визуальными методами, полученными на одних и тех же образцах, что говорит о правильности развиваемого метода.

Ссылки

[1] Хижняк С. Д., Маланин М. Н., Eichhorn К.-J., Пахомов П. М. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2008. Т.50, № 6. С. 1116-1123

УДК 539.264

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КЛАССА ВЫСОКОЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(ТРИМЕТИЛЕН-ДИКАРБОКСИЛАТА)

А.В. Марясевская^{1,2,3}, Д.В. Анохин^{1,2,3}, Е.Берсенева^{2,3}, J.Penelle⁴, Д.А.Иванов^{1,2,3}

¹ МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
Москва, Ленинские горы, 1

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Институтский пер.

³ ИПХФ РАН Московская обл., 7. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1

⁴ East Paris Institute of Chemistry & Materials Science

E-mail: alina.maryasevskaya@yandex.ru

В данной работе был исследован новый класс полиэлектролитов, представляющих собой цепь типа PolyC3, к каждому третьему атому углерода которой привиты две карбоксильные группы (AB-H₂), а также соли лития (AB-Li₂), калия (AB-K₂) и натрия (AB-Na₂), полученные с помощью ионного обмена из AB-H₂. Данный класс полиэлектролитов демонстрирует необычные для высокозаряженных макромолекул свойства, а именно, кристалличность и селективность по отношению к ионам щелочных металлов. Они легко осаждаются ионами натрия и калия в воде. Осаждение селективно, растворимость изменяется в зависимости от природы щелочного катиона в порядке: Li⁺ > K⁺ > Na⁺.

Структура AB-X₂ была исследована с помощью рентгеновской дифракции на линии BM26 синхротрона ESRF в Гренобле. Все образцы кроме AB-Li₂ частично кристаллические. Для того, чтобы понять причины различия в поведении AB-Li₂ и остальных солей, были проведены исследования методом ИК-спектроскопии. При сравнении ИК-спектров было обнаружено, что колебания в спектре AB-Li₂ на 1580 и 1360 см⁻¹ соответствуют основным частотам колебаний COO- группы, что подтверждает ионный характер связи карбоксильной группы и иона Li, ответственный за растворимость данного полиэлектролита. В спектре колебаний AB-Na₂, AB-K₂, AB-H₂ данные частоты подавлены, что соответствует образованию комплекса.

Благодарность

Автор выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку (контракт № 14.587.21.0052 (RFMEFI58718X0052)). Работа выполнена в рамках госзадания 0074-2019-0014 (№ гос. регистрации AAAA-A19-119101590029-0).

УДК 538.9

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БОРОСИЛОКСАНОВ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ УСЛОВИЯМИ ПОЛУЧЕНИЯ

Мащенко В.И.¹, Ситников Н.Н.², Хабибуллина И.А.²

¹ *Московский государственный областной университет (МГОУ),
Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24.*

² *ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва, Онежская ул., д. 8*

E-mail: mashchenko@genebee.msu.su

Материалы на основе боросилоксанов (БС) с момента первого синтеза в 1943 году привлекают пристальное внимание разработчиков и исследователей. С точки зрения молекулярной структуры БС относятся к классу кремнийорганических соединений, содержащих R-Si-O-B-группировку. БС представляют собой неньютоновские жидкости, вязкость которых возрастает с увеличением скорости приложения нагрузки. Особенности молекулярной и надмолекулярной структуры БС, обуславливающие уникальный комплекс вязко-упругих характеристик до сих пор являются предметом научных дискуссий [1–3]. Поэтому целью данной работы стало получение и исследование особенностей строения БС с различными вязкоупругими характеристиками.

При варьировании условий модификации получены БС на основе полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами и борной кислоты. Вязкоупругие свойства охарактеризованы способностью к растеканию и отскоку шарообразных образцов БС. Методами синхронного термического анализа и поляризационной оптической микроскопии установлено, что значительное влияние на вязкоупругие свойства полученных БС оказывает вода и остаточная борная кислота. На основании полученных результатов и литературных данных сделано предположение об образовании в БС гидрокластеров различного строения, чувствительных к скорости приложения внешней нагрузки, структура которых зависит от условий получения БС.

Благодарность

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-29-18095(мк).

Ссылки

- [1] Tang, M., Wang, W., Xu, D., Wang, Z. Synthesis of Structure-Controlled Polyborosiloxanes and Investigation on Their Viscoelastic Response to Molecular Mass of Polydimethylsiloxane Triggered by Both Chemical and Physical Interactions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2016. - №55(49). - С. 12582–12589.
- [2] Liu, Z., Picken, S. J., Besseling, N. A. M. Polyborosiloxanes (PBSs), Synthetic Kinetics, and Characterization // *Macromolecules*. - 2014. - №47(14). - С. 4531–4537.
- [3] Li, X., Zhang, D., Xiang, K., Huang, G. Synthesis of polyborosiloxane and its reversible physical crosslinks // *RSC Adv.* - 2014. - №4(62). - С. 32894–32901.

УДК 54.01+54.03

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АМИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ТИРОЗИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА НА СТРУКТУРУ ИХ АССОЦИАТОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Мелик-Нубаров Н.С., Якимов Н.П., Гроздова И.Д., Дец Е.А., Решетникова Е.В.

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва 119991, Ленинские горы 1, стр. 40
E-mail: melik.nubarov@genebee.msu.ru

Блок-сополимеры гидрофобных аминокислот и полиэтиленоксида являются перспективными носителями для доставки лекарств, поскольку их гидрофобный блок легко расщепляется в кровотоке. Тирозин является одной из наиболее гидрофобных аминокислот, поэтому блок политирозина совершенно нерастворим в воде. В настоящей метод полимеризации L- или D,L-тирозин-N-карбоксиангидрида с раскрытием цикла была синтезирована панель блок-сополимеров тирозина и этиленоксида, различающихся длиной тирозинового и полиэтиленоксидного блоков. Размер и форма образуемых ими ассоциатов были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и динамического светорассеяния.

Оказалось, что образцы, содержащие короткие блоки поли-L-тирозина (массовая доля около 35-40%) склонны к образованию вытянутых мицелл, причем сополимер pTyr17-PEG43 образовывал фибриллы длиной до 300 нм и толщиной 5-6 нм. Увеличение длины политирозина в двублочных сополимерах способствовало образованию сферических везикулоподобных частиц. Дальнейшее увеличение содержания тирозина в двублочных и трехблочных сополимерах до 75-80% приводило к образованию препаратов сильно агрегирующих в водной среде. Эти полимеры образовывали частицы размером 80-100 нм, причем их оболочка не имела повышенного сродства к контрастирующему агенту.

Исследование взаимодействия блок-сополимеров с раковыми клетками показало, что блок-сополимеры проявляют невысокую цитотоксичность, однако сильно влияют на окислительные процессы в клетке, вызывая в первый момент после их добавления к клеткам 1.5-кратную стимуляцию перекисных процессов, а затем проявляют существенное антиоксидантное действие. Наибольшей активностью обладают блок-сополимеры с промежуточным содержанием тирозина.

Таким образом было показано, что, в зависимости от состава, блок-сополимеры тирозина и этиленоксида способны образовывать вытянутые фибриллоподобные мицеллы, везикулы или наночастицы. Блок-сополимеры проявляют выраженный антиоксидантный эффект при взаимодействии с раковыми клетками.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-03-01234а. Авторы выражают признательность к.т.н. Абрамчуку С.С. за помощь в исследовании образцов методом ПЭМ.

УДК 541.64:547.313.2

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ СВМПЭ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ФРАКЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЭВП В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА

Менчева К.Е., Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гостев С.С., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г.,
Новокшенова Л.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*

E-mail: star2004i341@rambler.ru

Цель настоящей работы – модификация технологических и эксплуатационных характеристик сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) путем введения в него добавок ПЭВП с низкой молекулярной массой (НМПЭ) непосредственно в процессе синтеза. Реакторные полимерные смеси (РПС) были получены в двухстадийной последовательной полимеризации этилена на гомогенном металлоценовом катализаторе $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ /метилалюмоксан. Варьирование условий отдельных стадий полимеризационного процесса позволило изменять молекулярную массу низкомолекулярной составляющей и регулировать свойства смесей СВМПЭ/НМПЭ. Синтезированы РПС на основе СВМПЭ с молекулярной массой $M_w=1000$ кг/моль, включающие от 10 до 90 масс.% НМПЭ с $M_w=160$ кг/моль, различающиеся порядком введения компонентов в РПС (СВМПЭ/НМПЭ, НМПЭ/СВМПЭ). Изучены морфология и физико-механические свойства полученных полимерных материалов в зависимости от содержания НМПЭ в смеси. Установлено, что в зависимости от последовательности стадий получения компонентов РПС в смесях одинакового состава изменяется морфология частиц образующего полимера. Смесей НМПЭ/СВМПЭ отличаются более равномерным распределением компонентов в материале по сравнению с СВМПЭ/НМПЭ. Методом ДСК показано наличие в материале единой кристаллической фазы. С увеличением содержания низкомолекулярной фракции в СВМПЭ/НМПЭ наблюдается повышение степени кристалличности материала относительно СВМПЭ ($\alpha=54,3\%$). Исследование деформационно-прочностных характеристик полученных образцов, показало, что смеси НМПЭ/СВМПЭ обладают более высокими физико-механическими свойствами по сравнению со смесями СВМПЭ/НМПЭ одинаковых составов. Введение НМПЭ в СВМПЭ приводит к повышению показателя текучести расплава (ПТР) по сравнению с немодифицированным СВМПЭ. Причем смеси НМПЭ/СВМПЭ текут уже при нагрузке 10,5 кг, в то время как сам СВМПЭ и СВМПЭ/НМПЭ не текут даже при нагрузках 21,6 кг.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Гос. Задания № темы 0082-2019-0004

УДК 541:64:532.135

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Миронова М.В.¹, Мешков И.Б.²

¹ ИНХС РАН, Москва, Ленинский пр., 29

² ИСПМ РАН, Москва, Профсоюзная ул., 70

E-mail: mariamir@inbox.ru

С целью разработки нового поколения экологически чистых наполнителей, усиливающих механические характеристики резин и улучшающих экологию их переработки и эксплуатации, изучены композиции на основе модельного бутилкаучука и кремнийсодержащих сверхсшитых полиметилсилсесквиоксанах (ПМСС) и MQ-сополимеров. Особенности строения синтезированных кремнийорганических полимеров позволяют рассматривать их как принципиально новые наполнители со структурой типа «ядро-оболочка». Роль неорганического наполнителя выполняет «ядро» состава SiO_x , в то время как оболочка состава $-\text{CH}_3$ обеспечивает совмещение с карбоцепной матрицей. Проведена оценка влияния кремнийорганических наполнителей на реологические свойства суспензий на основе каучука. Особое внимание было уделено кривым ползучести композиций с оценкой вязкости в условиях переходного процесса. Эта характеристика отражает прочность начальной структуры наполненных систем, причем минимальное структурообразование зарегистрировано для систем с MQ-сополимерами и максимальное – для систем с ПМСС. Различие в интенсивности структурирования сохраняется и для режима установившегося течения. Установлено, что введение уже 20 масс.% ПМСС в каучук приводит к появлению аномалии вязкости, в то время как для MQ-сополимеров такой эффект отсутствует. С точки зрения вязкоупругих свойств композиции с ПМСС являются упруговязкими, так как начиная с 30%-ной концентрации модуль упругости превышает модуль потерь. Эта особенность сохраняется и в реокинетических экспериментах, описывающих эволюцию динамических модулей в процессе перехода каучук – резина. Фактическое отсутствие восходящей ветви зависимости модуля накопления от времени позволило выдвинуть гипотезу о плотной сетке физических связей в исходных системах, содержащих ПМСС. На основе реологических данных высказано соображение об участии в процессе формирования резины не только химических, но и физических сшивок, образующихся в результате адсорбции макромолекул каучука на поверхности активного наполнителя.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20247.

УДК 539.199; 541.68

НАВЕДЁННАЯ ИЗГИБНАЯ ЖЁСТКОСТЬ МЕМБРАН, ДЕКОРИРОВАННЫХ РАЗВЕТВЛЁННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Михайлов И.В., Даринский А.А., Бирштейн Т.М.

¹ *Институт Высокомолекулярных Соединений РАН,
Санкт-Петербург, Большой пр. В.О. 31
E-mail: georg_om@mail.ru*

На базе метода самосогласованного поля развита теория наведённой (дополнительной) изгибной жёсткости мембран, возникающей за счёт взаимодействия между разветвлёнными полимерными цепями — дендронами, которые плотно привиты к мембране с двух сторон и образуют полимерную щётку на её поверхности. В отличие от предыдущих работ авторов [1,2], разработанная теория учитывает влияние собственной толщины мембраны на наведённую жёсткость.

Характеристиками изгибной жёсткости являются средний и гауссов модули Хельфриха. Показано, что абсолютные значения модулей растут с ростом толщины мембраны по квадратичному закону. При этом меняется соотношение между значениями модулей щёток, построенных из линейных и разветвлённых цепей, при одинаковой нагрузке на поверхность (степени полимеризации и плотности прививки.) Для тонких мембран в хорошем растворителе абсолютные значения модулей для щёток из линейных цепей превосходят значения модулей для разветвлённых щёток. Однако при увеличении толщины мембраны значения модулей для обоих типов щёток становятся равными, а при дальнейшем утолщении мембраны модули для щёток из разветвлённых цепей становятся больше, чем модули для их линейных аналогов. Ухудшение качества растворителя уменьшает наведённую изгибную жёсткость, но в то же время уменьшает и разницу между значениями модулей для разветвлённых щёток и щёток из линейных цепей. В тета-условиях при фиксированной полимерной нагрузке модули Хельфриха более разветвлённых щёток превышают значения модулей менее разветвлённых щёток при любой конечной толщине мембраны.

Ссылки

- [1] Михайлов И.В. Модули изгибной жёсткости дендронных полимерных щёток в хорошем растворителе / И.В. Михайлов, О.В. Борисов, А.А. Даринский, Ф.А.М. Leermakers, Т.М. Бирштейн // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2017. Т. 59, № 5. С. 465-477.
- [2] Mikhailov I.V. Impact of macromolecular architecture on bending rigidity of dendronized surface / I.V. Mikhailov, F.A.M. Leermakers, O.V. Borisov, E.B. Zhulina, A.A. Darinskii, T.M. Birshtein // *Macromolecules.* 2018. Vol. 51, № 9. P. 3315-3329.

УДК 54.057:648:543.063

СИНТЕЗ ПОЛНОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 4'-ГИДРОКСИБИФЕНИЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Михайлов П.А., Филатова М. П., Зувев К.В., Куличихин В. Г.

ИНХС РАН, Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: pmih@ips.ac.ru

Разработка методов получения высокопрочных термостойких полимеров являются важнейшей задачей в условиях надвигающейся санкционного давления со стороны стран Запада. К таким относятся полиариленкетоны, ароматические полиамиды, ароматические полиэферы и т. п. Отличительной чертой полностью ароматических полиэфиров (АПЭ) является высокая химическая и термическая стойкость и возможность формования объемных изделий. Гомополимеры АПЭ, содержащие мезогенные группы (поли-(4-оксибензоат), поли-(6-окси-2-нафтоат), поли-(1,4-фенилентерефталат) и т.п.) имеют температуры плавления выше температуры разложения, что сильно затрудняет их переработку. Для уменьшения температуры плавления АПЭ применяют сополиконденсацию с «изогнутыми» мономерами (изофталевая кислота, резорцин, м-гидроксibenзойная (мГБК) кислота и т.д.) и мономерами, содержащими заместители в ароматическом кольце (-Cl, -C(CH₃)₃ -C₆H₅ и др.) [1]. В этом смысле, 4'-гидроксифенил-3-карбоновая кислота (ГБЗКК) представляет собой перспективный «изогнутый» сомономер для АПЭ, перерабатываемых в расплаве.

В данной работе исследована сополиконденсация в расплаве ацетильных производных мГБК и ГБЗКК. Установлено, что при содержания мГБК более 30% мол. образуются сополиэферы, размягчающиеся при температуре ниже 350 °С. Была получена серия сополиэфиров ГБЗКК и мГБК (40-100 мольных %). Методом ДСК показано, что для этих сополиэфиров наблюдается линейное увеличение температуры стеклования с увеличением мольной доли ГБЗКК и не наблюдается тепловых эффектов, связанных с плавлением и кристаллизацией. Оптической анизотропии расплавов сополиэфиров не наблюдается. По данным ТГА (скорость нагрева 10 °С/мин) образец с содержанием 40 % мол. мГБК устойчив на воздухе до 432 °С. В настоящее время проводится определение степени полимеризации сополиэфиров методом анализа концевых групп и исследование реологических свойств.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и при поддержке гранта РФФИ № 17-79-30108

Ссылки

[1] Han H., Bhowmik P.K. Wholly aromatic liquid-crystalline polyesters // Progress in Polymer Science – 1997. Vol. 22, № 7. – P. 1431–1502.

УДК 544.169

СОЗДАНИЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В МЕЗОПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ

Аржакова О.В.¹, Морозов М.П.¹, Зезин А.А.², Копнов А.Ю.¹, Долгова А.А.¹,
Большакова А.В.¹, Трубачев А.Д.¹

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

²Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Профсоюзная, д.70
E-mail: arzhakova8888@gmail.com

Разработка новых экологически безопасных подходов формирования металл-содержащих нанокomпозиционных материалов на основе промышленных полимеров с наночастицами металлов представляет собой важное направление современного материаловедения для создания эффективных систем прикладного назначения с целым комплексом уникальных свойств (антибактериальных, каталитических, оптохимических, электрофизических и пр.). К недостаткам традиционных методов получения такого рода систем следует отнести их многостадийный характер и высокую стоимость, а также сложности, связанные с достижением однородного распределения наночастиц металлов в объеме полимера и отсутствия их агрегации. В работе впервые методом радиационно-химического восстановления получены нанокomпозиционные материалы на основе промышленных полимеров (ПЭВП) с наночастицами серебра и меди методом *in situ* восстановления ионов меди и серебра до ноль-валентного состояния непосредственно в порах мезопористых полимерных матриц с размерами пор до 10 нм как микрореакторах. Проведение радиационно-химического восстановления ионов металлов до ноль-валентного состояния в объеме мезопористых полимерных матриц способствует равномерному распределению наночастиц металлов, предотвращению формирования крупных агрегатов частиц металлов, обеспечивает стабилизацию наночастиц металлов, а также позволяет контролировать размер синтезируемых наночастиц (6-7 нм). Антибактериальное и фунгицидное действие полимерных материалов с наночастицами серебра и меди связано с тем, что при медленном окислении наночастиц металлов происходит высвобождение ионов, что создает неблагоприятные условия для роста бактериальных (*E.Coli*, *Staphylococcus aureus*, *Clostridium difficile* и пр.), грибковых колоний (*Candida utilis* *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*) и вирусов (аденовирус, *Influenza A*). Кроме того, данные гибридные материалы могут быть использованы как каталитические системы для проведения электрокатализа, фотокатализа, а также газофазного катализа.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-13-00178)

УДК 661.728

3D И СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

С.М. Морозова¹, В.О. Нетеребская¹, Е.А. Еремеева¹, Е.Ю. Сергеева¹, А. В. Виноградов¹

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Ломоносова 9

E-mail: morozova@scamt-itmo.ru

Микро- и нанокolloиды обладают огромным потенциалом для применения в качестве чернил для 3D и струйной печати, благодаря своей двухфазной природе, высоко контролируемым электрическим, оптическим, механическим и реологическим свойствам, а также потенциальному синергизму [1]. В данном исследовании мы сфокусировались на нанокристаллической целлюлозе (НКЦ), т.к. она является доступным, экологичным и распространенным материалом. Стержнеобразная форма НКЦ и позволяет кристаллам формировать холестерическую жидкокристаллическую мезофазу выше критической концентрации в воде [2].

Были созданы чернила на основе НКЦ (длина частиц 100-300 нм, ширина 5–15 нм) и проведена оптимизация их реологических свойств (вязкость - 4.6 сП, поверхностное натяжение – 59,02 Н/м и ζ -потенциал -29,38мВ). Методом струйной печати созданы защитные оптические покрытия. Оптимальные параметры печати составили: напряжение 8 мВ, расстояние между каплями 5 нм, температура сушки образцов 45°C. Впервые представлена технология печати анизотропных структур на основе НКЦ, имеющих цветовой отклик в поляризованном свете в зависимости от толщины слоя. (рис. 1). Также были разработаны чернила на основе хитозана, модифицированного метакрилатными группами, и НКЦ для 3D печати оптически активных материалов.

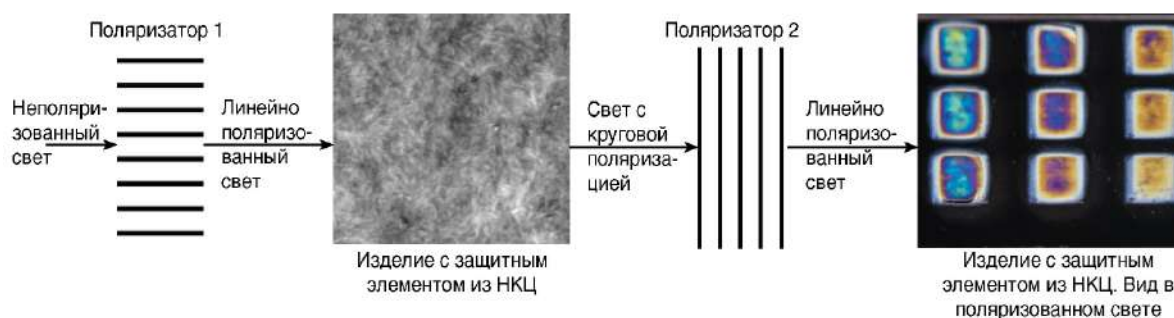


Рисунок 1. Схема формирования покрытий на основе НКЦ.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта РФ (проект №16-19-10346) и Министерства Высшего образования РФ (проект № 075-15-2019-1896).

Ссылки

- [1] Mueller B. Additive manufacturing technologies–Rapid prototyping to direct digital manufacturing //Assembly Automation. – 2012.
- [2] George J., Sabapathi S. N. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications //Nanotechnology, science and applications. – 2015. – Т. 8. – С. 45.

УДК: 541. 64: 678. 745. 547. 235

ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Мухамедиев М.Г.¹, Бекчонов Д.Ж.²¹ Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан² Чирчикский государственный педагогический институт, Чирчик, УзбекистанE-mail: mmuxamediev@mail.ru

Успешное решение проблем получения ионообменных материалов и применение их в качестве различного рода сорбентов имеет особое значение для создания новых эффективных ионообменных технологий в гидрометаллургии. Целью данного исследования является синтез новых ионообменных материалов модификацией гранулированного поливинилхлорида (ПВХ), изучение их физико-химических и сорбционных свойств. Сорбент синтезировали модифицируя ПВХ пластикат с необходимым размером гранул высокомолекулярным нелетучим амином - полиэтиленполиамином.. Синтезированный анионит имел статическую объемную емкость по HCl равную 5,38 мг-экв/г. Физико-химические свойства полученного анионообменного сорбента (ППЭ-1) определены в Центральной заводской лаборатории АО "МАХАМ-CHIRCHIQ". В таблице представлен сравнительный анализ физико-химических свойств сорбента ППЭ-1 с аналогичным анионитом АН-31.

Таблица

Физико-химические характеристики анионитов марки АН-31 и ППЭ-1

Наименование показателя	Норма для марки и сорта	
	АН-31	ППЭ-1
Внешний вид	Зерна желтого цвета	Зерна коричневого цвета
Гранулометрический состав:		
а) размер зерен, мм.	0,4 – 2,0	0,4 – 2,0
б) коэффициент однородности.	0,3	0,3
Содержание влаги в сухом состоянии %.	5	4,7
Удельный объем в –ОН ⁻ форме см ³ /г.	3,3±0,2	3,04±0,2
Полная статическая объемная емкость, мг-экв/мл.	2,60	2,50
Динамическая обменная емкость, г - экв/м ³ .	1280	1350
Осмотическая стабильность, %	85,0	90,0
Механическая прочность, %.	90-95	90-98
Ионная форма	Хлоридная	Хлоридная

Как видно из таблицы физико-химические параметры анионита ППЭ-1 сопоставимы с аналогичными параметрами используемого в промышленной водоподготовке сорбента АН-31.

УДК 544.032.53

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗМУЩЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТОАКТИВНОГО ЭЛАСТОМЕРА ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Наджарьян Т.А.^{1,2}, Столбов О.В.³, Райхер Ю.Л.³, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

³ Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, ул. Академика Королёва, 1

E-mail: nadzharjjan.timur@physics.msu.ru

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – это полимерные композитные материалы, состоящие из мягкой полимерной матрицы и диспергированных в ней частиц ферромагнетика. Присутствие такого наполнителя позволяет управлять физическими свойствами МАЭ при помощи внешних магнитных полей, добиваясь изменений материальных параметров, зачастую, на несколько порядков величины. В последнее время возник интерес к эффектам, происходящим на поверхности таких материалов в присутствии магнитного поля. В данной работе предложен подход к математическому моделированию индуцированного магнитным полем рельефа на поверхности МАЭ.

Рассматривается приповерхностный слой МАЭ, содержащий однодоменные магнитно- и геометрически анизотропные частицы. Рельеф поверхности в магнитном поле представляется как линейная комбинация деформационных возмущений, создаваемых при вращениях / перемещениях отдельных частиц [1]. Численным моделированием получены репрезентативные элементы рельефа для различных вариантов угловых и пространственных распределений частиц. Рассчитаны зависимости статистических характеристик рельефа от величины приложенного поля и геометрических параметров частиц наполнителя. Продемонстрирована масштабируемость указанных полевых зависимостей при изменении средних значений геометрических параметров частиц.

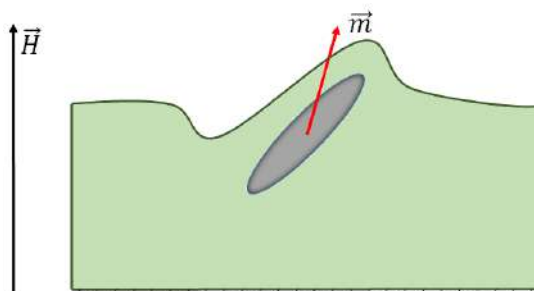


Рисунок 1. Деформация поверхности МАЭ за счёт вращения анизотропной феррочастицы, вызванного приложением магнитного поля.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00340).

Ссылки

[1] Nadzharyan T.A., Stolbov O.V., Raikher Yu.L., Kramarenko E.Yu. Field-induced surface deformation of a magnetoactive elastomer with anisometric filler: a single-particle model // Soft Matter – 2019. – Vol. 15. – P. 9507.

УДК 544.169

ДВУХОСНАЯ ВЫТЯЖКА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Назаров А.И., Аржакова О.В., Ярышева А.Ю., Морозов М.П., Долгова А.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

E-mail: dolgova2003@mail.ru

Крейзинг при одноосном деформировании полимеров в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС) представляет собой универсальный метод структурной модификации полимеров для создания высокопористой структуры с размерами пор до 20 нм. В данной работе впервые обоснованы особенности двухосной вытяжки по механизму крейзинга для частично кристаллических полимеров на примере промышленных пленок ПЭВП, полученных методом раздува пленки с подачей рукава наверх. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что исходные пленки ПЭВП обладают анизотропной структурой при преимущественной ориентации кристаллических ламелей перпендикулярно оси экструзии (MD направление). Однако, при растяжении пленок в присутствии ФАЖС в направлении машинной вытяжки и в перпендикулярном направлении (TD направление) деформирование протекает до значительных степеней вытяжки (до 350%) с формированием значительной макроскопической пористости (до 60%) по механизму межкристаллитного крейзинга. Значения общей пористости пленок ПЭВП при растяжении в MD направлении выше, чем при растяжении в TD направлении. Показано, что последовательная двухосная вытяжка пленок ПЭВП в присутствии ФАЖС в MD и TD направлениях приводит к формированию необычной ажурной мезопористой структуры, составленной фибриллами, ориентированными во взаимно перпендикулярных направлениях. Следует отметить, что пористость при одинаковой суммарной степени вытяжки двухосно ориентированных (ДО) пленок превышает пористость пленок ПЭВП, ориентированных только в одном направлении. Проведена оценка размеров пор ДО ПЭВП методами порометрии и жидкостного проникновения под действием градиента давления и последующего расчета в рамках гидродинамической модели Хагена-Пуазейля. Показано, что случае ДО ПЭВП (100%×100%) размер пор увеличивается по сравнению с аналогичными образцами ПЭВП (200%) и составляет 9 и 7.5 нм, соответственно. Таким образом, предложен новый подход к структурной модификации частично кристаллических полимеров при проведении последовательной двухосной вытяжки пленок ПЭВП для создания высокопористых полимерных материалов с новой структурной организацией фибриллярно-пористой структуры.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-03-00541_а).

УДК 541.64:546.26-162

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

Палазник О.М.¹, Недорезова П.М.¹, Крашенинников В.Г.¹, Шевченко В.Г.², Клямкина А.Н.¹,
Монахова Т.В.³

¹ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
г. Москва, ул. Косыгина 4*

² *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
г. Москва, ул. Профсоюзная 70*

³ *Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук
г. Москва, ул. Косыгина 4
E-mail: pned@chph.ras.ru*

Углеродные наночастицы, нанотрубки и графеновые нанопластины, активно используются для получения полимерных композиционных материалов. Модификация полимеров путем введения наноразмерных наполнителей позволяет существенно улучшить комплекс функциональных свойств, повысить прочностные, электро- и теплофизические характеристики.

Для получения композитов были использованы разные типы нанонаполнителей: химически и термически восстановленный оксид графита, многостенные (МУНТ) и одностенные (ОУНТ) углеродные нанотрубки.

Для создания композиционных материалов в работе использовали метод полимеризации *in situ*, который позволяет достичь равномерного распределения наполнителя по объёму матрицы в широком диапазоне концентраций. Получение композитов осуществляли в среде жидкого пропилена в присутствии металлокомплексных каталитических систем.

Изучено влияние углеродных нанонаполнителей различного типа на свойства полимерной матрицы, устойчивость к термоокислительному разложению, тепло- и электрофизические, а также механические свойства композитов.

Показано, что введение наноуглеродных наполнителей приводит к увеличению температуры кристаллизации ПП, что связано с нуклеирующим действием наночастиц. При проведении термогравиметрического анализа композитов на воздухе и в инертной атмосфере отмечали рост температуры максимума скорости потери массы, что говорит об увеличении термо- и термоокислительной стабильности ПП с наноуглеродными наполнителями.

Исследованы электрические свойства композитов на постоянном токе и в переменных полях в области низких частот и в СВЧ-области. Порог перколяции для композитов, полученных на основе графеновых нанопластин составляет 3 – 3.5 %мас., МУНТ – 3,5 %мас., ОУНТ – 2-2.5 %мас.

Определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при разных частотах. Полученные значения позволяют рекомендовать использование материалов в качестве поглощающих экранов.

УДК 544.236.2; 54.161.6

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Ломовской В.А., Некрасова Н.В., Хлебникова О.А., Горбунов А.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,**Москва, 119071 Ленинский проспект д. 31 кор. 4**E-mail: Natalianek@yandex.ru*

Рассматривалось влияние СВЧ-облучения на поливиниловый спирт, содержащий остаточное количество воды (порядка 2%). Исследование ИК-спектров ПВС показало, что для облученного образца (кривая 2) наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 2160 см^{-1} $\nu_2 + \nu_L$ (сумма деформационных ν_2 и либрационных ν_L колебаний воды) по отношению к исходному образцу (кривая 1). Уменьшение интенсивности полосы поглощения может быть связано с затуханием либрационных колебаний при образовании в воде после облучения льдоподобной структуры при комнатной температуре [1, 2]. В пользу данного предположения также свидетельствуют исследования локальных диссипативных процессов в ПВС [3], где наблюдается наличие нескольких форм льдоподобных структур.

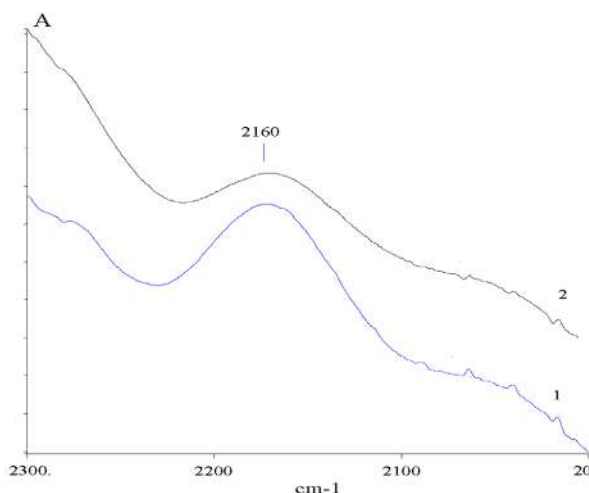


Рисунок. ИК-спектры необлученного (1) и облученного СВЧ (2) поливинилового спирта.

Ссылки:

- [1] Хан В.А., Власов В.А., Мышкин В.Ф., Ижойкин Д.А., Рахимжанова Л.А. Исследование влияния электромагнитных полей на структуру и свойства воды // Научный журнал КубГАу. 2012, №8. — С. 115-127.
- [2] Мышкин В.Ф., Власов В.А., Хан В.А., Шиян Л.Н., Польченко В.С. Структура и свойства воды, облученной СВЧ излучением // Научный журнал КубГАу. — 2012, №8. — С.147-159.
- [3] Lomovskoy, V. A.; Abaturova, N. A.; Lomovskaya, N. Yu; et.al. Low-temperature local dissipative processes in polyvinyl alcohol // Mechanics of composite materials. — 2019. Vol. 54, Iss. 6. — P. 815- 820

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕИДЕАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ФОТОПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Никитин А.Н., Внук В.В., Ипполитов Е.В., Камаев С.В., Марков М.А., Новиков М.М.,
Черобыло С.А.

*ИПЛИТ РАН – филиал ФНИЦ «Крист аллография и фотоника» РАН,
г. Шатура, ул. Святкозерская, д. 1, Московская область, 140700 Россия
E-mail: anatoly_nikitin@mail.ru*

В настоящее время разработка новых фотополимерных композиций (ФПК) является одним из важных задач, направленных на совершенствование аддитивной технологии лазерной стереолитографии для улучшения физико-химических характеристик создаваемых трехмерных объектов по этой технологии. Эта задача особенно актуальна для создания биосовместимых изделий с применением лазерной стереолитографии. Одним из направлений исследований для решения этой задачи является численное моделирование, способное выявить особенности полимеризации, с учетом которых целенаправленно можно выбирать мономеры, наполнители и другие соединения при создании ФПК.

В работе рассматривается нелинейная полимеризация в ФПК, состоящая из инициатора и бифункционального мономера. Особенностью полимеризации в лазерной стереолитографии является то, что время взаимодействия выбранной точки ФПК с движущимся сфокусированным лазерным излучением имеет порядок 1 мс. В результате, иницирование полимеризации происходит одним импульсом излучения. Так как указанная точка ФПК должна быть еще и отверждена, такое иницирование налагает жесткие требования на ФПК. Во-вторых, возникает новая интересная задача выявления особенностей нестационарной кинетики нелинейной полимеризации, инициированной одним импульсом излучения и приводящей к отверждению ФПК.

Предложена модель нелинейной полимеризации в ФПК с учетом реакций сшивания и циклизации макромолекул. Составлена PREDICI программа, позволяющая рассчитывать временную динамику концентраций растущих и неактивных цепей, молекулярно-массовых распределений макромолекул, конверсии мономера в полимер, уровня сшивания макромолекул, среднечисловой и средневесовой молекулярных масс.

Показано, что в ФПК формируется точка гелеобразования, несмотря на ввод реакции “обездвиживания” радикалов, которая не позволяет растущей цепи иметь более 20 радикалов. А также, несмотря на то, что, обрыв радикалов рассмотрен протекающим только путем диспропорционирования. Причиной появления точки гелеобразования является быстрое сшивание полирадикалов друг с другом. Любые факторы (ингибирование, обрыв, и т. д.), понижающие концентрацию радикалов, могут быть причиной отсутствия в ФПК гелеобразования. Высокий уровень сшивания при нелинейной полимеризации в ФПК достигается из-за реакции циклизации.

УДК 539.612:539.122.04

ФОРМИРОВАНИЕ МОЗАИКИ РАЗНОИМЕННО ЗАРЯЖЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПТФЭ

Обвинцев А.Ю.¹, Серов С.А.¹, Хатилов С.А.^{1,2}

¹ООО «НПП «Арфлон», г. Москва, 1-ый Вешняковский проезд, д. 2

²ВятГУ, г. Киров, ул. Московская, д. 36

E-mail: obvsun@mail.ru

ПТФЭ обладает низкой поверхностной энергией (ПЭ), что ограничивает его совместимость с другими материалами. Повышение ПЭ ПТФЭ является актуальной задачей для различных практических применений. Одним из методов повышения ПЭ является воздействие ионизирующего излучения.

В данной работе на основе экспериментальных исследований влияния гамма облучения на поверхностные и диэлектрические свойства ПТФЭ с различной надмолекулярной структурой и количественного анализа ван-дер-ваальсового взаимодействия тестовой жидкости с поверхностью облученного ПТФЭ в рамках теории Лифшица предложен механизм влияния гамма-облучения на поверхностную энергию ПТФЭ. Предложенный механизм использует представления о том, что процессы электрической поляризации в облученном ПТФЭ определяются существованием роев положительных зарядов (дырок) в поле неподвижных (локализованных) электронов. Размер областей локализации роев отрицательных и положительных зарядов составляет 10-100 нм. В объеме полимера отрицательный заряд электронов в каждой из областей локализации в точности компенсируется положительными зарядами. Однако на поверхности полимера возникают условия формирования разноименно заряженных участков ввиду пространственных ограничений для свободной диффузии подвижных зарядов. На участках поверхности, соответствующих размеру роя (10–100 нм), с повышенной концентрацией электронов формируется пятно отрицательного заряда и наоборот участки, обедненные центрами локализации электронов, приобретают положительный заряд. При контакте с полярной жидкостью каждый из разноименно заряженных участков полимера индуцирует на поверхности жидкости заряд противоположного знака. В результате на межфазной границе полимер-полярная жидкость формируется двойной электрический слой мозаичной структуры, обеспечивающий дополнительный электростатический вклад в работу адгезии. Подобные структуры на поверхности диэлектриков наблюдались ранее [1, 2]. Важно отметить, что заряды на поверхности облученного ПТФЭ, в отличие от зарядов, о которых идет речь в цитируемых работах, обладают на 3 порядка более высокими временами жизни. В рамках предложенной модели изменения поверхностной энергии ПТФЭ в зависимости от поглощенной дозы находят хорошее качественное и количественное объяснение.

Ссылки

[1] Дерягин Б.И., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – С. 7-28.

[2] Baytekin H.T. The Mosaic of Surface Charge in Contact Electrification // J. Science. – 2011. – V. 333. – P. 308-312.

УДК 541.64:542(943+952)

ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-АМИНО-7-МЕТИЛАМИНО-2-МЕТИЛФЕНАЗИНА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н.

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

E-mail: ozkan@ips.ac.ru

Композитные наноматериалы на основе электроактивных полимеров и углеродных нанотрубок имеют большой потенциал практического использования в качестве электродных материалов для электрохимических источников тока, электролитических конденсаторов, сенсоров и др.

В настоящей работе впервые получен полимер-углеродный нанокompозитный материал на основе термостойкого электроактивного поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) [1] и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Синтез нанокompозита осуществляли в водных растворах ацетонитрила или ДМФА путем химической окислительной полимеризации *in situ* 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида (АДМФГ) (нейтрального красного) в присутствии ОУНТ [2, 3]. Методами ИК Фурье спектроскопии и ЯМР ВМУ ^{13}C установлено, что в ходе окислительной полимеризации АДМФГ в присутствии ОУНТ рост полимерной цепи осуществляется путем присоединения C–N между 3-амино группой и фенильным кольцом в *para*-положении по отношению к азоту с одновременным отщеплением аниона Cl^- и одной метильной группы от 7-диметиламино группы. При увеличении содержания углеродных нанотрубок в ИК-спектрах (ATR) нанокompозита ОУНТ/ПАММФ наблюдается сдвиг частот скелетных колебаний ПАММФ при 1609 и 1500 cm^{-1} на 5–7 cm^{-1} . Такое смещение полос поглощения свидетельствует о π - π^* взаимодействии феназиновых звеньев ПАММФ с ароматическими структурами ОУНТ. Полученный нанокompозитный материал ОУНТ/ПАММФ является термостабильным и электропроводящим. Изучены частотные зависимости ас-проводимости (σ_{ac}) нанокompозита ОУНТ/ПАММФ. Композитный материал демонстрирует постепенный рост электропроводности во всем исследуемом диапазоне частот (0.1– 10^6 Гц). С ростом частоты электропроводность материала ОУНТ/ПАММФ возрастает на 6 порядков до значения 1.7×10^{-6} См/см при [ОУНТ] = 3 масс. %. Такой характер частотной зависимости проводимости свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда. В инертной среде при 1000 °C остаток превышает половину первоначальной массы (53%). На воздухе 50%-ная потеря массы нанокompозита наблюдается при 522 °C.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Ссылки

- [1] Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Колягин Ю.Г. // Высокомолек. соедин. Б. – 2015. – № 57. – С. 113-123.
- [2] Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. Патент РФ № 2635606 С2; опубл. 14.11.2017. БИ № 32.
- [3] Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Kolyagin Yu.G. // Polym. Bull. – 2019. – № 76 – P. 5285-5300.

УДК: 541.64

ПОЛИИМИДЫ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Орлова А.М.¹, Цегельская А.Ю.¹, Белов Н.А.², Чирков С.В.², Никифоров Р.Ю.²,
Алентьев А.Ю.², Кузнецов А.А.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

E-mail: orlova_am@ispm.ru

Жесткие полимеры с внутренней микропористостью привлекают большое внимание в области газоразделительных мембран из-за их сверхвысокой газопроницаемости и превосходной технологичности. Ароматические полиимиды (ПИ) широко применяются в качестве материалов для газоразделительных мембран, так как характеризуются высоким уровнем селективности ($\alpha = 100-1000$), но низкой проницаемостью <10 Баррер. Одним из способов получения высокопроницаемых ПИ является использование «жестких» и кардовых мономеров, а также мономеров с объемными заместителями, приводящих к образованию ПИ с «внутренней микропористостью» из-за жестких изломов цепи и ослабления межцепных взаимодействий. В настоящей работе синтезирована серия ПИ на основе диэтилтолуиленидидамина (ДЭТДА) с участием различных ароматических диангидридов тетракарбоновых кислот методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [1]. Структура полученных полимеров подтверждена методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Синтезированные полимеры обладают пленкообразующей способностью, растворимы в органических растворителях и сохраняют термическую стабильность до 500°C. Данные по газопроницаемости продемонстрировали перспективность серии ПИ с ДЭТДА для целей газоразделения. Наилучшие показатели продемонстрировали ПИ на основе диангидридов 6F и ДФТК для пары газов CO₂/N₂ [2].

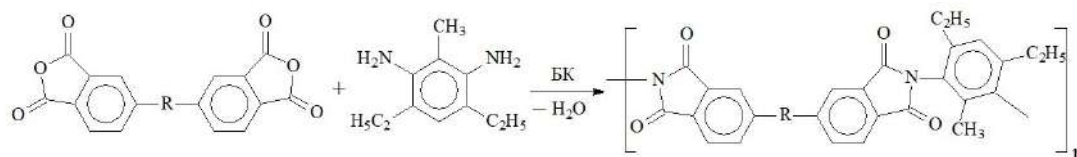


Рисунок 1. Схема синтеза ПИ на основе диамина ДЭТДА.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Ссылки

- [1] Kuznetsov A.A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium // High Perform Polym. – 2000. – Vol. 12. – №. 3. – P. 445-460.
- [2] Kuznetsov A. A. et al. Polyimides Based on the Diethyltoluenediamine Isomer Mixture: Synthesis and Gas Transport Properties //Membranes and Membrane Technologies. – 2019. – Vol. 1. – №. 5. – P. 316-322.

УДК 541.135.541.64

ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ НАНОКОМПЛЕКСОВ СЕЛЕН-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН В СИНТЕЗЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ

Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А.

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,

г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31.

e-mail: osipeno4kalexa@mail.ru

С целью создания новых гемосорбентов для эфферентной терапии гиперхолестеринемии разработан метод синтеза гранульных гибридных органо-неорганических полимеров типа «оболочка-ядро» в эмульсиях Пикеринга с использованием стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц селена (Se).

При синтезе гемосорбентов наноконкомпозитные наночастицы Se/ПВП выполняли роль «ядра». На ядре была осуществлена сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ), формирующих поверхностно сорбирующий слой – «оболочку».

Эмульгирующая способность наноконкомплексов Se/ПВП была исследована в различных масляных средах в зависимости от концентрации Se (C_{Se}) в комплексе. Методом динамического светорассеяния показано, что распределение по размерам наноконкомплексов было унимодальным, при этом величина эффективного гидродинамического радиуса (R_h) наноконкомплексов уменьшалась при понижении концентрации Se. Максимальную агрегативную стабильность наноконкомплекс проявляли при $C_{Se} \leq 0.01$ масс. При понижении концентрации Se эмульгирующая способность наноконкомплексов повышалась. При варьировании концентрации Se в зависимости от степени гидрофобности масляной среды, сорбенты формировались либо в виде гранул, либо в виде полимерного латекса. Так, при $C_{Se} = 0,001$ масс. % гранулы формировались во всех использованных средах, а повышение гидрофобности среды способствовало укрупнению гранул и понижению выхода сорбента по массе. При $C_{Se} = 0,005$ масс. % гранулы формировались только в среде бутанола и деканола, а в льняном масле формировался латекс. Укрупнение гранул и понижение выхода сорбента по массе также наблюдалось в более гидрофобной среде. При $C_{Se} = 0,01$ масс. % гранулы формировались только в среде бутанола, а в остальных случаях формировался латекс. Показано также значительное влияние условий синтеза на значения коэффициентов набухания (K_n), насыпной (ρ_i) и истинной (ρ_r) плотностей, а также пористости (ϵ) сорбентов. Однако выход продукта синтеза в среде бутанола был выше, чем при синтезе в других гидрофобных средах.

УДК 541.64

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СЕТОК СШИТОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА И МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА СО СПОСОБНОСТЬЮ К ВОССТАНОВЛЕНИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Оспенников А.С.¹, Шibaев А.В.¹, Куклин А.И.,² Филиппова О.Е.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия*

² *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*
E-mail: aleks-16-1999@mail.ru

В последнее время на полимерные гели с высокими механическими свойствами стали обращать все большее внимание за счет их уникальных свойств. Большой интерес представляют двойные полимерные сетки, которые состоят из двух сеток с сильно отличающимися свойствами.

В литературе было предложено достаточно много двойных сеток на основе двух сшитых полимеров, но они не обладают способностью к быстрому восстановлению механических свойств. Перспективным является создание двойных сеток на основе полиакриламида и супрамолекулярных цепей ПАВ [1], поскольку они обладают способностью к быстрому восстановлению и высокими механическими свойствами. Такими цепями могут служить цилиндрические мицеллы, образованные за счет самоорганизации молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Вначале в работе исследовали систему из полиакриламида и мицелл в отсутствие сшивателя: наблюдалось увеличение вязкости по сравнению с каждым из компонентов по-отдельности. В системе обнаружено микроструктурирование с областями размером 1-10 мкм вследствие наличия слабого отталкивания между полимерными цепями и молекулами ПАВ.

Затем получены гели, содержащие сшитую полиакриламидную сетку и цилиндрические мицеллы ПАВ, обладающие выраженными упругими свойствами, в несколько раз превышающими свойства каждой из сеток по отдельности. Такой эффект достигается за счет образования двух переплетенных сеток - мицеллярных и полимерных цепей. При последовательном сжатии и растяжении для двойных сеток наблюдается гораздо больший гистерезис, чем в случае чистого полиакриламидного геля, это свидетельствует о большей диссипируемой энергии в процессе сжатия вследствие обратимого разрушения мицелл ПАВ. На основе нейтронного рассеяния подтверждено, что молекулы ПАВ образуют структуры цилиндрической формы, а также обнаружено микроструктурирование, подобно системе в отсутствие сшивателя.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда № 18-73-10162.

Ссылки

[1] Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuklin A.I., Arkharova N.A., Orekhov A.S., Philippova O.E
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects // 2019 – Vol.586.

УДК 541.64:539.199:546.56

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Грушина В.В., Елисеева Е.А., Исаева И.Ю., Остаева Г.Ю.

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ),
125319, Москва, Россия, Ленинградский проспект, 64
e-mail: galinaostaeva@mail.ru*

Восстановлением ионов металлов в полимерных растворах часто пользуются для получения металлических золей. Причиной устойчивости таких золей является взаимодействие макромолекул с наночастицами металла, в результате которого происходит образование защитных полимерных экранов на поверхности наночастиц [1-3]. В качестве источников ионов металла обычно используют его соли. Исследовано формирование наночастиц меди в водных растворах поли-N-винилпирролидона в присутствии различных солей: хлорида, нитрата, сульфата и ацетата меди.

Характер процесса формирования частиц меди в растворах полимеров обусловлен способностью полимерной цепи и растущей частицы к взаимному узнаванию. С другой стороны, восстановление меди производится из солей, и неизбежно наличие взаимодействия полимерной цепи не только с растущей частицей, но и с анионами соли. Результаты ТГА и вискозиметрии подтвердили предположение.

В присутствии исследуемых солей были получены золи меди. По данным ПЭМ установлено, что дисперсия частиц по размерам возрастает в ряду: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^-$. Вероятно, это обусловлено влиянием аниона на степень набухания полимера в растворе и его способности к узнаванию растущей частицы меди на более ранней стадии. В растворе CuCl_2 формируются самые мелкие наночастицы меди (3-4 нм) с наиболее узким распределением по размерам.

Устойчивость золя увеличивается в ряду: $\text{NO}_3^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$. Наиболее устойчивые золи получены в растворе CuSO_4 . Установлено, что ацетат ион является слабым анионом, а нитрат ион может участвовать в окислительно-восстановительной реакции, что приводит к окислению медных наночастиц и скорой седиментации золя.

Ссылки

- [1] Papisov I.M., Litmanovich A.A. On recognition phenomena in polymer-minute particle interactions and pseudo-matrix processes // Colloids Surf., A. – 1999. – №. 151. – P. 399-408.
- [2] Litmanovich O. E. Pseudomatrix synthesis of polymer-metal nanocomposite sols: Interaction of macromolecules with metal nanoparticles // Polym. Sci., Ser. C. – 2008. – Vol. 50. – № 1. – P. 63-84.
- [3] Ostaeva G.Yu., Isaeva I.Yu., Morenko I.V., Eliseeva E.A., Litmanovich A.A. Synthesis and redox interconversions of copper-containing nanoparticles stabilized by poly(N-vinylpyrrolidone) // Polym. Sci., Ser. B. – 2019. – Vol. 61. – № 3. – P. 172-178.

УДК 542.464

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ОКСИДА ГРАФЕНА

Панова Т.В., Железнова А.О., Беркович А.К.

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр. 3*

E-mail: tvk@genebee.msu.ru

Электропроводящие композитные полимерные пленки активно исследуются и имеют большое количество потенциальных технологических применений, например, для производства сенсоров, а также в качестве теплопоглощающих и проводящих покрытий. Графен является одним из наиболее часто используемых наполнителей для таких проводящих композиционных материалов, поскольку анизотропные по форме частицы образуют перколяционную сетку, необходимую для придания материалу электропроводящих свойств, уже при низких концентрациях наполнителя. Однако, существенным недостатком графена является наличие сильных взаимодействий между слоями, что значительно осложняет процесс его диспергирования в полимерной матрице. Оксид графена (ГО), благодаря наличию большого количества гидрофильных групп, может быть легко диспергирован и равномерно распределен в гидрофильных полимерных матрицах. Подобранный подходящий метод восстановления ГО до графена, можно получить электропроводящий композит с равномерным распределением наполнителя.

В данной работе получены композитные пленки на основе поливинилового спирта (ПВС) и ГО. Предварительно методами ИК-спектроскопии и титрованием по Бему качественно и количественно оценено содержание функциональных групп в исходном ГО, а методом термогравиметрии изучено его термическое восстановление.

Композитные пленки, содержащие ПВС в качестве матрицы и ГО (2 и 4 мас.%) в качестве наполнителя, получали методом полива с последующим высушиванием на воздухе. По данным СЭМ тонких срезов пленок, ГО равномерно распределен в матрице ПВС. Поскольку как матрица ПВС, так и ГО являются изоляторами, полученные композиты не обладают электропроводностью. Показано, что термическое восстановление пленок на воздухе приводит к появлению у материала электропроводящих свойств. Для существенного, на несколько порядков, увеличения проводимости был использован метод термического восстановления в среде HCl. При этом, наряду с восстановлением ГО происходит дегидратация ПВС, что приводит к образованию дополнительных контактов между частицами наполнителя и обеспечивает заметное увеличение проводимости полученного композиционного материала.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-73-20266.

УДК 541.64:542(943+952)

ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОКСАЗИНА, НАНОЧАСТИЦ Co-Fe И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Петров В.А.¹, Озкан С.Ж.¹, Тополук Ю.А.², Карпачева Г.П.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук, 119991,
Москва, Ленинский проспект, 29

²Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)
им. И.М. Губкина, Москва, Ленинский проспект, 65
E-mail: valera_petrov_27.05@mail.ru

Гибридные металл-полимерные нанокомпозиты на основе полимеров с системой сопряжения представляют собой материалы нового поколения с широким спектром функциональных характеристик.

В настоящей работе впервые предложен гибридный нанокомпозитный магнитный и электропроводящий материал, включающий полимерную матрицу – полифеноксазин (ПФОА) [1], биметаллические наночастицы Co-Fe и одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Оригинальность предложенного метода заключается в том, что при ИК нагреве ПФОА в присутствии ОУНТ и солей Co (II) ($\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и Fe (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в инертной атмосфере при $T = 350\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2–10 мин одновременно происходит дегидрирование феноксазиновых структур с образованием сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$ и восстановление металлов за счет выделяющегося водорода с образованием наночастиц Co-Fe. Восстановление металлов с образованием биметаллических наночастиц Co-Fe подтверждено методом РФА. На дифрактограмме нанокомпозита идентифицируются пики отражения наночастиц Co-Fe в области дифракционных углов рассеяния $2\theta = 69.04^\circ, 106.5^\circ$, соответствующие твердому раствору. По данным СЭМ наночастицы Co-Fe имеют размеры $400 < d < 1400\text{ нм}$. Остаточная намагниченность M_R наноматериала Co-Fe/ОУНТ/ПФОА составляет 0.25–0.91 emu/g, коэрцитивная сила H_C равна 50–75 Ое. Намагниченность насыщения наноматериала растет с увеличением концентрации как кобальта, так и железа, и достигает $M_S = 22.14\text{--}41.82\text{ emu/g}$. Константа прямоугольности петли гистерезиса составляет $\kappa_n = M_R/M_S = 0.009\text{--}0.034$, что подтверждает его суперпарамагнитные свойства. На воздухе нанокомпозит Co-Fe/ОУНТ/ПФОА теряет половину первоначальной массы при $640\text{ }^\circ\text{C}$, и при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ остаток составляет 25%. Для ПФОА 50%-ная потеря массы на воздухе наблюдается при $580\text{ }^\circ\text{C}$. В инертной среде в нанокомпозите Co-Fe/ОУНТ/ПФОА наблюдается постепенная потеря массы и при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ остаток составляет 63%, а в ПФОА – 51%. Электропроводность наноматериала Co-Fe/ОУНТ/ПФОА на несколько порядков выше электропроводности исходного полимера и зависит от количественного содержания углеродных нанотрубок.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Ссылки

[1] Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. – 2011. – № 8. – С. 1625-1630.

УДК 548-1

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ДЛИН ГИБКИХ БЛОКОВ

Пирязев А.А.^{1,2}, Анохин Д.В.^{1,2}, Бобровский А.Ю.³, Иванов Д.А.^{1,2,4}

*1 Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им. М.В.Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия*

*2 Институт проблем химической физики, Российская академия наук, просп. Семенова, д.1,
Черноголовка, Московская обл., 142432*

3 Химический факультет, МГУ им.М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия

*4 Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS),
15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse (France)*

E-mail: stunnn@gmail.com

Известно, что структура и текстура низкомолекулярных жидких кристаллов (ЖК) легко управляется такими внешними воздействиями как приложение механических напряжений, внешних электромагнитных полей и т.д. В более сложных системах, таких как жидкокристаллические полимеры, это свойство также сохраняется. В частности, меняя конформацию фоточувствительных молекул под действием излучения (изомеризация) или их ориентацию по отношению к подложке, возможно получать изменение фотопоглощения. Таким образом получают системы с обратимым откликом на внешние воздействия. [1] Стоит отметить, что помимо типа ЖК-блока в жидкокристаллическом полимере на фазовое поведение влияет в значительной степени оказывает влияние общая конфигурация молекулы, в частности расположение ЖК-блока относительно цепи, а также соотношение длин гибких развязок и концевых цепей.

В данной работе для серии гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, отличающихся типом мезогенного блока и длиной гибких алкильных развязок, были исследованы теплофизические свойства и способность к изомеризации под действием ультрафиолетового излучения. Помимо этого, была показана возможность управления фазовым состоянием путем термического воздействия.

Используя комбинацию рентгеноструктурных исследований тонких пленок ЖК полимеров с различными внешними воздействиями, были изучены адаптивные свойства таких материалов в зависимости от химического строения мезогена. Показано влияние длины гибких развязок на фазовое поведение и термостабильность тонких пленок. Полученные результаты дают возможность управлять оптическими свойствами фоточувствительных материалов, что важно для их потенциального применения.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания 0074-2019-0014 (№ гос. регистрации AAAA-A19-119101590029-0), а также при финансовой поддержке мегагранта 075-15-2019-1889

Ссылки

[1] Y. Zhao, T. Ikeda, eds., Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals, Wiley 2009

УДК 541.18

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ АНИЗОТРОПНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ ЭЛЛИПСОВИДНОЙ ФОРМЫ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ

Плеханов А.М.¹, Потемкин И.И.¹, Рудов А.А.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119234
E-mail: plekhanov.am17@physics.msu.ru*

Полимерные микрогели представляют собой “мягкие” пористые коллоидные частицы, способные претерпевать существенные изменения формы и объема в ответ на малейшие изменения условий окружающей среды. До недавнего времени основные усилия были направлены на изучение структуры и свойств микрогелей, обладающей сферической симметрией. Так, были описаны свойства сплошных и полых микрогелей, а также микрогелей с твердым сферическим ядром в разбавленных растворах, на межфазной границе и в концентрированных суспензиях [1,2]. Однако в последнее время стало возможным синтезировать анизотропные микрогели, в том числе эллипсоидные микрогели на основе твердых кремниевых частиц с заданным соотношением сторон [3]. Такие коллоидные частицы с мягкой полимерной оболочкой представляют особый интерес, т.к. они могут образовывать жидкокристаллические структуры с ориентационным и трансляционным упорядочением, а общее поведение фазовых переходов определяется свойствами полимерной оболочки.

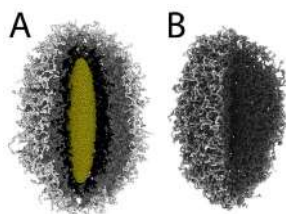


Рисунок 1. Эллипсоидный микрогель с твердым ядром (А) и с полостью (В).

В данной работе методом мезоскопического компьютерного моделирования были изучены особенности набухания и коллапса эллипсоидных микрогелей с твердым ядром, а также полых микрогелей, полученных путем удаления последнего. В работе показано как анизотропия, в том числе плотность сшивки, размер оболочки влияют на равновесную структуру микрогеля в разбавленном растворе.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-33-70242. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

- [1] Matthias Karg, Andrij Pich, Thomas Hellweg // *Langmuir* – 2019. Vol. 35, № 19. – P. 6231-6255
- [2] Monia Brugnoli, Andrea Scotti, Andrey A. Rudov // *Macromolecules* – 2018. Vol. 51, № 7. – P. 2662-2671.
- [3] Anne C. Nickel, Andrea Scotti // *Nano Lett.* – 2019. Vol.19, № 11. – P. 8161-8170.

УДК 541.64:547.39

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИЦИКЛИЧЕСКОГО ТРЕТИЧНОГО АМИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА

Подвальная Ю.В.¹, Тарасов А.Е.¹, Грищук А.А.¹, Бадамшина Э.Р.¹

¹ *Институт проблем химической физики РАН,*

г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1

E-mail: podvalnaya_yv@icp.ac.ru

Реакции полимеризации и сополимеризации акрилонитрила привлекают пристальное внимание исследователей в силу того, что данные полимеры находят широкое применение, в частности, для производства углеродных волокон – уникального по своим физико-механическим характеристикам материала, мировой объем производства которого составляет сотни тысяч тонн в год. Процессам анионной сополимеризации акрилонитрила посвящено сравнительно мало работ, несмотря на то, что анионные процессы имеют ряд преимуществ по сравнению с радикальными, в первую очередь – возможность проведения полимеризации с большой скоростью при низких температурах (от криогенных до комнатной) с высоким выходом полимера. Нами предложены новые иницирующие системы анионной полимеризации акрилонитрила на основе некоторых бициклических третичных аминов и низших эпоксидов, характеризующиеся тем, что в их составе не содержатся атомы металлов, а также элементы тяжелее кислорода. В ходе исследований установлено, что в результате анионной полимеризации акрилонитрила под действием указанных инициаторов в мягких условиях происходит образование высоко- и сверхразветвленного полиакрилонитрила за счет протекания реакций передачи цепи на полимер.

Целью работы являлось изучение закономерностей сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом под действием системы 1,4-диазабикло[2.2.2]октана/окись этилена.

Изучено влияние условий сополимеризации на интенсивность реакции передачи цепи, приводящей к образованию высоко- и сверхразветвленных сополимеров. Определены константы сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом, показана принципиальная возможность получения высоко- и сверхразветвленных сополимеров на основе акрилонитрила и метилакрилата. В результате проведенных исследований было установлено, что структурой получаемых сополимеров можно управлять путем изменения состава мономерной смеси. В частности, показано, что в зависимости от содержания метилакрилата в системе степень разветвления получаемых сополимеров может изменяться в пределах от 0.38 до 0.57.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, исследовательских проектов № 18-03-00612 и № 18-29-17058. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 0089-2019-0008 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и центра коллективного пользования "Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы".

УДК 541.66

АМФИФИЛЬНЫЕ ЗАРЯЖЕННЫЕ ГРАДИЕНТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ В СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Портнов И.В.^{1,2}, Потемкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119991*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119334
E-mail: portnov@polly.phys.msu.ru*

Градиентные сополимеры – макромолекулы, мономерный состав которых изменяется равномерно вдоль всей цепи или ее части. Подобно блок-сополимерам, самоорганизация в растворе таких сополимеров, имеющих в составе как гидрофобные, так и гидрофильные звенья, сопровождается образованием агрегатов различной морфологии. При этом в случае сферических мицелл их среднее агрегационное число будет значительно меньшим за по сравнению с диблок-сополимерами аналогичной композиции [1]. На сегодняшний день существует множество работ, посвященных улучшению методов синтеза и поиску новых свойств градиентных сополимеров [2]. Однако, в отличие от нейтральных градиентных сополимеров, структуры с заряженными гидрофильными блоками исследованы гораздо в меньшей степени.

Методом молекулярной динамики была исследована самоорганизация в растворе заряженных амфифильных градиентных сополимеров. Было изучено влияние таких внешних параметров как температура, качество растворителя или кислотность среды. Было показано, что наличие заряженных гидрофильных групп с градиентным распределением в цепи улучшает стабилизационные свойства полимера в селективном растворителе, так как в свободной энергии такой системы появляется вклад электростатических сил. Таким образом макромолекулы будут образовывать сферические мицеллы. Было установлено, что при ухудшении термодинамического качества растворителя среднее агрегационное число таких мицелл будет увеличиваться.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-43-06306. Все моделирования производились на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

- [1] Kravchenko, V.S. Micelles of Gradient vs Diblock Copolymers: Difference in the Internal Structure and Properties. / V.S. Kravchenko, I. I. Potemkin // The Journal of Physical Chemistry B – 2016, Vol. 120, № 47 – P. 12211-12217
- [2] Zaremski, M.Y. Gradient copolymers: Synthesis, structure, and properties. / M.Y. Zaremski, D.I. Kalugin, V.B. Golubev // Polymer Science Series A – 2009. Vol. 51, № 1 – P. 103-122.

УДК 541.6+539.2

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ НА ТИТАНОВЫХ ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ С ПИНАКОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ришина Л.А.¹, Kissin Y.V.², Лалаян С.С.¹, Гагиева С.Ч.³, Тускаев В.А.³,
Крашенинников В.Г.¹, Гринев В.Г.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,
E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

²Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology, NJ 08854,
USA, E-mail: ykissin@scarletmail.rutgers.edu

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет, Москва,
E-mail: sgagieva@yandex.ru

Изучены реакции гомо- и сополимеризации этилена с пропиленом на новых постметаллоценовых катализаторах, содержащих титановые комплексы с пинакольными лигандами: (2,3-диметилбутан-2,3-диокси)титанбис(изопропоксид) (**I**) и [1,1,2,2-тетра(трифторметил)этан-2,3-диокси]титанбис(изопропоксид) (**II**). В качестве сокатализатора использовали комбинацию $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ при $[\text{Al}]:[\text{Mg}] > 2.5$, которая является эффективным активатором металлокомплексных катализаторов различных типов. Оба комплекса очень активны. Выход ПЭ на **I** и **II** составил 155 и 175-190 кг/моль $\text{Ti} \cdot \text{атм} \cdot \text{ч}$, соответственно (50°C, толуол). Полученный ПЭ – частично кристаллический полимер ($M_w=130000-250000$, $\chi=66-72\%$). Активность комплексов в полимеризации пропилена достигала ~1400 кг/моль $\text{Ti} \cdot \text{ч}$ (50°C, жидкий мономер). Продуктом полимеризации на комплексе **I** является аморфный, в основном, атактический ПП, а на комплексе **II** наряду с твердым ПП (~35%) образуются легкие олигомеры. Полимеры имеют $M_w = 46400$ и 29300, соответственно, и широкое ММР ($M_w/M_n \geq 4$), которое отражает неоднородность активных центров катализаторов по кинетическим параметрам. Получены сополимеры, содержащие от ~2 до 16 мол. % пропилена, с тенденцией к альтернантному соединению сомономеров в цепи: $r_1r_2 \sim 0.6$. В зависимости от состава мономерной смеси активность комплексов **I** и **II** – 57-167 и 35-125 кг/моль $\text{Ti} \cdot \text{атм} \cdot \text{ч}$, соответственно. Молекулярные массы сополимеров, полученных на комплексе **II**, как правило, выше ММ сополимеров, синтезированных на комплексе **I**. Так, M_w сополимеров с $S_{\text{пр}} \sim 15$ мол.%, равны 96500 и 44000, соответственно. Также как ПП, все Э/П сополимеры имеют широкое ММР. По данным ДСК, введение даже ~2 мол. % пропилена в цепь ПЭ приводит к значительному уменьшению его $T_{\text{пл}}$ и χ , а сополимер с $S_{\text{пр}} = 16$ мол. % – практически аморфный. Механическое поведение Э/П сополимеров демонстрирует высокую композиционную однородность и отсутствие в этих продуктах компонентов с низким содержанием пропилена, что является важной предпосылкой для создания продуктов типа СКЭП.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания 0082-2014-0014 и поддержана Российским Научным Фондом (Проект № 18-13-00375).

УДК 539.122.04:539.26:541.15

СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ ВНЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ АТОМНЫХ СФЕР В ГАММА-ОБЛУЧЕННОМ ПТФЭ

Ронова И.А.¹, Садовская Н.В.², Серов С.А.³, Хатилов С.А.^{3,4}

¹ИНЭОС РАН, г. Москва, ул. Вавилова, 28

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

³ООО «НПП «Арфлон», г. Москва, 1-ый Вешняковский проезд, д. 2

⁴Вятский государственный университет, г. Киров, ул. Московская, д. 36

E-mail: sakh@mail.ru

Свободный объем аморфного полимера определяется как объем, лежащий вне ван-дер-ваальсовых атомных сфер. В соответствии с этим удельный объем полимера представляет собой сумму занятого (ван-дер-ваальсового) и пустого объемов. Методика определения свободного объема для аморфных полимеров, не образующих упорядоченных структур при переходе в стеклообразное состояние, предложена в [1]. В настоящей работе данная методика применена для определения свободного объема частично-кристаллического ПТФЭ. Для его определения помимо нахождения ван-дер-ваальсового объема использовали данные о соотношении долей кристаллической и аморфной фаз с учетом спиральной конфигурации полимерных цепей.

Исследовали зависимость свободного объема аморфной части ПТФЭ в зависимости от дозы гамма-излучения, приводящего к существенному увеличению степени кристалличности данного полимера. Для вычисления ван-дер-ваальсового объема мономерного звена использовали метод Монте-Карло. Модель звена строили в молекулярном редакторе и уточняли квантово-химическим методом АМ1.

Получен массив экспериментальных данных по изменению свободного объема в зависимости от степени кристалличности с использованием двух независимых методов ДСК- и рентгеновской дифракции, при дозах гамма-облучения до 2000 кГр. Обнаружено значительное расхождение расчетных и экспериментальных значений свободного объема. Методом электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что процесс упорядочения полимерных цепей в аморфной части полимера в процессе гамма-облучения сопровождается формированием пор, значительно увеличивающих свободный объем. Отжиг облученных образцов выше температуры плавления позволяет гомогенизировать структуру полимера и достичь согласия экспериментальных и расчетных значений свободного объема.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

Ссылки

[1] Rozhkov, E.M.; Schukin, B.V.; Ronova I.A. Methods for calculations of occupied volumes in glassy polymers. The lattice integration and the Monte Carlo methods // Cent. Eur. J. Chem. – 2003. – № 4. – 402-426.

УДК 539.25:539.122.04: 541.15

СТРУКТУРИРОВАНИЕ И МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПОЗИТАХ ПТФЭ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДОЗЫ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ

Садовская Н.В.¹, Хатилов Р.С.², Авилов А.С.¹, Хатилов С.А.^{2,3}

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

²ООО «НПП «Арфлон», г. Москва, 1-ый Вешняковский проезд, д. 2

³ВятГУ, г. Киров, ул. Московская, д. 36

E-mail: nataly_sadovska@mail.ru

ПТФЭ является частично-кристаллическим полимером, для которого характерно образование ламелей с плоскопараллельной упаковкой макромолекул перпендикулярно направлению вытяжки ламелей. Гамма-облучение ПТФЭ выше температуры плавления кристаллической фазы при поглощенной дозе 200 кГр ведет к переходу к фибриллярной структуре, в которой макромолекулы ориентированы вдоль вытяжки фибрилл. В композитах ПТФЭ в тех же условиях облучения наблюдается значительное увеличение межфазного взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей и также переход к фибриллярной структуре, в результате чего значительно улучшаются механические и трибологические свойства. С точки зрения практических приложений представляет интерес получение материалов, сочетающих преимущества исходных и облученных композитов ПТФЭ.

С этой целью в настоящей работе проведено исследование процессов структурирования и межфазного взаимодействия в композитах ПТФЭ в зависимости от величины поглощенной дозы. Исследовали смесевые композиты ПТФЭ суспензионной полимеризации ($MM \sim 5 \times 10^6$) с порошками органических и неорганических наполнителей в интервале поглощенных доз 5–200 кГр. Структуру полимерной матрицы исследовали методом РЭМ с использованием электронного микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM 7500F фирмы JEOL. Для определения характеристик фазовых переходов использовали метод ДСК. Облучение образцов проводили гамма-квантами ^{60}Co (1.25 МэВ) при мощности поглощенной дозы 2.5 кГр/час.

Показано, что структурирование в композитах ПТФЭ зависит от дозы облучения, концентрации и природы наполнителя. По мере увеличения поглощенной дозы происходит постепенная деградация (разрушение) ламелей и переход к фибриллярной структуре. При дозах $D < 200$ кГр наблюдается сосуществование ламеллярной и фибриллярной структур, чему соответствует двойной пик плавления/кристаллизации. Перестройка структуры полимерной матрицы способствует исчезновению межфазового расслоения между частицами наполнителя и полимерной матрицы и увеличение плотности за счет снижения пористости системы. Полученные результаты позволяют определить условия изготовления материалов, сочетающих свойства исходных и облученных композитов ПТФЭ.

УДК 541.64:542.06:678.664:66.021.3

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ ОРТО-ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ПАРОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

Сазонов О.О., Закиров И.И., Давлетбаева А.Р., Коробкина А.А., Давлетбаева И.М.

Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68
E-mail: sazonov.oleg1995@yandex.ru

На основе триэтаноламина, орто-фосфорной кислоты (ОФК) и полиоксипропиленгликоля (ППГ) / полиоксиэтиленгликоля (ПЭГ) синтезированы разветвленные аминоксифиры орто-фосфорной кислоты (АЭФК), где центром ветвления является третичный аммоний, а функция последующих центров ветвления выполняют фосфаты (рис. 1) [1].

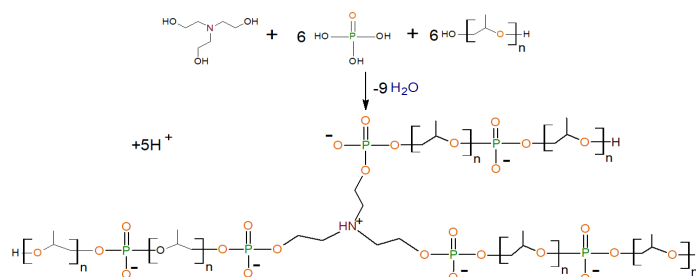


Рисунок 1. Схема синтеза АЭФК.

При увеличении доли орто-фосфорной кислоты в составе АЭФК, в реакцию этерификации могут вступать обе гидроксильные группы, находящиеся на концах ППГ. Размеры частиц АЭФК претерпевают заметные изменения с ростом доли ОФК при их синтезе. Низкие значения ККМ и σ , определенные для АЭФК, являются следствием того, что входящий в его структуру фосфат-анион существует в водной среде в большом отдалении от протонов. Благодаря наличию терминальных гидроксильных групп в составе АЭФК эти соединения являются основой для получения полиуретановых иономеров. На свойства пленочных полиуретановых материалов, получаемых на основе АЭФК, определяющую роль оказывает использование растворителя и общее содержание нелетучих компонентов в полимеробразующем растворе. Установлено, что паропроницаемость полученных полимеров является термочувствительной, а на ее значения значительное влияние оказывают природа и молекулярная масса использованной олигооксигликолевой компоненты.

Благодарность

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

Ссылки

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

УДК 544.478; 542.97

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СИЛАНОВОГО АППРЕТА И УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ γ - Al_2O_3 (NAFENTM) НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Саратовских С.Л.¹, Панин А.Н.¹, Бабкина О.Н.¹, Файнгольд Е.Е.¹, Жарков И.В.¹,
Бравая Н.М.¹, Кондрашов С.В.², Пыхтин А.А.²

¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1 ²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов 105005 Москва, ул. Радио, д. 17 E-mail: ssl@cat.icp.ac.ru

В работе исследовались условия модификации наполнителя нановолокон γ - Al_2O_3 (Нафен, NAFENTM) и свойства полученных нанокмпозиций с сополимерами этилена с пропиленом. Отличительной особенностью Нафена перед другими известными наполнителями γ - Al_2O_3 является большая однородная боковая поверхность монокристаллического γ - Al_2O_3 (1 ~100-200 нм; d ~10 нм) и соответственно однотипность ОН групп, используемых для модификации силанами. Модификацию проводили силанами с общей формулой $(\text{R}_1\text{O})_3\text{SiR}_2$, где R_1 -метил, этил; R_2 –винил, аллил, октил или октенил. Процесс осуществляли двумя способами: 1) предварительным гидролизом силана и последующей конденсацией продуктов гидролиза с поверхностными ОН-группами наполнителя; 2) одностадийной модификацией Нафена силанами в присутствии водного раствора аммиака или без него. Нанокмпозицы синтезировали сополимеризацией этилена с пропиленом на металлоценовой каталитической системе $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ /изобутилалюмоксан в присутствии диспергированного ультразвуком в толуоле модифицированного нанонаполнителя [1]. Показано, что получаемые нанокмпозицы имеют сложный фазовый состав, включающий в себя наряду с кристаллическими нафеном и полиэтиленом аморфные фазы сополимера и переходных областей. Изучены состав и свойства наполнителей, физико-химические и механические свойства нанокмпозицы. Установлено, что применение силанов для модификации нафена приводит к улучшению (относительно ненаполненного сополимера) теплофизических и механических свойств композита, которые зависят от природы аппрета и от способа и условий модификации. Так переход от способа 1 к 2 для октенильного силана приводит к улучшению механических свойств композита в ~ 1,5 раза. Изменением условий обработки Нафена, таких как соотношения $\text{Si/Al/H}_2\text{O}/[\text{NH}_3]$, можно улучшить эти характеристики. Подбор условий позволяет добиться получения необходимой модификации нановолокон нафена для лучшей совместимости компонентов, однородного распределения частиц нанонаполнителя в полимерной матрице, создать условия для более эффективного участия двойных связей алкенильных групп силанов в процессе синтеза композита с лучшими физико-механическими характеристиками. Увеличение степени наполнения до ~ 1,8% нанокмпозицы приводит к существенному улучшению их прочностных характеристик. Для нанокмпозицы с нафеном, модифицированным триметоксиоктил и аллил силанами, прочность на разрыв достигает 18 МПа и 25 МПа при растяжении 1100% и 1150%, соответственно.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 18-29-03253 мк).

Ссылки

[1] Bravaya N.M., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Babkina O.N., Vasil'ev S.G., Bubnova M.L., Volkov V.I., Lobanov M.V.// Polymer, 2019, Vol. 174-P. 114.

УДК 541.6

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА И КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОМЕРА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Сеньчукова А.С., Лезов А.А., Губарев А.С., Михайлова М.Е., Лебедева Е.В., Макаров И.А.,
Зорин И.М., Цветков Н.В

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

E-mail: st024726@student.spbu.ru

Получение полимерных мицелл за счет полимеризации поверхностно-активных веществ один из самых перспективных способов получения макромолекул сложных архитектур. Однако полимерные мицеллы очень чувствительны к внешним факторам: форма мицеллы (сфера, цилиндр и т.д.) и ее размер (число агрегации) сильно зависят от температуры, ионной силы и pH раствора, состава растворителя и др. Возможным решением проблемы фиксации формы полимерных мицелл может служить введение сшивающего агента в мицеллярный раствор мономера для получения внутримолекулярно-сшитых полимеризованных мицелл. Как правило, сшитые полимерные мицеллы используются как молекулярные контейнеры при доставке лекарств. Поли N-акрилоил-11-аминоундекановая кислота (ПААУ-Н) и ее натриевая соль (ПААУ -Na) являются одними из возможных кандидатов на роль молекулярных ядер при конструировании наночастиц с поверхностными функциональными группами.

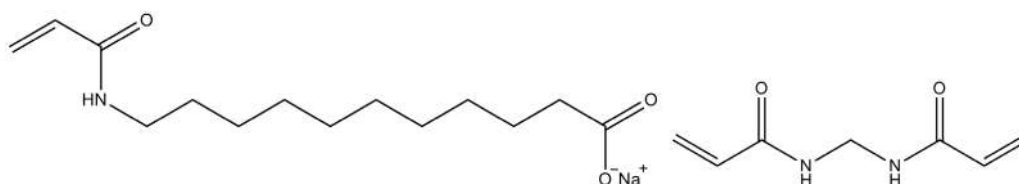


Рисунок 1. Структуры мономера ПААУ-Na и сшивающего агента N,N'-метилена-бис-акриламида.

Был проведен комплекс исследований методами молекулярной гидродинамики, оптики и электрооптики серий сшитых ПААУ-Н и ПААУ -Na, полученных при различных концентрациях мономера при синтезе (500 ККМ, 50 ККМ, 20 ККМ) и содержащих 1,5,15 моль % сшивающего агента. Показано, что введение в макромолекулы ПААУ сшивающего агента, в большинстве случаев, приводит как к внутримолекулярной, так и межмолекулярной сшивке, причем доля меж-молекулярно сшитых частиц возрастает при увеличении доли сшивателя и фиксированной концентрации мономера при синтезе. Увеличение концентрации мономера при синтезе также способствует появлению меж-молекулярно сшитых частиц.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-20013).

УДК 667.6

СТРУКТУРА НАПОЛНЕННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Силаева А.А.¹, Одувалина О.А.¹, Квасников М.Ю.¹, Макаров А.В.¹, Куршев Е.В.², Лонский С.Л.²

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9*

² *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ г. Москва, ул. Радио, д. 17
E-mail: AASilaevaAA@gmail.com*

Новая технология получения металл-полимерных покрытий в ходе соосаждения полимера и соли металла на катоде дала возможность создавать полимерные покрытия на металлической подложке с уникальными свойствами. В ходе разработок удалось получить покрытия наполненные частицами меди, никеля, кадмия и цинка с значительно улучшенными защитными и функциональными свойствами [1].

При исследовании структуры и свойств новых покрытий предположили, что частицы металла, осажденные в ходе нанесения, имеют размер в нанодиапазоне [2]. В данной работе представлены исследования подтвердившие данное предположение. С помощью УФ-анализа свободных пленок металл-полимерных покрытий обнаружили эффект плазмонного резонанса в области 250-350 нм с увеличением относительного поглощения, характерным для наполненных наноразмерными частицами металлов композитов. При анализе покрытий с помощью СЭМ установили размеры частиц металлов (от 50 до 330 нм) и характер их распределения в покрытиях. По расположению осаждаемых частиц заключили, что структура покрытий соответствует матричной статического типа.

Значения размеров частиц металлов соответствуют полученным УФ-спектрам пленок, а именно – явление плазмонного резонанса, наблюдается в пленках, в которых размер частиц металла не превосходит 100 нм. Установленный характер структуры покрытий позволил объяснить не только свойства покрытий, такие как повышенная теплопроводность, увеличенная солестойкость, водостойкость, но и явления, наблюдаемые в ходе осаждения покрытий при их формировании в ходе термоотверждения.

Ссылки

- [1] М.Ю. Квасников, А.А. Силаева Свойства металлополимерных покрытий, получаемых совместным электроосаждением на катоде полиэлектролита и металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. т. 52, № 6, С. 640-649.
- [2] М.Ю. Квасников, А.А. Силаева, Наноструктурированные лакокрасочные металлополимерные покрытия // Российские нанотехнологии. 2018. Том 13. № 1-2, С. 65-70.

УДК 541(127+64): 542.952

ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ RAFT/MADIX-АГЕНТА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПРОТОНИРОВАННЫХ ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ МОНОМЕРОВ С ЭФФЕКТИВНОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ НА МОНОМЕР

Симонова Ю.А.¹, Филатова М.П.¹, Евлампиева Н.П.², Тимофеева Л.М.¹

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

² *Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, г. Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1, Россия*
E-mail: simonova@ips.ac.ru

В работе показана применимость метода радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения – фрагментации (ОПЦ- или RAFT -полимеризация) к полимеризации протонированных диаллиламмониевых мономеров, протекающей с эффективной передачей цепи на мономер. Реакция эффективной передачи цепи на мономер в значительной степени управляет процессом, заметно определяя величину ММ полимеров и их ММР [1]. Впервые для радикальной полимеризации с передачей цепи на мономер показано, что в ходе полимеризации протонированного мономера диаллиламмоний трифторацетат (ДААТФА) в воде в присутствии RAFT- агента, а именно ксантата, образуются диаллиламмониевые полимеры (ПДАА) с узким ММР=1.2-1.3, в отличие от ММР 2.8-3.0 для свободно-радикального процесса [2]. Достижение контроля стало возможным благодаря кинетическому подавлению передачи цепи на мономер реакцией с RAFT-агентом. С помощью методов ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии, динамического/статического светорассеяния, вискозиметрии и ультрацентрифугирования получены структурные и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Показано, что при оптимальных концентрациях RAFT образуются RAFT-ПДАА с концевой дитиокарбонатной группой [2]. Полученные результаты открывают возможность для дальнейшего получения протонированных полимеров ряда ПДАА с узким ММР.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС.

Ссылки

- [1] Simonova Y.A., Filatova M.P., Timofeeva L.M. Radical Polymerization of Protonated Diallylammonium Monomers in Bidistilled Aqueous Solution: Kinetic Study. // Polym. Sci. Ser. B. – 2018. Vol. 60, № 4. – P. 445-454.
- [2] Simonova Yu. A., Topchiy M. A., Filatova M. P., Yevlampieva N. P., Slyusarenko M. A., Bondarenko G. N., Asachenko A. F., Nechaev M. S., Timofeeva L. M. Impact of the RAFT/MADIX agent on protonated diallylammonium monomer cyclopolymerization with efficient chain transfer to monomer. // Eur.Polym.J. – 2020. Vol. 122, № 1. – P. 109393-109406.

УДК 66.061.38/665.761.6

ОЧИСТКА РАСТВОРИТЕЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СВМПЭ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ФОРМОВАНИЯ

Соколов А.В.¹, Галицын В.П.², Пахомов П.М.¹

¹Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35

²НИИ синтетического волокна с экспериментальным заводом, 170032, Тверь, Московское шоссе, 157

E-mail: cokolav@mail.ru

Процесс получения сверхпрочных волокон из СВМПЭ методом гель-формования [1] сопровождается побочными явлениями механо- и термоокислительной деструкции полимерной системы, ведущей к образованию продуктов деструкции (ПД) – олигомеров полиэтилена, которые, по данным ИК-спектроскопии [2], имеют в своем химическом составе значительное количество полярных С=О и С=С группировок, сложноэфирных и кетонных групп, значительно увеличивающих адгезию или прилипание ПД к металлическим поверхностям транспортирующих галет с образованием подмотов и обрывов нити. На поверхности готового волокна ПД имеют вид снежинок с видимыми дефектами, а также могут находиться и внутри волокна, препятствуя более плотной упаковке цепей СВМПЭ [2]. В связи с этим, необходимой технологической операцией является очистка удалённого из нити растворителя – вазелинового масла (ВМ) от присутствующих в нём ПД полиэтилена.

Решение данной задачи осложняется тем, что в растворителе ПД полиэтилена находятся в набухом эластичном состоянии, что способствует их проникновению сквозь поры фильтрующей перегородки (ФП). Применять высокие перепады давления становится невозможным. Поэтому очистку растворителя от ПД осуществляли способом вакуумной фильтрации при низком перепаде давлений над и под ФП ~ 1 атм.

Фильтрации подвергали отработанное ВМ с концентрацией ПД около 0.3% (масс.). В качестве нижнего слоя ФП использовали два слоя фильтровальной бумаги ГОСТ 12026-76, а сверху укладывали слой нетканого стекловолоконного материала «URSA» ГОСТ 11499-95 толщиной 25 мм.

Показатель чистоты фильтрата определяли методом фильтруемости [3] через контрольный фильтр и методом нефелометрии с помощью турбидиметра 2100N IS. Показатели пропускной способности и производительности ФП, скорости наработки и чистоты фильтрата достаточно привлекательные для применения на практике.

Ссылки

[1] П.М. Пахомов, В.П. Галицын и др. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. – Тверь: ТвГУ, 2012. – С. 327.

[2] А.В. Соколов, Р. В. Королёв и др. О продуктах деструкции при получении волокон СВМПЭ методом гель-формования // Химические волокна, 2020. В печати.

[3] Е.А. Рогова, И.Н. Жмыхов. Фильтрация вязких растворов и расплавов полимеров: методическое пособие – Могилёв: Могилёвский государственный университет продовольствия, 2003. – С. 79.

УДК 537.226:544.773.42:621.317.33

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ФОТООТВЕРЖДЕНИЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА А ДИЦИАНАТА И ФЕРРОЦЕНА

Сорин Е.С.¹, Гуров Д.А.², Новиков Г.Ф.^{1,2}

¹ Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д.1

² Лаборатория фотоэлектрофизики, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1
E-mail: jekon9972@yandex.ru

В настоящее время цианат-эфиры играют важную роль в фундаментальных и прикладных научных вопросах. Благодаря присущим им физико-механическим свойствам, данный тип полимеров может быть использован для создания методами 3D-печати конструкционно-ответственных деталей самолетов. С целью упрощения хранения готовой полимерной системы и технологии в целом, было выбран фотокатализатор – ферроцен.

Фотоиницируемые реакции цианатных эфиров с ароматическими комплексами на основе железа изучены в [1], но нет данных по применению ферроцена в данных системах. Также отсутствует единое мнение о механизме реакции полимеризации. В данной работе предпринята попытка изучить кинетику тримеризации олигомера бисфенола А дицианата (БАДЦи) с «фотоактивированным» ферроценом. Методом спектрофотометрии были исследованы образцы БАДЦи ($\alpha=40\%$) с ферроценом (1% вес.). Спектры образцов с ферроценом имеют дополнительные два максимума, площади которых изменяются при УФ-облучении. Поведение максимумов в зависимости от времени облучения позволяет понять, что катализатор фотоактивен в данной полимерной системе. Методом ДСК обнаружено, что температура начала реакции тримеризации системы с «фотоактивированным» катализатором на 40 градусов меньше, чем у необлученной системы. Это говорит о фотокаталитической активности ферроцена. Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии [2] для системы, содержащей «фотоактивированный» ферроцен были получены значения энергии активации процесса образования иминокарбамата и иминокарбаматного димера: 91,21 кДж/моль и 88,23 кДж/моль соответственно.

На основании проведенных исследований были сделаны предположения о механизмах реакций фотодиссоциации ферроцена и тримеризации БАДЦи.

Ссылки

- [1] Thomas G. K. Photocatalyzed Polymerization of Aromatic Dicyanate Esters by Iron-Arene Complexes / G.K. Thomas and J.L. Alistair // Chem. Mater. 1996, 7, 801-805
- [2] Гуров, Д. А. Изучение процесса отверждения цианат-эфирного олигомера методом диэлектрической спектроскопии / Д.А. Гуров, Е.В. Рабенко, Г.Ф. Новиков // Известия академии наук. Серия химическая. – 2018. - № 6. – С. 1045-1050

УДК 691.175.5/.8

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Стаценко Т.Г.¹, Морозова С.М.¹, Колчанов Д.С.¹, Гетц Д.С.¹, Чернышев И.Ю.¹,
Полежаев А.В.², Виноградов А.В.¹

¹ Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург

² Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва

E-mail: statsenko@scamt-itmo.ru

Высокорелрактивные полимеры и композиты на их основе находят широкое применение при создании оптических микро- и наноструктур (нанесение защитных покрытий, создание микролинз, волноводов и др.) [1,2].

В данной работе впервые была исследована зависимость показателя преломления от природы противоиона для полимерных аналогов ионных жидкостей. Были получены две серии ионных полимеров, отличающихся структурой аниона. Их показатели преломления рассчитаны (1,40–2,83) по методу групповых инкрементов А.А. Аскадского и измерены с помощью эллипсометрии при $\lambda = 638.2$ нм (1,44–2,06).

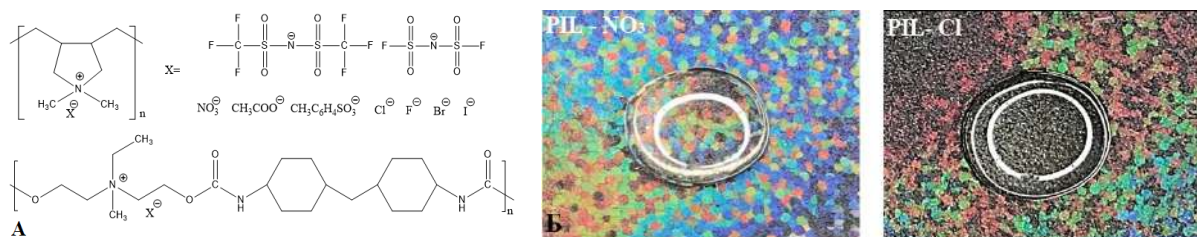


Рисунок 1. А – строение ионных полимеров, Б – защита голографических покрытий

Получены композиционные полимерные покрытия с содержанием наночастиц диоксида титана от 5 до 25%, показатель преломления варьировался в пределах от 1,54 до 1,69. Синтезированы новые ионные полимеры и впервые изучена зависимость их оптических свойств от природы противоиона, что подтверждено квантово-химическими расчетами. Показано, что полученные полимеры и композиты на их основе могут выступать в качестве защитных покрытий для голографических изображений. Методом струйной печати получены микролинзы с шагом 70 мкм, диаметром 20 мкм и высотой 0,96 мкм.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект №16-19-10346) и Министерством Высшего образования РФ (проект № 075-15-2019-1896).

Ссылки

- [1] Changli, L. High refractive index organic–inorganic nanocomposites: design, synthesis and application / P. Lü, Changli, Bai Yang // Mat. Chem. – 2009. Vol. 19, №19. – P. 2884-2901.
- [2] Keskin, S. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications / P. S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, Ö. Hortaçsu // Supercritical Fluid. – 2007. Vol. 43, №1. – P. 150-180.

УДК 544.773.42

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Столярова Д.Ю.¹, Анисимов А.А.³, Городов В.В.², Музафаров А.М.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл.Академика Курчатова 1.

²ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70.

³ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, ул. Вавилова, 28.

e-mail: stolyarova.d@gmail.com

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) являются современными и перспективными материалами, принадлежащими к классу «умных материалов». ЭРЖ обычно представляют собой суспензии легко поляризуемых частиц в диэлектрической жидкой среде, способные моментально изменять свои механические свойства под воздействием внешних электрических или магнитных полей переходя из вязкотекучего состояния в упругое. Частицы наполнителя под действием внешнего электрического поля (ВЭП) образуют непрерывные структуры, препятствующие сдвиговым напряжениям, прикладываемым к ЭРЖ, что приводит к радикальному изменению реологических свойств материала.

Предметом исследования служили образцы промышленного [1] и модифицированного бифункциональными силоксанами слоистого алюмосиликата –монтмориллонита (ММТ), для последующего применения в качестве наполнителей ЭРЖ. ММТ был модифицирован четвертичными аммониевыми солями на телехеликовых полидиметилсилоксанах с тремя разными длинами силоксановых цепей, с целью регулирования интеркаляции межгалерейного пространства ММТ, улучшения эксфолиации, а также снижения седиментации наполнителя ЭРЖ. Для исследования структурных особенностей строения полученных наполнителей и их суспензий в подилиметилсилоксане использовали Курчатовский источник синхротронного излучения. В работе обсуждается влияние длины силоксанового блока модификатора на структуру полученных наполнителей и их суспензий. Показано влияние новых модификаторов ММТ на седиментационную устойчивость наполнителя в ЭРЖ на основе полидиметилсилоксана.

Ссылки

[1] D.Yu. Stolyarova et al. Electrorheological behavior of low filled suspensions of highly anisometric montmorillonite particles /J. Appl. Polym. Sci. – 2019. №136. – P. 47678.

УДК 541.64: 547.1'128:544.576

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИМЕТИЛДИЭТОКСИСИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Талалаева Е.В.^{1*}, Калинина А.А.^{1,2}, Казакова В.В.¹, Музафаров А.М.^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН,
Москва, Профсоюзная, 70

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Вавилова 28.

*e-mail: talalaeva@ispm.ru

В настоящее время в химии кремнийорганических соединений перспективным и актуальным является переход к «зеленой химии», который заключается в использовании в качестве исходных реагентов оргоаноалкоксисиланов вместо оргоанохлорсиланов, что позволяет исключить образование солянокислых отходов при проведении их гидролитической поликонденсации, являющейся основным способом получения полиорганосилоксанов различного строения. Главным отличием процессов на основе оргоаноалкоксисиланов в отличие от оргоанохлорсиланов является необходимость использования кислотных или щелочных катализаторов для интенсификации реакций гидролиза и поликонденсации, что усложняет выделение продуктов. Поэтому разработка подходов к проведению гидролитической поликонденсации оргоаноалкоксисиланов в отсутствие катализаторов остается актуальной задачей. Особенно перспективным для решения данной задачи представляется использование различных физических воздействий, а именно ультразвукового излучения (УЗИ).

В связи с этим, целью данной работы является исследование гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана под действием ультразвукового излучения и влияния условий проведения процесса на скорость реакции и соотношение линейных и циклических продуктов (рисунок 1).

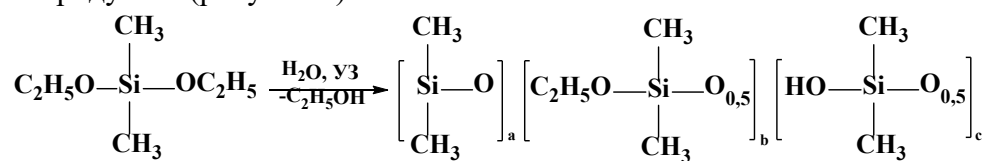


Рисунок 1. Схема ГПК диметилдиэтоксисилана под действием УЗИ.

Контроль за протеканием реакции и идентификацию полученных продуктов проводили с использованием газо-жидкостной хроматографии и ¹H ЯМР-спектроскопии. В докладе будут представлены зависимости скорости конверсии мономера и этокси-групп, а также состава продуктов от соотношения исходных реагентов, температуры и мощности ультразвука.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (19-03-00516 А).

УДК 539.216.1

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СПИДРОИНА В ГЕКСАФТОРИЗОПРОПАНОЛЕ И АЦЕТАТНОМ БУФЕРЕ И ПРОЦЕССА ИХ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Тенчури́н Т.Х.¹, Белоусов С.И.¹, Шариков Р.В.¹, Чвалун С.Н.¹, Богуш В.Г.²

¹НИИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

²НИИЦ "Курчатовский институт"- ГосНИИГенетика, г. Москва,

1-й Дорожный проезд, д. 1

E-mail: tenchurin.timur@mail.ru

Способность к самоорганизации позволяет молекулам рекомбинантных аналогов белков каркасной нити паутины - спидроинов образовывать волокна с фибриллярной морфологией. Упорядоченная укладка таких фибрилл в волокне определяет физико-химические свойства матриц на их основе. В этой связи проведены исследования структуры, реологических и электрофизических свойств растворов рекомбинантных спидроинов rS1/9 и rS2/12 в водных средах и ГФИП (гексафторизопропаноле). Рекомбинантные спидроины получали в высокоочищенном виде из биомассы дрожжевых штаммов-продуцентов. Показано, что раствор спидроина rS1/9 в натрий-ацетатном буфере представляет собой структурированную жидкость, при этом более структурированную, чем в ГФИП. Растворы же спидроина rS2/12 как в натрий-ацетатном буфере, так и в ГФИП являются ньютоновскими жидкостями и мало отличаются друг от друга. Исследован процесс электроформования из растворов rS1/9 и rS2/12 в ГФИП и ацетатном буфере. Методами ИК спектроскопии, АСМ, электронной микроскопии, ДСК и рентгеноструктурного анализа исследована структура спидроинов в зависимости от параметров электроформования. Показано влияние структуры спидроина на механические свойства полученных нетканых волокнистых материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Договор № 18-29-17071/19 мк.

УДК

ВЛИЯНИЕ АНТИПИРЕНОВ НА СНИЖЕНИЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПЕНОПОЛИОЛЕФИНОВ

Тесаков С.А., Фридман О.А.

ООО «ЭТИОЛ», Владимир, Б.Нижегородская, 77.

E-mail: lab.etiol@bk.ru

Пенополиолефины по своей природе хорошо поддерживают горение и распространение пламени. В силу этого обстоятельства перевести их в класс самозатухающих практически не возможно, однако снижение скорости горения пенополиолефинов является выполнимой задачей.

В настоящей работе исследовалось влияние гидроксида алюминия на механические свойства и скорость горения химически сшитых пенополиэтиленов с кажущейся плотностью 70 ± 5 кг/м³±5; 120 ± 5 кг/м³±5 и 180 ± 5 кг/м³. В качестве сшивающего агента использовали ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензол торговой марки Люперокс F40P, в качестве газообразователя – азодикарбонамид. Концентрации пероксида и газообразователя варьировались в соответствии с заданными значениями кажущейся плотности конечного продукта. Наполнитель – карбонат кальция $CaCO_3$ торговой марки МИКРОКАЛ 40 в концентрации 0 – 20%. Антипирен – гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ торговой марки АРУРАЛ 40 CD в концентрации 0 – 40%.

Композиции замешивали на вальцах, а затем по прессовой технологии получали вспененные листы. Установлено, что при введении гидроксида алюминия в количестве до 20 массовых процентов скорость горения вспененных листов не снижалась. Воздействие гидроксида алюминия на структуру пены и механические свойства пенополиэтилена было аналогичным влиянию карбоната кальция.

В ходе работы выявлено, что для снижения скорости горения листового пенополиэтилена необходимо введение не менее 40 массовых процентов гидроксида алюминия, однако при этом значительно ухудшается амортизирующая способность пеноматериала. Поскольку основное назначение химически сшитого полиэтилена заключается в использовании его в качестве демпферных прокладок, важно не только снизить собственно скорость горения, но и обеспечить сохранение стабильности размеров и амортизирующей способности после снятия нагрузки, в том числе и в ходе многократного нагружения.

По этой причине в состав композиции вводились синтетические каучуки. Как и предполагалось, введение в состав синтетического этиленпропиленового каучука типа EPDM в количестве 5 массовых процентов позволяет повысить амортизирующую способность листового пенополиэтилена при сохранении низкой скорости горения.

Таким образом, для снижения скорости горения пенополиолефинов при сохранении их функциональных характеристик необходимо введение в их состав не менее 40 % гидроксида алюминия и не менее 5 % этиленпропиленового каучука.

УДК 541.64

СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА С АЛКИЛАКРИЛАТАМИ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ИЗ РАСТВОРА И РАСПЛАВА

Томс Р.В.¹, Черникова Е.В.², Гервальд А.Ю.¹, Прокопов Н.И.¹, Балашов М.С.¹, Пичкунов Н.¹

¹ РТУ – МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119571, пр. Вернадского, 86

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 119991, Ленинские горы, 1, стр.3

E-mail: toms@mirea.ru

В последние десятилетия значительно возрос интерес к композиционным материалам разного назначения на основе углеродных волокон (УВ). Однако одной из причин, ограничивающих расширение области гражданского применения УВ, является их относительно высокая стоимость. Одним из наиболее распространенных прекурсоров УВ являются сополимеры акрилонитрила (АН). Современные подходы к решению проблемы удешевления производства УВ в основном сфокусированы на разработке новых способов получения и формования сополимеров акрилонитрила (АН). К первым следует отнести процессы радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, а ко вторым – формование волокна из расплава.

В работе предложен новый метод синтеза сополимеров АН с алкилакрилатами с разной длиной алкильного заместителя (метил, бутил, этилгексил и лаурил), основанный на сочетании радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи под действием тритиокарбонатов и регулирования скорости введения мономеров в сополимеризацию. Алкилакрилаты не влияют на механизм циклизации нитрильных групп, но нарушают молекулярную структуру ПАН. Полимеризацией в растворе ДМСО синтезированы композиционно-однородные сополимеры АН с алкилакрилатами с M_n в диапазоне $(20-100) \times 10^3$ и $M_w/M_n < 1.5$ с содержанием алкилакрилатов от 5 до 20 мол. % и разной длиной последовательности звеньев АН. Изучено влияние молекулярной массы сополимера, химической природы сомономера и его содержания в сополимере, а также микроструктуры цепи на процессы циклизации и термоокислительной стабилизации. Найдены условия, при которых температура плавления сополимеров оказывается ниже температуры начала циклизации, что позволяет предлагать такие сополимеры для получения ПАН-прекурсоров формованием из расплава.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-17004).

УДК 542.91:541.49+541.64:66.095.264.3-036.742

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ 4 ГРУППЫ С ЛИГАНДАМИ ДИОЛЬНОЙ И ФЕНОЛОСПИРТОВОЙ ПРИРОДЫ В СИНТЕЗЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. А. Тускаев^{1,2}, С. Ч. Гагиева^{1,2}, М.И. Бузин², Д. А. Курмаев¹, Г. Г. Никифорова²,
В. Г. Васильев², С.В. Зубкевич¹, Б. М. Булычев¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы, 1*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

E-mail: sgagieva@yandex.ru

Изучение процесса сополимеризации этилена с высшими α -олефинами на титановых комплексах с 1,2-диолатными лигандами показало, что активность синтезированных комплексов в процессе сополимеризации этилена и гексена-1 варьировалась в пределе 1086-4914 кг_{сополим.}/моль $Ti \cdot [C_2H_4] \cdot \text{час}$ атм. При этом показано, что замена диэтилалюминийхлорида в составе бинарного активатора на этилалюминийсесквихлорид, обладающий большей Льюисовой кислотностью, оказывает существенное влияние на каталитическую активность. Однако, комплексы с перфторфенильными фрагментами проявили как максимальную активность - 4914 и 4857 кг_{сополим.}/моль $Ti \cdot [C_2H_4] \cdot \text{час}$ атм, так и наибольшую степень включения сомономера – гексена-1 (20.1 и 18.1%, соответственно). Полученные сополимеры, структура которых варьирует от полукристаллического до аморфного состояния, характеризуются относительно высокими значениями молекулярных масс ($0.9 - 4.8 \cdot 10^5$ Да) и широкими молекулярно-массовыми распределениями ($M_w/M_n = 4.3 - 20.0$). Микроструктура этилен-гексеновых сополимеров оценивалась по распределению триад в ^{13}C ЯМР спектрах. Показано, что полимеры, являются статистическими, так как произведение соотношений коэффициентов реакционной способности $r_E \cdot r_H$ меньше 1.

Изучена способность комплексов титана с лигандами, производными тетраарилдиоксоландиметанола катализировать сополимеризацию этилена с высшими α -олефинами. Показано, что с увеличением содержания октена-1 растут как производительность системы, так и степень включения сомономера; в то же время молекулярная масса полимера снижается. Увеличение температуры до 50 - 70 °C сопровождается заметным снижением активности (6500 кг_{сополим.}/ моль $Ti \cdot [C_2H_4] \cdot \text{час}$ атм до 1730 кг_{сополим.}/ моль $Ti \cdot [C_2H_4] \cdot \text{час}$ атм). При этой же температуре получен сополимер с наибольшим в данной серии значением молекулярной массы ($M_w = 1.86 \cdot 10^6$).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (Грант No 18-13-00375).

УДК 547.458.8, 541.68

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ТЕСТИРОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА ЭПОКСИПОЛИМЕРА

Удоратина Е.В., Васенева И.В., Торлопов М.А., Ситников П.А.*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Первомайская, 48**E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru*

Эпоксидные полимеры входят в число наиболее перспективных материалов, как в России, так и за рубежом, что обусловлено их низкой стоимостью, широкой вариативностью технологических параметров, высокими механическими свойствами и др. Особую значимость и актуальность при разработке эпоксиполимерных композитов представляет выбор модифицирующих наполнителей, позволяющих регулировать их свойства. Одним из преимуществ биополимерных наполнителей и модификаторов над неорганическими соединениями состоит в возможности производства биоутилизируемых материалов.

Проведены исследования по функционализации макромолекул целлюлозы с целью увеличения ее реакционной способности и активизации формирования химической связи между полимерными компонентами при тестировании их в качестве модификаторов эпоксиполимеров.

Синтезированы производные целлюлозы, содержащие в элементарном звене альдегидную, аминную, фенольную группы. Аминоцеллюлозы получены на основе окисленной периодатом натрия микрокристаллической целлюлозы ($\omega_{\text{C=O}}$ 6,7%) с этилендиамином (ω_{N} в $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2]$ -группах 20,98%) и с гексаметилендиамином (ω_{N} в $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ -группах 2,24%). Фенолцеллюлоза синтезирована по реакции межмолекулярного нуклеофильного замещения с участием промежуточного хлордезоксипроизводного и соли ванилиновой кислоты ($\omega_{\text{ф}}$ 24,6 мас.%). Получены гибридные целлюлозные материалы интеркалированием матрицы частицами нанодисперсных оксидов алюминия и кремния ($\omega_{1,9} - 4,2$ % масс.).

Инструментальными методами (ДСК, ИК – спектроскопией) изучены процессы, протекающие при синтезе полимерного композиционного материала на основе эпоксидного олигомера ЭД-20. Установлено, что химически реакционно-способными при взаимодействии с компонентами эпоксиматрицы являются производные целлюлозы, содержащие активные аминные и фенольные группы, а также МКЦ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -гибрид. Показано благотворное влияние ультразвуковой обработки на качество смешения компонентов полимерной матрицы с частицами модифицированной целлюлозы. Разработаны индивидуальные варианты технологических режимов (температурно-временной режим полимеризации, способ и очередность смешивания исходных компонентов) получения эпоксиполимерных композиционных материалов. Выявлены оптимальные условия получения композитов, повышающие его прочностные характеристики на 15 – 20 %.

УДК 541.64:541.68:544.169

АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНЕЗЕМА В СИНТЕЗЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Файзулина З.З.¹, Давлетбаев Р.С.², Исхаков А.Ф.¹, Ахметова А.И.¹, Давлетбаева И.М.¹¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68²Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, 420111 Карла Маркса 10E-mail: faizulina.alina@yandex.ru

На основе тетраэтоксисилана, полиоксиэтиленгликоля и низкомолекулярного полидиметилсилоксана получены ассоциированные в олигомерной среде амфифильные разветвленные производные кремнезема (ASiP). Создание октаэдрального кремнеземного ядра основывалось на реакциях гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана с использованием воды и диэтиленгликолята калия в качестве катализатора. Исследования, проведенные с использованием ИК-, ЯМР-спектроскопии, динамического светорассеивания и измерений поверхностного натяжения, позволили установить строение ASiP. С использованием сканирующей электронной микроскопии был установлен размер частиц препарированной водной эмульсии, который составил 20-70 нм, а также было установлено, что частицы одинаковы в размерах и имеют сферическую форму.

Установлено, что использование ASiP в качестве модификаторов каталитических систем анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана оказывает принципиально новое многофункциональное воздействие на кинетические и технологические факторы полимеризации, на молекулярно-массовые характеристики полидиметилсилоксанов и на физико-механические свойства композиционных материалов на их основе. Показано, что наблюдаемый эффект связан с тем, что гидрофобная олигодиметилсилоксановая составляющая совмещается с образующимся полидиметилсилоксаном, а неразрывно связанная с ней полиоксиэтиленовая составляющая, будучи открыто-цепным аналогом краун-эфиров, участвует в захвате и последующем удерживании ионов металлов, участвующих в каталитических процессах полимеризации по анионному механизму. Показано, что увеличение приведенной вязкости полидиметилсилоксанов, полученных при модифицирующем воздействии ASiP на анионную полимеризацию октаметилциклоетрасилоксана является следствием вовлечения ассоциированных в олигомерной среде амфифильных разветвленных производных кремнезема в формирование межмолекулярных взаимодействий между цепями полидиметилсилоксана. Установлено, что использование полидиметилсилоксана, модифицированного ASiP является эффективным способом влияния на комплекс физико-механических и технологических свойств герметизирующих композиций на их основе.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-43-160002.

УДК 544.478; 542.97

НОВЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИСИНДЕНИЛЬНЫХ ДИМЕТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВ И АРИЛОКСИДОВ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н.,
Жарков И.В., Бравая Н.М.

*Институт проблем химической физики РАН, 142432.
Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1
E-mail: fevgeny@mail.ru*

Этилен-пропиленовые и этилен-пропилен-диеновые каучуки (СКЭП(Т), ЕР(D)М) – широко востребованные эластомерные полимерные материалы, используемые в автомобилестроении, резинотехнической и кабельной промышленности, производстве строительных материалов, ударопрочных пластиков, ЖКХ и многих других отраслях народного хозяйства. Для производства таких материалов используют ванадиевые, металлоценовые и пост-металлоценовые каталитические технологии. Наиболее эффективные технологии основаны на применении металлоценовых и пост-металлоценовых комплексов переходных металлов (Ti, Zr, Hf). В качестве активаторов металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов применяется дорогостоящий и используемый в больших мольных избытках к прекатализатору метилалюмоксан (МАО) и его модифицированные версии (ММАО) ($Al/M \sim 10^2\text{--}10^4$). Актуальными задачами являются разработка новых дешевых и эффективных активаторов, способных существенно удешевить известные каталитические системы, а также разработка новых эффективных катализаторов для синтеза каучуков.

Нами были разработаны [1,2] новые эффективные активаторы металлоценовых катализаторов – арилоксиды изобутилалюминия. С применением арилоксидов изобутилалюминия созданы новые металлоценовые каталитические системы для полимеризации этилена и пропилена. Достоинствами этих систем являются: высокая и сопоставимая с МАО-активированными катализаторами активность в процессах полимеризации в толуоле и в среде алифатических углеводородов, применение низких мольных избытков дешевых, устойчивых при хранении и легко синтезируемых активаторов ($Al/M \sim 10^2$). В работе представлены экспериментальные результаты сополимеризации этилена с пропиленом и терполимеризации этилен-пропилен-5-этилиден-2-норборнен в разных условиях на ряде новых каталитических систем металлоцен/арилоксид изобутилалюминия. Приведены данные физико-механических испытаний полученных образцов каучуков. Показано, что синтезированные на новых каталитических системах полимеры не уступают по свойствам известным промышленным аналогам.

Ссылки

- [1] Файнгольд Е.Е., Бравая Н.М., Панин А.Н., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н. Патент РФ № 2588496, 2016.
- [2] Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I.// J.Appl.Polym.Sci.-2016-Vol.133- P. 43276.

УДК 691.175.2

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛЯННЫЕ МИКРОШАРИКИ

Фам К.З., Суриков П.В.

РТУ МИРЭА, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1

E-mail: plastmassy@mitht.ru

Дисперсно-наполненные материалы на основе полимерной матрицы являются одними из распространенных конструкционных композиционных материалов, применяемых в технике. Низкая плотность, высокие физико-механические характеристики, приемлемая размерная точность и возможность переработки методами литья под давлением и экструзией - все это делает подобные материалы незаменимыми при проектировании и производстве современных изделий. В данной работе рассмотрены вопросы, связанные с возможностью регулирования реологических свойств расплавов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. В качестве материала матрицы термопластичного композита был выбран полиэтилен низкого давления литьевой промышленной марки, а в качестве дисперсного наполнителя - стеклянные микрошарики. Средний размер шариков составлял ~ 30 мкм.

Композиции получали смешением при температуре 210°C компонентов на смесителе периодического действия. Содержание наполнителя варьировали в пределах от 0,05 до 0,5 об. д., что соответствует по классификации дисперсно-наполненных композиций разбавленным, низко- и средне-наполненным системам [1].

Реологические свойства расплавов оценивали на капиллярном вискозиметре в интервале скоростей сдвига от 1 до 500 с⁻¹ с помощью набора капилляров с различным отношением длины к диаметру. По полученным кривым течения с учетом необходимых реологических поправок были построены зависимости эффективного значения вязкости исследованных композиций от напряжения и скорости сдвига.

Анализ полученных результатов показал, что влияние реологических свойств материала матрицы, являющегося псевдопластичной жидкостью, на значение эффективной вязкости расплава композиционного материала, можно отделить от влияния объемной доли наполнителя, если применить в качестве определяющего параметра величину напряжения сдвига. В этом случае, в пределах напряжений, соответствующих режимам экструзии и литья под давлением, зависимость относительной вязкости расплавов композиций от объемного содержания наполнителя хорошо описывается простой однопараметрической моделью Аррениуса.

Применение указанной модели оправдано при регулировании реологических свойств дисперсно-наполненных композиций, в том числе и в случае средне-наполненных систем.

Ссылки

[1] Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. - 2015. - № 9-10. - С. 29-36.

УДК 544.777

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ - ОСНОВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фетин П.А.¹, Кадников М.В.¹, Зорин И.М., Лезов А.А.¹, Паширова Т.Н.², Билибин А.Ю.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,
199034 Университетская наб., д. 7–9

² Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, г. Казань,
420088, ул. Академика Арбузова, дом 8
E-mail: p.fetin@spbu.ru

Самоорганизация вещества является основным способом формирования живой материи. Гидрофобные взаимодействия часто являются движущей силой, приводящей к формированию самоорганизованных структур. В этой работе ключевое внимание уделено гребнеобразным полиэлектролитам на основе поликатионов поли(11-акрилоилоксиундецил-триметиламмония, ПАУТА⁺). Наличие гидрофобного спейсера, разделяющего триметиламмонийную группу от основной цепи приводит к формированию упорядоченных полимерных агрегатов в растворе, что схоже с мицеллообразованием низкомолекулярных ПАВ. В работе определены критические концентрации агрегатообразования (ККА), их зависимость от типа противоиона полиэлектролита. Установлено, что самоорганизация в растворе оказывает влияние на типы надмолекулярных структур, образованных с участием этих полиэлектролитов в конденсированной фазе. На основе гребнеобразных полиэлектролитов ПАУТА⁺, были получены полимерные комплексы (полиэлектролит-коллоидные и интерполиэлектролитные [1]). Закономерность образования полимерных комплексов с ламеллярной, гексагональной и кубической упаковкой обсуждается в докладе. Полученные полимерные объекты могут найти применение в качестве новых ионофоров для ПАВ-селективных электродов [2], мембран для разделения смесей газов и жидкостей. Растворы гребнеобразных полимеров ПАУТА-Х являются перспективными компонентами мицеллярных катализаторов. ПАУТА-Br оказался эффективнее в реакции щелочного гидролиза модельных сложных эфиров в сравнении с классическим ЦТА-Br.

Благодарность

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ.

Фетин П.А. и Кадников М.В. выражают благодарность РНФ проект № № 19-73-00059

Ссылки

- [1] Fetin P.A. Formation of the structure of interpolyelectrolyte complex in solid state: Role of comb-like amphiphilic polyelectrolyte /, I.M.Zorin, E.V.Mechtaeva, D.A.Voeiko, N.A.Zorina, D.A.Gavrilova, A.Yu.Bilibin // European Polymer Journal. – 2019. - V.116. - P.562-569.
- [2] Zorin, I.M. Novel surfactant-selective membrane electrode based on polyelectrolyte–surfactant complex / I.M. Zorin, T.M. Scherbinina, P.A. Fetin, I.A. Makarov, A.Yu. Bilibin // Talanta. – 2014. – T.130. – №1. – P. 177-181.

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИИ НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Филатов Д.А.¹, Говорун Е.Н.²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук; 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

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

Физический факультет; 119991 Москва, Ленинские горы 1-2

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

Теоретически исследуются начальные стадии поликонденсации совместимых макромономеров А и В, изначально разделенных плоской поверхностью, с помощью подходов линейной неравновесной термодинамики в терминах объемных долей макромономеров и их соединений (димеров, тримеров и тетрамеров) в случае реакции линейной и разветвленной поликонденсации.

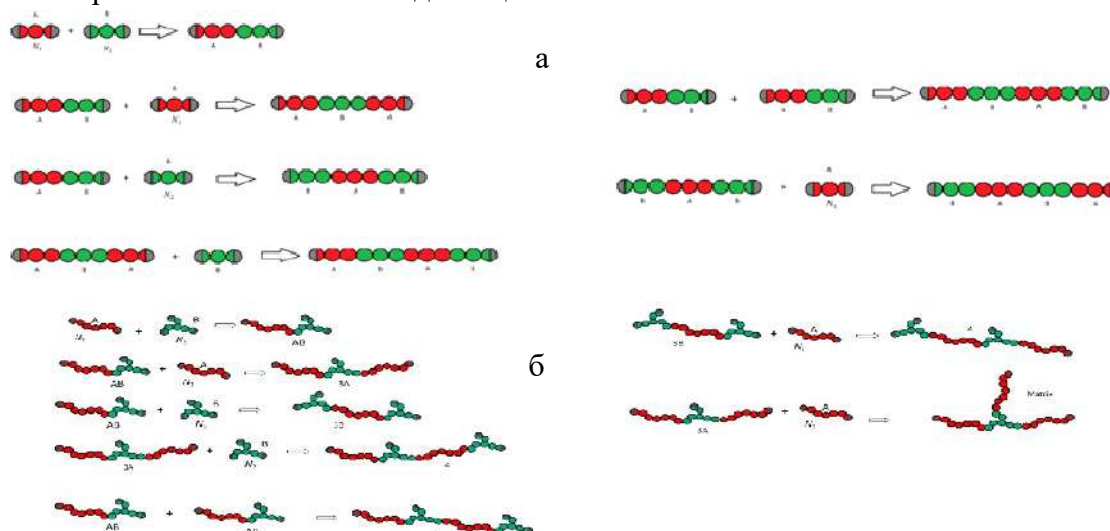


Рисунок 1. Схема реакции линейной (а) и разветвленной (б) поликонденсации. В первом случае макромономеры содержат по 2 функциональные концевые группы, во втором случае – макромономер А содержит 2 функциональные концевые группы, а В – три таких группы. Друг с другом могут реагировать функциональные группы разного типа.

Изменение объемных долей компонент со временем описывается системой диффузионно-реакционных уравнений. Кинетические коэффициенты Онзагера рассчитываются с учетом несжимаемости смеси в рамках подхода быстрой диффузии. Коэффициенты самодиффузии молекул описываются моделью Рауза. Уравнения решаются численно и анализируется изменение пространственного распределения компонент со временем, рассчитывается также распределение реакционноспособных групп и положение реакционных зон. В частности, получено, что чем большее количество компонент принимается во внимание в уравнениях, тем сильнее предсказываемое уменьшение объемной доли реакционноспособных групп вблизи начальной границы макромономеров.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (номер проекта 19-03-00988).

УДК 541.64

СЕТЧАТЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ПЕРЕСТРАИВАЕМОЙ МАТРИЦЕЙ

Барабанова А.И.¹, Аскадский А.А.¹, Афанасьев Е.С.¹, Хохлов А.Р.², Филиппова О.Е.³

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова,
Москва, 119991, ул. Вавилова, д.28*

² *Ulm University, Ulm, 89081, Germany, Helmholtz str. 16*

³ *Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.2
E-mail: phil@polly.phys.msu.ru*

Эпоксидные сетчатые полимеры являются одним из самых распространенных реактопластов. В последние 10 лет на основе ароматических эпоксидных полимеров начали разрабатываться сетчатые материалы, способные перестраиваться за счет реакций межцепного обмена, что обеспечивает возможность их повторной переработки и сваривания [1]. В то же время особый интерес представляют циклоалифатические эпоксидные сетки, которые в отличие от ароматических аналогов, прозрачны и бесцветны, что делает их перспективными для оптических приложений, в частности, в качестве основы для матриц жидкокристаллических дисплеев.

Целью настоящего исследования является получение циклоалифатических эпоксидных сетчатых материалов с перестраиваемой матрицей. Указанные материалы синтезировали термическим отверждением диэпоксида тетрагидробензилового эфира тетрагидробензойной кислоты в присутствии сшивающего агента - гексагидро-4-метилфталевого ангидрида. Для получения перестраиваемой матрицы в систему добавляли катализатор реакций межцепного обмена - ацетилацетонат цинка (ААЦ), ускоряющий реакции переэтерификации. Исследование термомеханических свойств показало, что введение катализатора приводит к незначительному понижению температуры стеклования, что может указывать на пластифицирующее действие ААЦ, приводящее к повышению сегментальной подвижности. В то же время обнаружено, что наличие перестраиваемых связей делает возможным такие процессы, как повторное формование [2], что представляется чрезвычайно важным, так как позволяет многократно использовать изделия из реактопластов, меняя их форму, и залечивать дефекты в них.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-53-76007 ЭРА_a).

Ссылки

- [1] Montarnal D., Capelot M., Tournilhac F., Leibler L. // Science – 2011. Vol. 334. - P. 965.
[2] Филиппова О.Е., Барабанова А.И. Пат. RU2 638 169 С2 Россия. 2017.

УДК 544.032.2: 544.23.022.524: 547-31

АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИ(*n*-ДИОКСАНОНА)

Хавпачев М.А.^{1,2}, Трофимчук Е.С.¹, Никонорова Н.И.¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, ул. Ленинские горы, 1*

² *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва, ул.
Профсоюзная, 70
E-mail: mukhamed_hav@mail.ru*

Поли(*n*-диоксанон) (ПДО) является одним из биоразлагаемых полимеров, используемых для получения саморассасывающегося шовного материала. Ориентационное растяжение является одним из подходов, позволяющих улучшить механические характеристики полимерных волокон, а также придать им пористую структуру, которую можно заполнить функциональным биоактивным компонентом.

С целью установления возможностей структурно-механической модификации волокон на основе ПДО в работе были исследованы их деформационно-прочностные свойства на воздухе. Волокна диаметром 730-750 мкм получали по расплавной технологии из гранул ПДО (Медин-Н) со следующими характеристиками: характеристическая вязкость в гексафторизопропанолу 1,9 дл/г, температура стеклования -8°C , температура плавления 108°C , степень кристалличности 50%. Волокна одноосно деформировали при комнатной температуре ($22-24^{\circ}\text{C}$) и различных скоростях растяжения (от 5 до 100 %/мин). На начальных степенях растяжения 15-20% (до предела рекристаллизации) на поверхности волокна образуется большое число крейзов. Дальнейшее удлинение приводит к зарождению шейки и сопровождается переходом образовавшихся крейзов в материал шейки, распространение которой по длине образца происходит в режиме автоколебаний. Увеличение скорости деформации от 5 до 50 %/мин приводит к возрастанию напряжения, соответствующего пределу рекристаллизации, и модуля упругости, и уменьшению разрывных удлинений во всем диапазоне скоростей. Автоколебательный характер распространения шейки является, по-видимому, следствием тепловой неустойчивости, проявляющейся в периодическом лавинообразном возрастании флуктуации температуры и скорости распространения шейки, за которым следует их снижение. Волокно ПДО, деформированное в режиме автоколебаний, приобретает специфический рельеф и содержит поры. Это подтверждается исследованиями методом малоуглового рентгеновского рассеяния и результатами экспериментов по введению различных добавок (йод, серебро, бриллиантовый зеленый) в объем подобной шейки путем растворной импрегнации.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 18-29-17016.

УДК 541.66

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК В РАСТВОРЕ И РАСПЛАВЕ

Хазиев А.Н.¹ Гумеров Р.А.¹, Потемкин И.И.¹

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991

E-mail: gumerov@polly.phys.msu.ru, igor@polly.phys.msu.ru

Макромолекулы, имеющие в своем составе как гидрофильные, так и гидрофобные группы, активно применяются в качестве эмульгаторов. Адсорбируясь на границе вода-масло, данные сополимеры понижают ее поверхностную энергию и тем самым стабилизируют эмульсию. Однако, одним из недостатков использования линейных сополимеров (в частности, диблок-сополимеров) как поверхностно-активных веществ является высокая агрегационная способность, что создает кинетические барьеры, необходимые для разрушения агрегатов перед адсорбцией. Решение может быть найдено путем рассмотрения амфифильных макромолекул с разветвленной топологией, что позволит устранить межмолекулярную агрегацию. Одним из примеров являются сополимерные молекулярные щетки, боковые цепи которых будут двух сортов – либо гидрофильными, либо гидрофобными. В то время как синтез таких сополимеров стал доступен относительно недавно [1], их поведение в растворе и расплаве является чрезвычайно малоизученным.

В настоящей работе проводилось компьютерное моделирование растворов и расплавов сополимерных молекулярных щеток с равным количеством боковых цепей сортов А и В. Было рассмотрено влияние таких параметров как длина остова, боковых цепей, а также соотношение длин боковых цепей меж собой. Результаты показали, что в растворах таких щеток преобладают мономолекулярные агрегаты в широком диапазоне концентрации полимера. При этом были найдены условия существования несферических мицелл. При изучении расплавов было обнаружено, что в случае выбора А-В композиции, соответствующей цилиндрической морфологии для случая линейных блок-сополимеров, увеличение длины остова щетки приводит к отклонению от цилиндрической композиции и в конечном счете к потере дальнего порядка. В то же время, для случая симметричной А-В композиции толщина сформированных в расплаве ламелл будет толще, чем в случае расплавов симметричных линейных блок-сополимеров.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 20-53-12023 и РНФ 19-43-06306. Моделирование производилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Guojun Xie Molecular Bottlebrushes as Novel Materials./ Guojun Xie, Michael R. Martinez, Mateusz Olszewski, Sergei S. Sheiko, and Krzysztof Matyjaszewski// Biomacromolecules. 2018. Vol .20, P. 27–54.

УДК 678

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭПОКСИ-БЕНЗОКСАЗИНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Хамидуллин О.Л., Амирова Л.М., Батраков В.В. Шарапов М.А., Зайнеева Е.И.

Казанский национальный исследовательский технический университет – КАИ им. А.Н. Туполева,

г. Казань, ул. К.Маркса, д.10

E-mail: khamidullinoskarl@mail.ru

Материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) активно исследуется и находит различное применение с 1980-ых годов. Умные конструкции, способные реагировать на внешнее воздействие получили распространение во многих областях, от медицинских устройств, до конструкций космических аппаратов. Для конструкционного применения термореактивные смолы с ЭПФ предпочтительнее термопластов, так как они обладают высокой жесткостью, прочностью и стойкостью к воздействию окружающей среды.

Эпоксидные полимеры являются наиболее изученными и широко применяемыми при изготовлении композитов, покрытий и адгезивов, а функция памяти формы позволяет получать «умные» конструкции с дополнительными функциональными свойствами, например самовосстановление и др. Широкая номенклатура коммерчески доступных эпоксидных смол позволяет варьировать температуру стеклования и упруго-деформационные характеристики, однако эпоксидные смолы проявляющие эффект памяти формы, обычно обладают низкими температурами стеклования и ограничены в применении. Данную проблему можно решить за счет применения смесевых композиций.

Бензоксазиновые смолы позволяют получать полимеры с высокой термостабильностью, превосходными механическими свойствами, высокая температура стеклования и низкое влагопоглощение. Известно, что бензоксазиновые смолы могут действовать, как отвердители эпоксидной смолы, позволяя получать сополимера, обладающие синергизмом некоторых свойств. Модифицированные смесевые композиции с бензоксазинами позволяют реализовать технологические преимущества эпоксидных смол, а также повысить температуру стеклования, восстанавливающие усилия и степень восстановления за счет включения жестких бензоксазиновых фрагментов в сетчатую структуру.

Методом ДСК с применением программы Thermokinetics 3 было проведено исследование процесса отверждения многокомпонентных композиций на основе смесей ряда эпоксидных смол, синтезированных бензоксазинов, ароматических аминнов и ряда каучуков при различных соотношениях компонентов. Подобраны режимы получения и оценен методом динамического-механического анализа эффект памяти формы образцов. Образцы продемонстрировали высокую степень фиксации формы (98-99% и степень восстановления формы (90-100%). Также термомеханическим методом оценивалась плотность сшивки полученных полимеров.

Разработанные полимеры рассмотрены в качестве матриц ПКМ для изготовления шарниров развертывающихся космических конструкций методом инфузии.

УДК 539.122.04:539.26

РЕНГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛИТОВ В ГАММА-ОБЛУЧЕННОМ ПТФЭ

Хатилов Р.С.¹, Садовская Н.В.², Серов С.А.¹, Иванов С.А.³, Хатилов С.А.^{1,4}

¹ООО «НПП «Арфлон», г. Москва, 1-ый Вешняковский проезд, д. 2

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

³Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы, 1с3

⁴Вятский государственный университет, г. Киров, ул. Московская, д. 36

E-mail: ruslan.khatipov@gmail.com

Ключевым фактором, определяющим механические свойства ПТФЭ, является возможность сдвиговой деформации ламелей поперек направления их вытяжки. Размер кристаллического домена при таком механизме деформации резко уменьшается. Легкость сдвиговой деформации ламелей определяет сверхпластичность ПТФЭ, самосмазывающие свойства в трибосопряжениях, сохранение пластичности в области криогенных температур и др. Воздействие излучений высокой энергии оказывает существенное влияние на механические свойства ПТФЭ как в сторону улучшения, так и ухудшения. В связи с этим представляло интерес связать эти изменения с параметрами кристаллической структуры.

В настоящей работе исследована зависимость размера кристаллитов от условий облучения с использованием широкоугольной рентгеновской дифракции. Исследовали ПТФЭ суспензионной полимеризации ($M_n \sim 5 \times 10^6$). Облучение проводили в инертной среде гамма-квантами ^{60}Co (1.25 МэВ). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D-8 в режиме поточечного сканирования в интервале $0 - 100^\circ$ с шагом 0.01° (в шкале 2θ) и временем накопления 60–90 с в каждой точке. Определяли средний размер блоков когерентного рассеяния $\langle L \rangle$ и распределение кристаллитов по размерам $G(L)$ из анализа формы рефлекса (100) при $2\theta = 18^\circ$ для Cu K α . Морфологию образцов исследовали методом РЭМ с использованием электронного микроскопа высокого разрешения JSM 7500F фирмы JEOL.

Получены функции распределения $G(L)$ и значения $\langle L \rangle$ в зависимости от величины поглощенной дозы в интервале 5–2000 кГр для трех серий образцов: а) облученных при комнатной температуре, б) облученных выше температуры плавления, в) предварительно облученных выше температуры плавления и затем повторно облученных при комнатной температуре.

Вид функции $G(L)$ и значения $\langle L \rangle$ существенно зависят от величины поглощенной дозы, температуры облучения и исходной надмолекулярной структуры (НМС). Увеличение дозы приводит как к увеличению, так и уменьшению значений $\langle L \rangle$, а также уширению и сужению $G(L)$. Анализ полученных данных позволяет установить корреляцию радиационно-индуцированных изменений НМС и размера кристаллитов с изменениями механических свойств.

УДК 542.64; 678; 621.382

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ ДЛЯ DLP 3D ПЕЧАТИ

Холхоев Б.Ч.¹, Коркунова О.С.¹, Бардакова К.Н.², Минаев Н.В.²,
Бурдуковский В.Ф.¹, Тимашев П.С.^{2,3,4}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

² Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Троицк, Москва, ул. Пионерская, 2

³ Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
Москва, ул. Трубецкая, 8-2

⁴ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail: holh_bat@mail.ru

Полибензимидазолы (ПБИ) представляют собой важный класс термостойких полимеров, которые находят применение в авиационно-космической технике, машиностроении, ядерной энергетике, микроэлектронике и др. Однако большинство ПБИ наряду с хорошими механическими характеристиками и высокой термостойкостью имеют также высокие температуры плавления/размягчения ($>350^{\circ}\text{C}$), что приводит к существенным энергозатратам при формировании изделий традиционными методами. В последние годы методы 3D принтинга занимают все новые ниши, поскольку позволяют существенно снижать технологические затраты и повышать скорость и точность воспроизведения компьютерных моделей объектов. При этом одной из наиболее привлекательных аддитивных технологий с использованием полимеров является DLP 3D печать, отличающаяся высочайшей точностью печати и невысокой температурой процесса.

Целью настоящей работы являлась разработка новых фотополимерных композиций (ФПК) на основе функционализированного поли(2,2'-*n*-оксидифенилен)-5,5'-дибензимидазола (ОПБИ) и исследование возможности их использования для создания трехмерных структур методом DLP 3D печать.

На первом этапе осуществлен синтез аллил-функционализированных ОПБИ, способных образовывать сшитые трехмерные структуры в результате УФ-инициируемой тиол-еновой полимеризации. В качестве тиольной компоненты ФПК использовались коммерчески доступный тетра-3-меркаптопропионат пентаэритрита, а также 4,4'-димеркаптодифениловый эфир и бис-(2-меркаптометил)бензимидазолы. Наряду с еновым и тиольным компонентами с состав ФПК входили также фотоинициатор Irgacure 819, 4-нитрофенол, выполняющий роль УФ-абсорбера, и растворитель – N-метил-2-пирролидон. Установлено, что полученные ФПК отверждаются с высокой скоростью при действии УФ-излучения, при этом достигается высокая степень конверсии тиольных групп. Благодаря этому удалось сформировать трехмерные термостойкие объекты с высокой механической прочностью методом DLP 3D печати.

УДК 539.199

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ

Хуснутдинова Н.Р.¹, Маркелов Д.А.²

^{1,2} Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9
E-mail: nai.khus@yandex.ru

Исследование диффузионных свойств дендримеров в растворах или в расплаве методами молекулярной динамики сталкивается с различными проблемами, которые могут быть обусловлены как артефактами моделирования, так и довольно протяженным во времени субдиффузионным режимом. Проводимые исследования диффузии направлены на изучения этих проблем. Для этого использовался полибутиловый карбосилановый дендример различных генераций (G2-G6) в растворе хлороформа.

Для того чтобы начальная конфигурация системы не влияла на результаты, проводится процедура перемешивания. Необходимым условием хорошего перемешивания является смещение макромолекулы на $2R_g$, для чего было проведено начальное моделирование раствора с дендримером, что позволило среднеквадратичному смещению (MSD) значительно превзойти значение $(2R_g)^2$. Полученные конечные конфигурации были использованы для дальнейшего моделирования равновесной траекторий в течение 0.1-2 мкс в зависимости от генерации.

Для установки факта выхода на диффузионный режим использовался следующий критерий: тангенс угла наклона функции $MSD(t')$ от времени смещения t' в двойной логарифмической шкале, должен быть равен 1, так как в случае этого режима $MSD \sim (t')^a$, где $a \approx 1$.

По результатам моделирования дендримеров различных генераций, можно утверждать, что для исследования диффузионных свойств дендримеров в растворе необходимо использовать промежуток не более 5% от всей траектории, удостоверившись, что наклон функции $MSD(t)$ в двойной логарифмической шкале близок к 1. Также было проверено условие, что размеры ячейки не должны влиять на диффузию макромолекулы. Для проверки этого условия были промоделированы ячейки с разным количеством растворителя. При этом размеры моделирования варьировались от $4 R_g$ до $15 R_g$. Были установлены минимальные размеры ячейки, которые необходимы для корректного вычисления коэффициента диффузии.

Благодарность

Моделирование проводилось в вычислительно ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00087).

УДК 678

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА СМЕШЕНИЯ ИНГРЕДИЕНТОВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

E-mail: tsiganovamarina@mail.ru

Шинная и резино-техническая промышленности связаны с различными отраслями производства, они должны обеспечивать полную комплектацию шинами, начиная от велосипедов, легковых и грузовых автомобилей, самолетов, сельскохозяйственной машин, а также в полном объеме предоставлять продукцию военной технике. Наполнители занимают первое место среди ингредиентов резиновой смеси как по объему их применения, так и по важности. Технический углерод (ТУ), как и прежде, является самым распространенным наполнителем шинных резин во всем мире. Возникновение концепции «зеленой шины», т.е. шины, не оказывающей вредного воздействия на окружающую среду, послужило изменению ситуации. Для этих целей усиливающим наполнителем служат современные марки осажденных кремнекислотных наполнителей (ОКН – белая сажа) с добавками ТУ, при условии равномерного распределения в эластомерной матрице эффективность их действия на резины увеличивается. Белую сажу вводят вместе с ТУ в протекторные резины шин, работающих в тяжелых условиях. Введение небольших количеств ОКН увеличивает общую износостойкость протектора и сопротивление элементов его рисунка скалыванию [1]. В качестве добавки, обеспечивающей гидрофобизацию гидрофильных частиц ОКН в гидрофобной матрице каучука и их диспергирование нами предлагается применить природные соединения. Эти добавки имеют дифильное строение молекул и обладают поверхностно-активными свойствами. В состав добавок входят полярные функциональные группы: аминные, гидроксильные, карбоксильные, которые обеспечивают их хорошую совместимость с органическими полимерами и неорганическими наполнителями; смачивая частички наполнителя они улучшают их контакт с каучуком. Эти соединения являются яркими природным поверхностно-активными веществами (ПАВ). Лучшее промотирующее действие ПАВ проявилось в каучуках в равномерном распределении ингредиентов резиновой смеси, что способствует повышению физико-механических показателей вулканизатов. Кроме того, в опытной резине по сравнению с контрольной снижаются показатели гистерезиса ($tg\Delta$), связанные с уровнем механических потерь в протекторе шин при качении. Одновременно, используемый ПАВ позволяет исключить из рецептуры протекторных резиновых смесей токсичное ароматическое масло ПН-6.

Ссылки

[1]. Карпова А.Н. Разработка нетрадиционных промоторов взаимодействия белой сажи и каучука: дис. ... кандидата хим. Наук – Москва, 2005. – 200 с..

УДК 54.03+544.4.032.7+547.828.1

ПОЛУЧЕНИЕ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНО-КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Черкасов С.А.^{1,2}, Еделева М.В.¹, Беккер К.С.¹, Багрянская Е.Г.¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Российская Федерация, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, 630090

² Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет, Российская Федерация, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: cherkasov-s_95@mail.ru

Самозаживляющиеся полимеры – класс материалов, способных восстанавливать свою целостность и морфологические качества после повреждения, путем образования новых или реорганизации разорванных химических связей. Существует несколько механизмов самозаживления, а именно: образование ковалентных, водородных, донорно-акцепторных связей и стэкинг-взаимодействие[1]. В подавляющем большинстве работ по синтезу самозаживляющихся полимеров описывается получение материала, способного к самовосстановлению только по одному из вышеперечисленных механизмов. Однако в данной работе представлен способ получения сополимера, в котором два мономера обуславливают самозаживление по различным механизмам, а именно – сшивание цепей посредством комплексообразования с металлами, и образование новых ковалентных связей между цепями по реакции [2+2]-циклоприсоединения под действием ультрафиолетового излучения. За реализацию первого механизма отвечают мономерные звенья 4-винил-пиридина, атомы азота которого активно вступают в координационные взаимодействия с рядом металлов; за реализацию второго – мономерные звенья на основе 7-гидрокси-кумарина, который, как известно, димеризуется по реакции Дильса-Альдера, а именно [2+2]-циклоприсоединения, под действием УФ-излучения[2]. Для получения такого сополимера выбран метод радикально-контролируемой полимеризации, поскольку он позволяет получать узкодисперсные по молекулярно-массовому распределению полимеры, заданного строения и состава.

Таким образом, целью данной работы является синтез сополимера, проявляющего свойства самозаживления по двум различным механизмам, методом радикально-контролируемой полимеризации. Мономер на основе 7-гидрокси-кумарина синтезирован и охарактеризован впервые. Анализ полученных соединений выполнен методами гель-проникающей хроматографии и спектроскопии ЯМР.

Ссылки

- [1] Yang, Y., Urban, M. W. Self-healing polymeric materials // Chem. Soc. Rev. – 2013. Vol. 42, № 17. – P. 7446-7467.
- [2] Ling, J., Rong, M. Z., Zhang, M. Q. Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives // Polymer. – 2012. Vol. 53, № 13. – P. 2691-2698.

УДК 541.14

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА С МОДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ГИДРОФИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Черняев Д.А.¹, Карпов С.В.¹, Джалмуханова А.С.¹, Лодыгина В.П.¹, Комратова В.В.¹,
Бадамшина Э.Р.¹

¹ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1*
E-mail: chernyayevda@icp.ac.ru

Вододисперсионные полиуретаны (ВДПУ) – одни из перспективных экологических материалов на сегодняшний день. Полиуретаны являются гидрофобными полимерами, в связи с этим синтез ВДПУ проводят путем введения в реакционную массу диолов, содержащих карбоксильные группы, которые в результате нейтрализации щелочами или третичными аминами образуют катионные центры, обеспечивающие стабильность водных дисперсий полиуретанов. Наиболее распространенный гидрофилирующий агент – 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовая кислота (ДМПА). Не вызывает сомнений, что карбоксильная группа ДМПА, способная реагировать с изоцианатной группой с образованием побочных продуктов, как и ее органическая соль, существенным образом повлияют на кинетику реакции уретанообразования. Исследование влияния карбоксильных групп на реакцию уретанообразования является важной задачей как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения технологии синтеза ВДПУ. В настоящей работе изучено влияние карбоксильных групп на кинетику взаимодействия широко используемого для синтеза ВДПУ изофторондиизоцианата (ИФДИ) с моделирующими ДМПА спиртами (2-метилпропан-1,3-диол (ДМЭ) и н-пропанол).

Кинетику реакций уретанообразования ИФДИ изучали в среде ацетона при стехиометрических соотношениях реагентов $[NCO] = [OH] = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ как в присутствии катализатора ДБДЛО (дибутилдилаурат олова) различной концентрации, так и в его отсутствие. Экспериментально показано влияние наличия карбоксильной группы на кинетику каталитических реакций уретанообразования ИФДИ. Определены константы скорости этих реакций и селективность различных изоцианатных групп ИФДИ в исследуемых реакциях. Установлено, что введение в реакционную массу N,N,N-триэтиламина в качестве нейтрализующего соединения карбоксильной группы существенно влияет на константы скорости исследуемых реакций, а именно, ТЭА в солевой форме является более эффективным катализатором, нежели в свободной форме.

Полученные результаты будут использованы для синтеза ВДПУ с заданным комплексом свойств.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с государственным заданием № 0089-2019-0008.

УДК 541.64:544.54

ВЛИЯНИЕ ГАММА - ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СМАЧИВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Шаймухаметова И.Ф.¹, Богданова С.А.¹, Аллаяров С.Р.², Голодков О.Н.²

¹ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68

²Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1

E-mail: ilgiza-92@mail.ru

Выполнено систематическое исследование влияния гамма-облучения на комплекс поверхностных и объемных свойств полимерных материалов. В качестве объектов исследования использовались полимеры с различной свободной поверхностной энергией (СПЭ) – политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилен высокого давления (ПЭВД), сополимер этилена с винилацетатом (СЭВИЛЕН), линейный чередующийся тройной сополимер этилена, пропилена и монооксида углерода (Carilon). Облучение полимеров γ -лучами ^{60}Co проводилось при 300 К с мощностью дозы, равной 4 Гр/сек. СПЭ и ее компоненты для исходных и облученных полимеров определялись на основании измерения краевых углов смачивания исследуемых поверхностей полимеров тестовыми жидкостями.

Установлено, что γ - облучение приводит к изменению практически всех поверхностных энергетических характеристик. Показано, что с возрастанием дозы облучения увеличиваются полярность поверхности и параметр кислотности, что свидетельствует о появлении функциональных протонодонорных групп в поверхностном слое в результате радиационного окисления, что подтверждается спектрами МНПВО. В области высокой интенсивности облучения отмечено уменьшение дисперсионной составляющей СПЭ, что, очевидно, связано с разрыхлением и аморфизацией поверхностного слоя. Сравнительный анализ показывает, что наибольшему воздействию подвержены Carilon, ПЭВД и некоторые пленки ПТФЭ. Сравнительный анализ пленок ПТФЭ, облученных в кислороде воздуха и в вакууме показал, что облучение в вакууме в меньшей степени влияет на энергетические характеристики поверхностного слоя.

Показано, что функционализация поверхности полимеров в результате облучения приводит к возрастанию смачивания ПТФЭ и ПЭВД водными растворами анионного ПАВ – додецилсульфата натрия. Она более выражена для ПЭВД. Установлено, что работа адгезии растворов ПАВ к поверхности полимеров, рассчитанная по уравнению Юнга-Дюпре, значительно выше к поверхности ПЭВД, чем к поверхности ПТФЭ, а облучение приводит к усилению адгезионного взаимодействия.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта
№ 19-33-50041\19 и с использованием УНУ «Гамматок -100» ИПХФ РАН.

УДК 05.1., 05.3., 06.5., 15.2.

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ТРОЙНОЙ ФОРМЫ ПОЛИУРЕТАНА АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Шалыгина Т.А.^{1,2}, Воронина С.Ю.^{1,2}, Власов А.Ю.², Пасечник К.А.^{1,2}, Обверткин И.В.^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук». РФ, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50

²Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва. РФ, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

* E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Реактопластичные полиуретаны являются перспективными материалами, обладающими эффектом памяти формы (ЭПФ) [1]. Например, такие полимерные материалы могут быть использованы для создания элементов трансформируемых конструкций космического назначения, решая проблему упаковки и доставки крупногабаритных систем на околоземную орбиту. Однако, преобладание гибкой полиэфирной молекулярной фазы накладывает некоторые ограничения на возникновение эффекта памяти тройной формы (ЭПТФ), заключающегося в «запоминании» дополнительной временной формы. Это связано с тем, что именно жесткая молекулярная фаза с более высоким значением теплового перехода в высокоэластическое состояние, отвечает за реализацию и фиксацию промежуточной формы [2]. В представленной работе проведено исследование влияния армирования полиуретановой матрицы углеродным волокном с эпоксидным аппретом на появление ЭПТФ. В отличие от неармированного полиуретана полученные образцы композита обладали ЭПТФ с высокими показателями коэффициентов фиксации (R_f) и восстановления (R_r) как промежуточной, так и исходной форм, составляющими более 98 %. Появление ЭПТФ у композита могло быть вызвано изменением соотношения гибкой и жесткой молекулярных фаз полиуретановой матрицы, в сторону последней, вследствие протекания механизма диффузионной адгезии с эпоксидным аппретом углеродных волокон. Такое изменение подтверждается результатами дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией теплового потока (ТМДСК). Уменьшение подвижности гибких полиэфирных сегментов могло произойти в результате чисто физического ограничения молекулярными сегментами эпоксидного аппрета. Более того, на кривой ТМДСК образца композита с предварительно удаленным эпоксидным аппретом с поверхности углеродных волокон значения температуры релаксационных переходов гибкой и жесткой молекулярных фаз совпадают со этими значениями, полученными для образца неармированного полиуретана.

Полученные результаты помогут разработать концепцию получения полиуретанового композиционного материала, обладающего заданными параметрами ЭПТФ.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90166

Ссылки

- [1] Шалыгина Т.А. Термомеханический анализ эффекта памяти формы полиуретанового композита, используемого для создания развертываемых конструкций космического назначения/ Т.А. Шалыгина С.Ю. Воронина, А.Ю Власов., Пасечник К.А. // Письма в ЖТФ. – 2019. № 45, вып. 9. – С. 32-35.
- [2] Lu H., Thermodynamic model for tunable multi-shape memory effect and cooperative relaxation in amorphous polymers / H. Lu, X. Wang, K. Yu, Q. Yong Qing Fu Yo., J. A Leng// Smart Mater. Struct.. – 2019. №28. – P. 025031.

УДК 544.25

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ МОДУЛЯЦИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОБЕНЗОЛЬНЫМ ДЕНДРИМЕРОМ

Швецов С.А.^{1,2}, Астахов А.М.¹, Рудяк В.Ю.¹, Емельяненко А.В.¹, Бойко Н.И.¹, Иванов В.А.¹

¹ *Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы*

² *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 53*

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

Ранее было показано, что азобензольные дендримеры и гребнеобразные полимеры, внедренные в жидкокристаллическую матрицу, способны спонтанно адсорбироваться на поверхность, формируя фотоактивный слой, позволяющий модулировать граничные условия при облучении светом [1,2].

В данной работе изучена последовательность ориентационных переходов в каплях нематического жидкого кристалла (НЖК), легированного карбосилановым дендримером пятой генерации с терминальными азобензольными фрагментами, на поверхности глицерина. Показано, что воздействие ультрафиолета, обеспечивающего эффективную конверсию азобензольных изомеров в метастабильную цис-форму, приводит к двум ориентационным переходам. Сначала планарная ориентация НЖК на границе с глицерином изменяется на гомеотропную, далее – снова на планарную.

Для установления механизма последовательных переключений ориентации было проведено численное моделирование поведения молекул дендримера на поверхности раздела НЖК-жидкость методом диссипативной динамики частиц. Показано, что изменение количества азобензольных изомеров дендримера в цис-форме напрямую влияет на ориентацию директора НЖК на границе раздела. Таким образом, численная модель находится в хорошем согласии с экспериментом и показывает, что модуляция граничных условий обусловлена изменением пространственной ориентации азобензольных фрагментов дендримера при их фотоизомеризации.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 19-53-52011 и 19-03-00337) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Eremin A. et al. Azodendrimers as a photoactive interface for liquid crystals // Liq. Cryst. 2018. Vol. 45, № 13–15. P. 2121–2131.

[2] Shvetsov S.A. et al. Photo-orientation at the interface between thermotropic nematic liquid crystal and water caused by azobenzene polymer additives with different polymerization degrees // Polym. Sci. Ser. C. 2018. Vol. 60, № 1. P. 72–77.

УДК 547-32:544.77

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Шершнева В.А.^{1,2}, Кудрявцев П.Н.¹, Волкова Н.Н.¹, Кнерельман Е.И.¹, Давыдова Г.И.¹,
Джардималиева Г.И.^{1,3}

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т академика Семенова, 1

² Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана,
Москва, 2-я Бауманская ул., д.5, стр.1

³ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Москва, Волоколамское шоссе, 4

E-mail: femtomas@mail.ru

Двухосновные карбоксилаты переходных металлов представляют собой обширный класс химических соединений, среди них, например, координационные полимеры привлекают в последнее время всё большее внимание [1]. Кроме того, соединения ненасыщенных карбоновых кислот можно рассматривать и как прекурсоры металлосодержащих нанокompозитных материалов [2].

Используя метод контролируемого термоллиза, мы получили и охарактеризовали металлосодержащие нанокompозиты на основе ацетилендикарбоновой, итаконовой кислот и d-элементов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Zn(II)). Полученные образцы представляют собой металлосодержащие наночастицы в пиролизованной полимерной матрице. Исходные карбоксилаты и соответствующие нанокompозиты исследовали с помощью ИК и КР спектроскопии, ЯМР, методов термохимии, магнитохимии, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Выявлены зависимости состава и морфологии нанокompозита от состава и морфологии прекурсора.

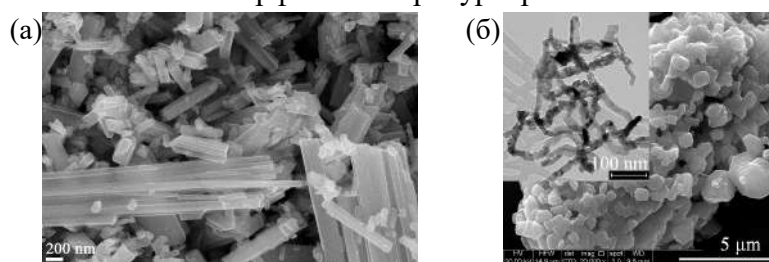


Рисунок 1. Микрофотографии продуктов термоллиза комплекса кобальта (II) на основе итаконовой кислоты (а), комплекса цинка (II) на основе ацетилендикарбоновой кислоты (б).

Благодарность

Работа выполнена по теме государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9, с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Ссылки

[1] James S.L. Metal-organic frameworks / Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 276–288.

[2] Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways / Springer, New York, 2014.

УДК 620.3

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ Cu/ЛПЭНП/ОММТ

Шершнева И.Н.¹, Кубинская Д.Я.², Кыдралиева К.А.³, Джардималиева Г.И.^{1,3}

¹ *Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы, д. 1*

³ *Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),*

г. Москва, Волоколамское ш., д. 4

E-mail: sheri@icp.ac.ru

Для получения металлополимерных нанокomпозиционных материалов развиты различные подходы, среди которых широкое распространение получили методы диспергирования металлосодержащих наночастиц или их формирования непосредственно в полимерной матрице, а также синтез нанокomпозитов, заключающийся в одновременном образовании высокодисперсной частицы и стабилизирующей полимерной матрицы. Ранее нами было показано, что введение металлосодержащих наночастиц в термопластичные матрицы оказывает влияние на их структуру, физико-механические и трибологические характеристики, диэлектрические свойства [1,2]. В настоящей работе нанокomпозиты Cu/ЛПЭНП/органомодифицированный монтморрилонит (ОММТ) получали с использованием микрокомпаундера - экструдера НААКЕ Minilab типа Rheomex CTW5 с синхронным вращением двух конических шнеков и литьевой машины НААКЕ Minilab). Состав и структура полученных нанокomпозитов изучены методами элементного анализа, РФА и электронной микроскопией. При содержании наночастиц Cu до 3 масс.% и ОММТ 1 масс.% наблюдается заметное улучшение упруго-прочностных характеристик полимерной матрицы.

Благодарность

Работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Ссылки

[1] Uflyand, I.E. Testing the mechanical and tribological properties of new metal-polymer nanocomposite materials based on linear low-density polyethylene and Al₆₅Cu₂₂Fe₁₃ quasicrystals / I.E.Uflyand, E.G.Drogan, V.E.Burlakova, Kydralieva K.A., I.N.Shershneva, G.I. Dzhardimalieva // Polymer Testing. – 2019. – Vol. 74. – P. 178–186.

[2] Новиков, Г.Ф. Влияние наночастиц магнетита на диэлектрические свойства нанокomпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности/ Г.Ф.Новиков, Е.В.Рабенок, К.А. Кыдралиева, Г.И. Джардималиева // Журнал физической химии. – 2019. –Т. 93, №12.-С. 1824–1829.

УДК 541.64:539.199

ИЗУЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ОГРУБЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В ПАКЕТЕ ОСТА

Шестаков А.С., Сидоренко О.Е., Хаустович А.Д.

Воронежский государственный университет

E-mail: oleg1962@yandex.ru

Полимерные расплавы и растворы, с концентрацией полимера существенно выше точки кроссовера, представляют собой жидкости с зацеплениями. Такие жидкости имеют высокую вязкость, долго сохраняют память о предыстории потока и проявляют свойство вязкоупругости. Для объяснения необычных свойств полимерных жидкостей была предложена теория репаций [1]. Один из существенных параметров теории - время релаксации τ_R , характеризует расплав, для которого теория репаций предсказывает скейлинговый закон вида $\tau_R \sim \tau_0 N^\varepsilon$; здесь τ_0 -размерный множитель, N - степень полимеризации, ε - критический индекс. При изучении крупномасштабных свойств полимерных систем, к которым относятся релаксационные свойства, широко используются методы молекулярной динамики для огрубленных моделей полимерных цепей. В таких моделях минимальными структурными элементами системы служат не атомы химических элементов образующих мономерное звено полимера и не мономерное звено, а «бусина», которая может включать несколько сегментов Куна [2]. Одним из вариантов метода огрубленной молекулярной динамики является метод Кремера – Греста. В этой работе мы, используя модель полимерной цепи «бусины на пружинах» и метод Кремера – Греста, изучали зависимость максимального времени релаксации τ_R от степени полимеризации N . В ячейке моделирования размещали 50 молекул линейного, и 25 звездчатого строения. Степень полимеризации линейного полимера менялась в пределах от 25 до 200 бусин. Лучи полимера звездчатого строения всегда имели одинаковую длину, которая варьировалась в пределах от 5 до 50 бусин. Усреднение проводилось по 15 - 20 молекулярно динамическим траекториям. Расчеты были выполнены в модуле COGNAC пакета ОСТА [3]. Было показано, что значения ε монотонно уменьшаются с увеличением числа лучей. Это определяется тем, что с увеличением числа лучей увеличивается концентрация сегментов в клубке и увеличиваются силы отталкивания между клубками при перекрывании.

Благодарность

При проведении вычислений были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

Ссылки

- [1] Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. / П. Де Женн - М.: Мир, 1982. – 368 с.
- [2] Kawakatsu T. Statistical Physics of Polymers / T. Kawakatsu. – Berlin, Heidelberg: Springer – Verlag, 2004. – 151 p.
- [3] www.octa.jp

УДК 544.23.022.51.

СПЕКТРЫ И МЕХАНИЗМЫ ДИССИПАТИВНЫХ ПОТЕРЬ В КАНИФОЛИ

Шоршина А.С., Ломовская Н.Ю.

Лаборатория «Структурообразование в дисперсных системах» ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

E-mail: anuta3991@mail.ru

В настоящее время физико-химические и физико-механические характеристики канифоли в зависимости от структуры и от температуры в режиме динамических внешних воздействий изучены недостаточно.

Целью данной работы является исследование локальных областей неупругости, установление температурных областей диссипативных процессов для каждой из обнаруженных областей локальной неупругости, расчет физико-химических характеристик и теоретический анализ возможных механизмов диссипативных потерь.

Для достижения данной цели были использованы образцы глицеринового эфира канифоли. Анализ проводился методом релаксационной спектроскопии в режиме свободно-затухающих колебаний. Были получены спектры внутреннего трения $\lambda=f(T, K)$ и температурные зависимости частоты свободных затухающих крутильных колебаний $\lambda=f(T, K)$.

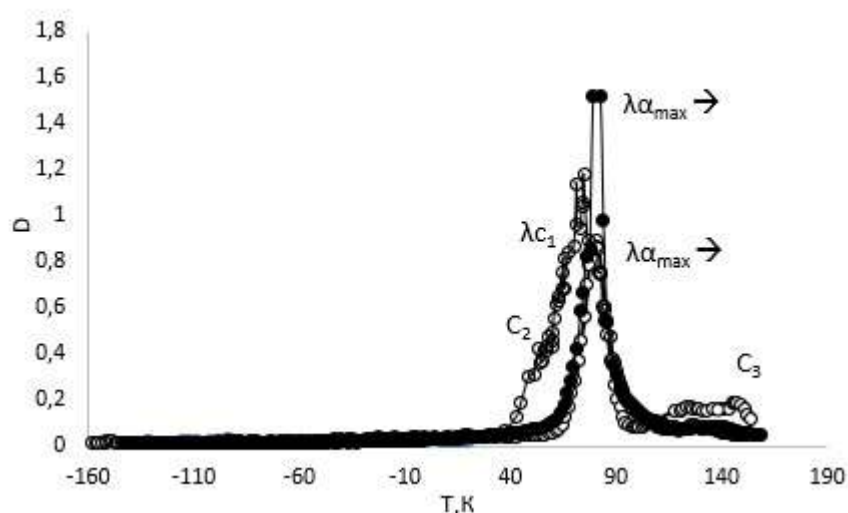


Рисунок 1. — Зависимость логарифмического декремента от температуры

Выводы: описанная реакция α -подсистемы и C_1 -подсистемы на внешнее одинаковое воздействие свидетельствует о наличии в структуре канифоли как минимум двух квазинезависимых структурно кинетических подсистем.

УДК 541.64

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛИК-РЕАКЦИИ ДЛЯ ДИЗАЙНА МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ

Ябланович А. Д.¹, Неумолотов Н. К.², Дериков Я. И.³, Черникова Е. В.^{2,3},
Кудрявцев Я. В.³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,
Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

³Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: chlorophyta98@gmail.com

Последние годы активно расширяются области применения гибридных наноструктур на основе неорганических наночастиц (НЧ) и полимеров, в том числе и сложных конструкций типа “планета – спутники”, в которых центральная НЧ, стабилизированная полимером, окружена связанными с ней НЧ меньшего размера, также стабилизированными полимером. Традиционно в качестве стабилизаторов в подобных системах используют полимеры с функциональными концевыми и боковыми группами. В нашей работе предлагается новая стратегия – формирование ансамблей гибридных частиц из предварительно полученных “заготовок” – НЧ, стабилизированных блок-сополимерами, в которых один из блоков содержит функциональные группы, способные к связыванию с НЧ, а второй блок – концевую группу, способную к клик-реакции с подходящей группой другого блок-сополимера, стабилизирующего другую НЧ той же или иной химической природы. Такой подход дает возможность заметно расширить возможности макромoleкулярного дизайна в создании гибридных наноструктурированных композитов.

Для реализации данного подхода мы использовали синтезированные нами НЧ золота и блок-сополимеры на основе стирола и 4-винилпиридина, полученные полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ). На примере стирола и ОПЦ-агентов с азидной и алкинильной функциональными группами были получены образцы полистирола (ПС) с узким ММР и заданной функциональностью концевых групп, разработаны методы модификации этих групп (термолизом, аминолизом и радикальным замещением) и проведен поиск условий для осуществления клик-реакций. На следующем этапе были синтезированы и охарактеризованы диблок-сополимеры ПС и поли-(4-винилпиридина) и изучена их адсорбция на наночастицы золота.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00900 А).

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

Ярышева Л.М.¹, Малахов С.Н.², Стрельцов Д.Р.², Ярышева А.Ю.¹, Волынский А.Л.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 40*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.*

E-mail: yarishev@gmail.com

Среди разнообразных подходов к созданию полимерных рельефов особое место занимают методы, основанные на механическом воздействии, вследствие простоты реализации и возможности получать разнообразные поверхностные структуры при изменении условий деформирования. Как правило, деформации растяжения подвергаются бислоевые системы, состоящие из гибкой полимерной подложки и жесткого нанометрового покрытия. Целью данной работы было исследование возможностей деформирования полимеров по механизму крейзинга для создания микро- и нанорельефов и модификации поверхностных свойств полимеров. В качестве объектов исследования использовались пленки аморфных (полиэтилентерефталат) и кристаллических (полиэтилен высокой плотности, полипропилен, политетрафторэтилен) полимеров, а также металлизированные пленки на основе полиэтилена и полипропилена с нанометровыми слоями (не более 30 нм) золота или алюминия на поверхности. Для реализации деформации по механизму крейзинга растяжение пленок осуществляли в присутствии физически активных жидкостей. Изменение условий деформирования, температуры и степени вытяжки, а также природы полимера и жидкой среды позволило реализовать два вида крейзинга (классический и делокализованный) полимеров и получить на поверхности пленок рельефы с различными параметрами. Деформация металлизированных полимерных пленок сопровождается фрагментацией покрытия, образованием волнообразного рельефа и одновременным развитием крейзов в виде прямолинейных каналов. Проведена оценка влияния микрорельефа на изменение контактных углов смачивания. Установлено, что деформация по механизму крейзинга является перспективным методом создания рельефов на поверхности полимерных пленок и изменения их смачиваемости. Реализация классического крейзинга позволяет формировать анизотропные полимерные рельефы, характеризующиеся анизотропией смачивания, степень которой определяется степенью растяжения полимера.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-03-00507 А.

Заочное участие

УДК 624:6

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И АБС-ПЛАСТИКОВ

Абдрахманова Л.А., Хузиахметова К.Р., Низамов Р.К., Хозин В.Г.

¹ Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия,
ул.Зеленая, д.1
E-mail: laa@kgasu.ru

Если проанализировать содержание патентов, касающихся смесей полимеров, то окажется, что более половины их посвящены повышению стойкости к удару и улучшению технологических свойств. Этот факт особенно актуален для смесей на основе поливинилхлорида (ПВХ), непластифицированные композиции на основе которого характеризуются хрупкостью и высокой вязкостью расплавов при переработке. Традиционно в качестве модификаторов ударной прочности и модификаторов перерабатываемости в композициях для производства изделий из жесткого ПВХ применяются хлорированный полиэтилен и акриловые модификаторы. Сополимеры акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС) считаются самыми высокоэффективными модификаторами ударной прочности для ПВХ [1]. В настоящее время такие композиции исследованы очень узко. Основная задача данной работы – оценка структуры формируемых полимерных смесевых композитов. В состав базовой композиции кроме суспензионного поливинилхлорида входят комплексный стабилизатор – двухосновный стеарат свинца, стабилизатор-смазка – стеарат кальция и акриловый модификатор ударной прочности FM-50. Последний в нашей работе заменен на порошкообразные марки АБС-20П и АБС-28П, выпускаемые в России Узловским ОАО «Пластик». Для приготовления экструдированных образцов использовался лабораторный двухшнековый экструдер LabTechScientificLTE 16-40 с плоскощелевой фильерой с размерами формирующего канала (толщина 2 мм и ширина 30 мм). Измерения микроструктуры проводились на автоэмиссионном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin Carl Zeiss. Съёмка морфологии поверхности проводилась при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Образцы ПВХ-профилей помещались в жидкий азот и осуществляли их продольный скол. Нанесение проводящего слоя проводилось методом катодного распыления сплавом Au/Pd в соотношении 80/20. Толщина нанесенного слоя составляет 15 нм. Полученные электронно-микроскопические снимки базовых и предлагаемых полимерных смесей отличаются характером микрогетерогенности, формируемой в процессе экструзии. Применение АБС-пластиков, в частности, АБС-20П, приводит к формированию структур с более четко выраженными границами фазового раздела с меньшим размером дисперсной фазы эластичного компонента.

Ссылки

[1] Барсамян Г. Модификаторы для жесткого ПВХ //Пластикс.-2017. №3(165). – С. 21-23.

УДК 691.175

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИЦИАНАТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

Никитин В.С.¹, Амирова Л.М.¹, Алчин Р.М.²,
Загидуллин А.А.³, Милюков В.А.³, Амиров Р.Р.²

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева - КАИ,
Казань, Толстого, 15

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им.А.М. Бутлерова, Казань, Кремлевская, 18

³ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Арбузова, 8

E-mail: amirovaliliyam@mail.ru

Эпоксидные полимеры обладают комплексом ценных свойств, однако имеют ряд недостатков, таких как горючесть, недостаточно высокие теплостойкость и модуль упругости. Одним из интересных направлений получения полимеров с высокими эксплуатационными характеристиками и пониженной горючестью являются композиции на основе фосфорсодержащих мономеров и циановых эфиров.

В работе исследованы неотвержденные и отвержденные системы, полученные из смесей цианового эфира на основе фенольной новолачной смолы (торговая марка Primaset PT-30 фирмы Lonza) и ряда синтезированных фосфорсодержащих эпоксидных мономеров: диглицидилметилфосфат (глицифат), диглицидилметилфосфонат (глицифон), триглицидилфосфат. Для сравнения использованы системы на основе цианового эфира и ряда эпоксидиановых (ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-10, ЭД-8) и эпоксिनволачных (D.E.R. 354, D.E.N. 431, D.E.N. 438, D.E.N. 439) олигомеров.

Отверждение смесевых композиций исследовали методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрического анализа в режимах изотермического и динамического нагрева. Показано влияние химической структуры эпоксидных соединений на процесс отверждения. Реологические характеристики определяли в режиме осцилляции. Температуру стеклования и густоту сетки отвержденных смесевых составов определяли методом динамического механического анализа. Проанализированы параметры сетчатой структуры полученных полимеров. Проведен сравнительный анализ горючести полученных полимеров.

Низковязкие составы на основе глицидиловых эфиров кислот фосфора и цианового эфира предложены в качестве связующих для RTM-процесса. Оптимизированы составы связующих, режимы пропитки и формования углепластиков. Проведены физико-механические и теплофизические испытания углепластиков с оптимальными составами и режимами отверждения. Показана возможность получения материалов с высокими свойствами: прочностью, жесткостью, температурой эксплуатации.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

УДК 691.175

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВ ЭПОКСИ-ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Андрианова К.А.¹, Зимин К.С.¹, Гайфутдинов А.М.², Амиров Р.Р.², Амирова Л.М.¹

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева - КАИ,
Казань, Толстого, 15

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им.А.М. Бутлерова, Казань, Кремлевская, 18
E-mail: tina_a@mail.ru

Интерес к фталонитрильным связующим в последнее время возрос в связи с поиском новых термостойких матриц для полимерных композиционных материалов, эксплуатирующихся при высоких температурах. Полимерные материалы на основе фталонитрилов обладают рядом привлекательных свойств, таких как высокая температура стеклования и высокая термическая стабильность, а также высокие механические свойства и высокая огнестойкость. Однако существенным недостатком остается высокая температура отверждения и узкий интервал перерабатываемости таких полимеров. Одним из решений проблемы может быть использование эпокси-фталонитрильных смесей. Полимеры на основе фталонитрил-эпоксидных композиций обладают более высокими теплофизическими свойствами и пониженной горючестью по сравнению с отвержденной эпоксидной смолой. С другой стороны введение эпоксидного олигомера в состав фталонитрильного связующего может улучшить его технологичность и перерабатываемость. Таким образом, использование смесевых составов дает возможность сочетать в получаемом материале полезные свойства исходных компонентов.

В данной работе исследовали смесевые композиции, полученные на основе фталонитрильного мономера PN-3М и ряда эпоксиноволачных олигомеров (УП-643, DEN-431, DEN-438, NPPN-631, NPPN-638). В качестве отвердителей использовали аминные отвердители (ДАДФС, ДЭТДА). Исследование отверждения смесевых композиций проводили методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрического анализа в режимах изотермического и динамического нагрева. Реологические характеристики определяли в режиме осцилляции. Температуру стеклования отвержденных смесевых составов определяли методом динамического механического анализа.

На основе разработанных композиций методом вакуумной инфузии получены углепластиковые образцы и определены их теплофизические и физико-механические характеристики. Используя реологические характеристики полученных композиций, методом РАМ-RTM проведено моделирование процесса пропитки теплозащитного экрана пилотируемого транспортного корабля, изготавливаемого из композиционных материалов с использованием эпокси-фталонитрильного связующего.

УДК 54.03

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛОС СДВИГА В ПОЛИМЕРАХ ПРИ «ХОЛОДНОЙ» ПРОКАТКЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Большакова А.В.¹, Сосновский И.В.², Баженов С.Л.², Ефимов А.В.¹

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 119991 Ленинские горы д.1 стр.3

² ИХФ, г. Москва, 119991 ул. Косыгина, д.4

E-mail: bolshakova@nanoscopy.ru

Данная работа посвящена микроскопическому исследованию структурных перестроек, сопровождающих «холодную» прокатку пленок полимеров. В качестве объектов исследования были выбраны: аморфный стеклообразный полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и кристаллический полимер полиамид-6 (ПА-6). Были изучены пленки ПЭТФ различных толщин (130-1000 мкм) и пленки ПА-6 толщиной 170 мкм. Все эксперименты были проведены при нормальных условиях. Образцы пленок полимеров подвергали прокатке на вальцах на различные степени удлинения. Полученные образцы полимеров тут же исследовали с помощью оптического микроскопа на просвет, а также с помощью сканирующего электронного (СЭМ) и сканирующего зондового микроскопов. С полученных образцов были сделаны срезы и хрупкие сколы в жидком азоте. Срезы и сколы полимерных пленок, были изучены с помощью оптического поляризационного микроскопа и СЭМ. На всех полученных образцах полимеров были обнаружены полосы сдвига (рис. 1).

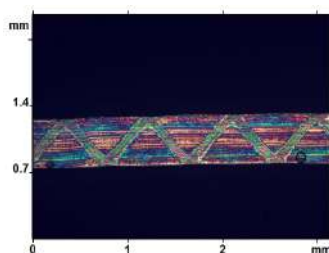


Рисунок 1. Микрофотография с поляризационного микроскопа полос сдвига в ПЭТФ.

В ходе обсуждения полученных результатов, была предложена следующая схема механизма пластической деформации в полимерах (рис. 2). При прокатке полимер деформируется по взаимно-перпендикулярным полосам сдвига, образующим зигзаг. После выхода полосы сдвига на поверхность пленки полоса, идущая к противоположной поверхности, зарождается в уже имеющейся полосе.

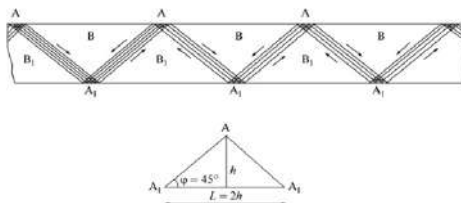


Рисунок 2. Схема механизма пластической деформации в пленках полимеров при прокатке.

УДК 541.64

СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ОПЦ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ИЗБЫТКА ЛИНЕЙНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЯДРООБРАЗУЮЩИМ МОНОМЕРАМ

Ваганов Е.В., Курочкин С.А.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1

E-mail: vaganov@icp.ac.ru

Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ или RAFT) дает широкие возможности для контролируемого синтеза различных полифункциональных полимеров заданного состава, строения и молекулярно-массового распределения. Основным отличием ОПЦ-процесса от обычной радикальной полимеризации является подавление квадратичной гибели макрорадикалов вследствие их обратимого взаимодействия со специальными веществами – ОПЦ-агентами [1]. Развитие данного метода позволяет синтезировать звездообразные полимеры методом «arm-first», при котором сначала образуются полимерные лучи с последующим объединением и формированием ядра [2].

Целью работы является исследование радикальной сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля и метилметакрилата (50:50 мас.%) в сильно разбавленном растворе толуола (92 мас.%) в присутствии линейных сополимеров н-бутилакрилата и стирола (10, 20 и 30 м.ч.), полученных методом ОПЦ радикальной полимеризации. Такие звездообразные полимеры, состоящие из ядра полимерного геля и эластомерных лучей, могут выступать в качестве перспективных модифицирующих добавок при получении ударопрочного полиметилметакрилата [3].

В работе изучены кинетические закономерности радикальной сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля и метилметакрилата в присутствии линейных эластомеров. Состав полимерных продуктов исследовали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Размеры макромолекулярных объектов в растворе толуола и метилметакрилата определяли методом динамического рассеяния света.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4) при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Наноструктуры» (№ госрегистрации АААА-А18-118111390034-6).

Ссылки

- [1] Черникова Е.В., Сивцов Е.В. // Высокомолекулярные соединения – 2017. – Т.59. – №2. – С. 93-123.
- [2] Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT polymerization – Sydney: Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008. – P. 343-358.
- [3] PMMA moulding compounds with improved impact resistance: Pat. US 7605193.

УДК 541.64:547.979.733

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИСТИРОЛА МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОМ ЦИНКА

Глазкова М.Е., Родина Ю.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», НИИ химии
макрогетероциклических соединений, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

E-mail: mega2010@mail.ru

С целью создания функциональных материалов медико-биологического назначения часто используют модификацию полимеров различными соединениями, в том числе, тетрапиррольными макрогетероциклическими соединениями [1].

Нами изучены спектральные особенности полистирольных полимерных пленок, модифицированных мезо-тетрафенилпорфирином цинка (ZnTPP). Установлено, что введение малых количеств модификатора в полистирольную матрицу приводит к образованию металлоизопорфирината. Это подтверждается характерными спектральными изменениями, которые наблюдаются в электронных спектрах поглощения модифицированных пленок. Аналогично изопорфиринам, образующимся в растворах [2]: происходит деформация полосы Соре в результате разрушения макроциклического сопряжения, исчезновение полос поглощения в видимой области спектра (547-550 нм), появление полос поглощения в БИК-области (818-819 нм, 920-924 нм). Очевидно, это вызвано взаимодействием остаточного количества инициатора в полимере, использованного в технологии синтеза полистирола, с ZnTPP.

Таким образом, введение мезо-тетрафенилпорфирината цинка может быть качественным индикатором на остаточное содержание инициаторов в полимеризационных пластиках, таких как пероксид бензоила.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

Ссылки

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

[2] Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Николаева О.И., Румянцева Ю.В., Койфман О.И. Взаимодействие цинкового комплекса мезо-тетрафенилпорфирина с органическими пероксидами в растворе // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 104-108.

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДЫ В НАНОКАНАЛАХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ КЛИНООБРАЗНЫМИ АМФИФИЛЬНЫМИ МЕЗОГЕНАМИ

Графская К.Н.^{1,2}, Анохин Д.В.^{1,2}, Ахкямова А.Ф.¹ и Иванов Д.А.^{1,2,3}

¹ ИПХФ РАН, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1, Московская обл., 142432

E-mail: kgrafskaya@icp.ac.ru

² МФТИ, г. Долгопрудный, Институтский пер. 9

³ МГУ им.М.В.Ломоносова, ФФХИ, Москва, Ленинские горы, 1

Среди амфифильных ЖК молекул особое внимание привлекают клинообразные производные сульфоновой кислоты, а также ее соли натрия, пиридина, и т.д. [1] Они могут образовывать термотропные мезофазы в твердом состоянии. [2, 3] При этом тип образующейся мезофазы зависит как от химического строения мезогенов, так и от условий приготовления образца. Для мезогенов с линейными боковыми цепями различной длины был разработан метод активации структурных преобразований в образце, а также был изучен процесс кристаллизации воды в геометрических ограничениях наноканалов.

Методами РСА и АСМ установлено, что сухие образцы характеризуются наличием колончатой фазы, тогда как в набухших тонких пленках происходит образование ламеллярной фазы и формирование двумерных водных каналов. Образцы, содержащие додецильные группы, демонстрируют стабильность каналов вплоть до -50 °С благодаря наличию в структуре физической сетки нанокристаллов алкильных цепей. [4] Жесткий каркас препятствует набуханию пленки при охлаждении, в результате чего зародыши кристаллизации льда в узких (5 Å) каналах не формируются. Полученные результаты позволяют понять процессы структурообразования в супрамолекулярных системах на различных иерархических уровнях и открывают пути получения самоорганизующихся тонких пленок заданной морфологии.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания 0074-2019-0014 (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

Ссылки

- [1] K. Binnemans, Ionic Liquid Crystals // Chem. Rev. – 2005. №105. – P. 4148–4204.
- [2] C. Tschierske, Molecular self-organization of amphotropic liquid crystals // Progr. Polym. Sci. – 1996. № 21. – P. 775-852.
- [3] J.W. Goodby, Liquid Crystal Phases Exhibited by Some Monosaccharides // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1984. №110. – P. 205-219.
- [4] K.N. Grafskaya, D.V. Anokhin, A.F. Akhkiyeva, D.A. Ivanov, Study of water freezing in nano-channels of supramolecular structure formed by wedge-shaped amphiphilic molecules // Key Engineering Materials – 2019. Vol. 816. – P. 139-145.

УДК 541.64:542.06:66.081.6

ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИОЛОВ

Давлетбаева И.М., Дулмаев С.Э., Клинов А.В., Фазлыев А.Р., Сазонов О.О.,
Малыгин А.В.

Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68
E-mail: davletbaeva09@mail.ru

На основе пространственно-затрудненных гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты (АЭБК), терминированных гидроксильными группами (рис.1) и полиизоцианатов получены тонкопленочные полиуретановые материалы [1], исследованные в данной работе в качестве селективного слоя первапорационных мембран. Получены экспериментальные данные по обезвоживанию этанола из водно-спиртовой смеси (содержание воды 15% масс.) с использованием процесса первапорации.

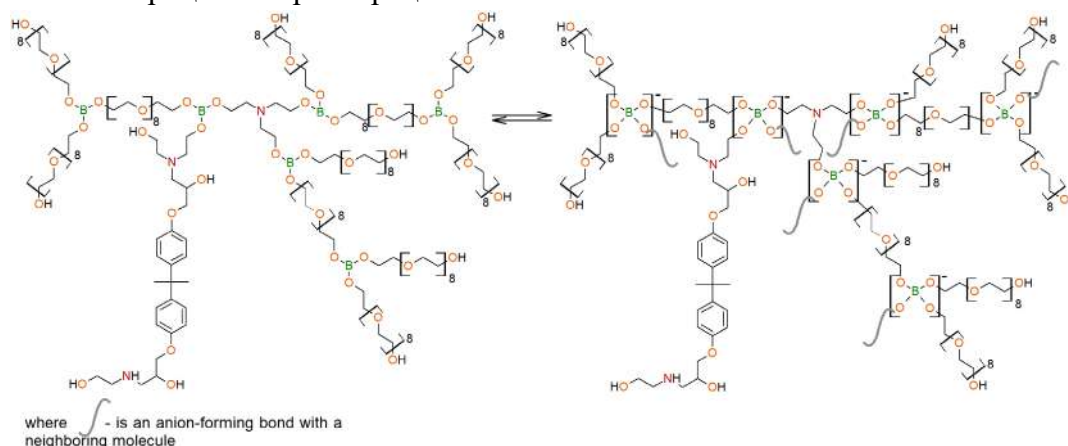


Рисунок 1. Схема образования межмолекулярных комплексов АЭБК.

Было показано, что мембраны, полученные из раствора, обладают однородной внутренней структурой и высокой механической стойкостью. Кроме того, использование растворителя позволило существенно увеличить селективность мембраны при незначительном снижении приведенного потока. Подобные мембраны показали в ходе экспериментов при разных температурах (40 °C / 60 °C) следующие результаты: поток (приведенный к толщине селективного слоя $\delta=10$ мкм) составил 0,15 / 0,41 [кг/м²ч]; коэффициент разделения 19,8 / 6,2.

Благодарность

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

Ссылки

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

УДК 541.64

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЛИЖНЕГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛОВ С АНТИСТОКСОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ

Демина П.А.^{1,2}, Архарова Н.А.², Ашарчук И.М.², Хайдуков К.В.², Каримов Д.Н.², Рочева В.В.², Нечаев А.В.^{3,2}, Григорьев Ю.В.², Генералова А.Н.^{1,2}, Хайдуков Е.В.^{1,2,4}

¹ ИБХ РАН Москва, ул. Миклухо-Макля, дом 16/10

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 59

³ РТУ МИРЭА, Москва, пр-т Вернадского, д. 78

⁴ Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, ул. Трубецкая, д. 8

E-mail: Polidemina1207@yandex.ru

Нанокристаллы с антистоксовой флуоресценцией (НАФ) вызывают огромный интерес в качестве наноплатформы для современной биотехнологии. НАФ представляют собой структуры ядро/оболочка на основе неорганической матрицы, допированной ионами редкоземельных элементов, например, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}@ \text{NaYF}_4$, способные преобразовывать свет ближней ИК-области в УФ-, видимое и ИК-излучение.

В работе была разработана уникальная технология проведения фотополимеризации под действием ИК-излучения при участии НАФ [1]. Благодаря наличию линий флуоресценции в ультрафиолетовой и синей области при возбуждении светом с длиной волны 975 нм была реализована активации фотоинициатора (Irgacure 369), что позволило проводить радикальную полимеризацию в объеме олигомера (олигокарбонат метакрилата). Исследование закономерностей протекания процесса фотополимеризации в первоначально гомогенной реакционной смеси показало перераспределение НАФ, связанное с появлением градиента плотности полимера, что приводило к формированию монослоев НАФ и сфер, «замороженных» в полимерной матрице.

Кроме того, была разработана стратегия создания полимерной оболочки в процессе полимеризации от поверхности НАФ (“grafting from”). Данный процесс был реализован при участии эндогенного водорастворимого фотоинициатора (рибофлавина), активируемого за счет резонансного переноса энергии от НАФ при их возбуждении ближним ИК-светом. Оболочку на поверхности наночастиц получали в процессе фотополимеризации глицидилметакрилата при участии сшивающего агента диакрилата поли (этиленгликоля) [2].

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 18-79-10198.

Ссылки

- [1] Rocheva V. V et al. High-resolution 3D photopolymerization assisted by upconversion nanoparticles for rapid prototyping applications. // Sci. Rep. England, 2018. Vol. 8, № 1. P. 3663.
- [2] Demina P. et al. Polymerization Assisted by Upconversion Nanoparticles Under NIR Light. P. 1–13.

УДК 678.6

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ЦИАНЭФИРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ОТ ИХ СОСТАВА

Шошева А.Л., Долгова Е.В.

*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»**ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ») 105005 Москва, ул. Радио, д. 17**E-mail: dolgova_ev@bk.ru*

Циановые эфиры находят применение в качестве термореактивных связующих прежде всего благодаря высокой тепло- и термостойкости и размеростабильности отвержденных полимерных матриц, а также присущей им низкой диэлектрической проницаемости. Однако, из-за низкой трещиностойкости и хрупкости полициануратов для создания связующих в их состав добавляют термопластичные модификаторы, что в свою очередь приводит к уменьшению температуры стеклования полимерных матриц. В связи с этим актуальной задачей является увеличение теплостойкости полициануратных смесей, содержащих в своем составе термопласт.

В данной работе изучались температурно-временные параметры реакции олигомеризации термореактивной композиции, состоящей из дицианового эфира бисфенола А, совмещенного с теплостойким термопластом - полиарилсульфоном. Начало интенсивной экзотермической реакции отверждения композиции, определенное методом ДСК, наблюдалось при 219 °С, тепловой эффект реакции равнялся 441 Дж/г. В результате нагрева композиции в течение 6 часов в температурном интервале от 100 до 220 °С степень отверждения полимерной матрицы составила 95 %, а температура стеклования равнялась 235 °С.

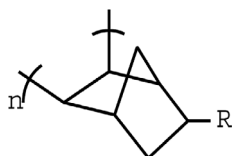
Исследовалось влияние на теплостойкость отвержденных полимерных матриц добавления в состав исходной композиции цианового эфира новолака, собственная теплостойкость полимеров которого превышает 300 °С. Выявлено, что присутствие в составе композиции до 20 мас. % цианового эфира новолака к увеличению теплостойкости не приводит. Так, температура стеклования всех полученных образцов равнялась 233 - 235 °С. При этом температура начала интенсивной реакции отверждения смесей от исходной величины отличалась незначительно и находилась в диапазоне от 211 до 222 °С, а степень отверждения смесей составила 93 – 96 %.

УДК 541.64:535.3:539.199

АДДИТИВНЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕНЫ: ПРОЯВЛЕНИЕ РОТАЦИОННОЙ ЗАТОРМОЖЕННОСТИ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ

Евлампијева Н.П.¹, Бермешев М.В.², Bermesheva E.V.², Пестрякова М.Е.¹¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9² Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Ленинский пр. 29
E-mail: n.yevlampieva@spbu.ru

Полинорборнены привлекают все больше внимания в последние годы в связи с появлением коммерчески доступных мономеров для их синтеза, новых типов катализаторов как для аддитивной, так и метатезисной полимеризации, и расширением сферы их применения. Эти полимеры термо- и хемостойкие, пленкообразующие, обладают уникальным показателем преломления, высокой температурой стеклования. Между тем в литературе нет однозначного представления о конформационных свойствах таких цепей. Особенностью строения полинорборненов, синтезируемых аддитивным методом (АПНБ), является сохранение структуры норборненового цикла (Рис.1), который становится боковым относительно основной карбоновой цепи. Предсказания исключительной жесткости цепи АПНБ по результатам моделирования экспериментально не подтвердились. Например, в [1] методом нейтронного рассеяния было показано, что АПНБ с достаточно длинными алкильными заместителями в норборненовом цикле, проявляют кинетическую гибкость: движение их молекул в растворе нельзя охарактеризовать только одной модой. В данной работе анализируется влияние структуры бокового заместителя на равновесную и кинетическую жесткость полимеров, мономерное звено которых представлено на Рис.1. Ранее молекулярные свойства некоторых из них были исследованы в связи повышенной газопроницаемостью их тонких пленок [2-4].



-R: =CH-CH₃, -CH=CH₂, -Si(CH₃)₃, -C₆H₅

Рис. 1. Мономерное звено АПНБ с одним заместителем.

Показано, что АПНБ следует относить к классу умеренно жестких (в равновесном смысле) полимеров. Экспериментально установленная зависимость свойств тонких пленок АПНБ от структуры заместителя -R в норборненом цикле объяснена тесной связью между равновесной и кинетической жесткостью цепи.

Ссылки

- [1] Monkenbusch M. et al.//Macromolecules. – 2006. – V. 30. – P. 9473-9479.
- [2] Yevlampieva N.P. et al.// Polymer Sci. Ser. C. – 2010. – V. 52. – P. 1318-1328.
- [3] Yevlampieva N.P. et al.// Polymer Science, Ser. A. 2017. – V 59. – N 4. –P. 473–482.
- [4] Yevlampieva N.P. et al.// Polymer Sci. Ser. A. – 2019. – V. 61. – N 2. – P. 134–141.

УДК 541.64 :539.3

ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ГРАФЕНОВЫХ НАНОПЛАСТИН

Ефимов А.В.¹, Баженов С.Л.², Гроховская Т.Е.¹, Палазник О.М.², Недорезова П.М.²

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина 4

E-mail: efimov@genebee.msu.ru

В последние годы значительный интерес исследователей вызывает создание полимерных композиционных материалов, содержащих наноразмерные неорганические наполнители. Относительно небольшие концентрации нанонаполнителя позволяют существенно улучшить теплофизические, электрофизические и другие характеристики термопластичных полимеров. Вместе с тем, наноразмерные наполнители часто инициируют хрупкое разрушение материала уже при небольших степенях наполнения, что является основным недостатком дисперсно-наполненных композитов.

Известно, что эффективным способом повышения пластичности полимерных материалов является их ориентация. В настоящей работе исследовано влияние малых степеней прокатки на механических свойств кристаллического изотактического полипропилена, наполненного графеновыми нанопластинами.

Графеновые нанопластины получали по методике, в основе которой лежит химическое окисление графита и его последующее восстановление. Синтез композиционных материалов проводили в массе пропилен в присутствии высокоэффективной гомогенной каталитической системы (на основе гомогенного металлоценового катализатора), по ранее описанной методике. Основное внимание в работе уделялось изучению влиянию прокатки на структуру и деформационно - прочностные характеристики исходной матрицы и композитов.

Ранее было показано, что исходный, не содержащий наполнителя ПП, деформируется с образованием шейки, разрыв такого образца происходит на третьем участке деформационной кривой, разрывные удлинения составляют сотни процентов. Вместе с тем, введение в ПП всего 0.2 масс. % графена инициирует хрупкое разрушение полимера. Композит разрушается на стадии формирования шейки при деформации 7 – 10 %, что примерно в 80 раз ниже, чем в ненаполненном ПП

Было установлено, что предварительная прокатка приводит к резкому увеличению удлинения при разрыве и прочности наполненного графеновыми пластинами ПП (степень наполнения 0.5 – 3.5 масс.%) . Прокатанные композиты (степень прокатки 1.2 – 2) деформируются с образованием шейки, которая распространяется на всю рабочую часть образца, и разрушение материала происходит на третьем участке деформационной кривой . Разрывные удлинения возрастают при этом от 10 % до 400 -600 % .

В работе изучен механизм разрушения нанокомпозитов ПП –графен. Показано, что прокатка подавляет рост ромбовидных трещин и крейзов, развитие которых в непрокатанном композите приводит к его разрушению при низких значениях деформации. Выявлены факторы способствующие повышению пластичности нанокомпозитов после прокатки.

УДК 532.135; 544.773.42

ПОРИСТЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ ХИТОЗАНА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Загоскин Ю.Д.¹, Кузнецов Н.М.¹, Бакиров А.В.^{1,2},
Вдовиченко А.Ю.^{1,2}, Истомина А.П.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

²ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Профсоюзная улица, д. 70

E-mail: zagos@inbox.ru

Электроореологические жидкости (ЭРЖ) – это композиционные материалы, состоящие из непроводящей жидкой матрицы и легко поляризуемого наполнителя, способные переходить из вязко-упругого состояния в упругое под действием электрического поля. На свойства ЭРЖ влияет множество факторов: напряженность электрического поля, природа наполнителя и среды, форма, размер, морфология, концентрация частиц, а также их пористость [1]. В работе предложен способ получения пористых микрочастиц хитозана (80 кДа, степень деацетилирования ~ 70 %) методом криолиофилизационной сушки. Морфологию частиц исследовали методом растровой электронной микроскопии (Рисунок 1). Средний размер частиц составляет 50 мкм, пористость выше 90 об.%. Полученные частицы использовали в качестве наполнителя для ЭРЖ на основе силиконового и оливкового масел. Суспензии проявляют электроореологическую активность при низкой концентрации частиц (менее 1 масс.%). Оливковое масло является природным веществом, поэтому ЭРЖ на его основе могут быть перспективны с позиций защиты окружающей среды и создания экологически безопасных материалов. Однако, ЭРЖ на основе оливкового масла демонстрируют снижение рабочего диапазона напряженности электрического поля с увеличением концентрации из-за электрического пробоя. Структурная организация наполнителя без и под действием электрического поля была визуализирована методом оптической микроскопии и изучена методом рассеяния рентгеновских лучей, диэлектрические характеристики образцов исследовали методом импедансной спектроскопии.

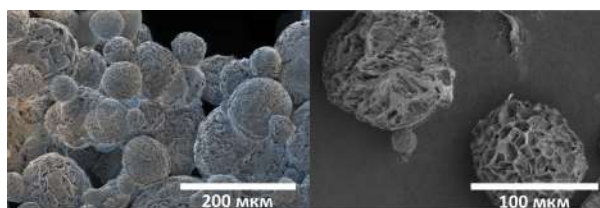


Рисунок 1. РЭМ фотографии пористых частиц хитозана.

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 19-33-70023 мол_а_мос.

Ссылки

[1] Kwon, S. Electric Field-Responsive Mesoporous Suspensions: A Review / S. Kwon, S. Piao, H. Choi // *Nanomaterials*. – 2015. Vol. 5, № 4. – P. 2249–2267.

УДК 691.175.746

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАУЧУКА НА СВОЙСТВА УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Камалиев И.Ф., Ткачева Е.Н., Трифонова О.М.

ПАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск, Соболевская 23

E-mail: MrKamaliyev@yandex.ru

Отличительной особенностью ударопрочного полистирола (УППС) являются высокие прочностные и ударные характеристики, которые достигаются введением в полистирольную матрицу эластомера. Как правило, в качестве эластомера, в основном, используются бутадиеновые каучуки, от характеристик которого, зависят свойства полистирола (ПС).

Промышленные синтетические бутадиеновые каучуки обычно характеризуются значениями вязкости по Муни, которая определяется как деформация образца от погружения в него вращающего ротора. В случае использования полибутадиенов для производства ударопрочного полистирола вводится дополнительный показатель - растворная вязкость каучука (вязкость 5 % раствора каучука в стироле). При этом для производителей полистиролов растворная вязкость является более важной, так как определяет вязкость реакционной массы и таким образом влияет на размер и распределение частиц каучука в матрице полистирола, которые, в свою очередь, обуславливают оптические и ударные характеристики УППС. Существенное влияние на свойства ПС оказывает и микроструктура каучука. Увеличение 1,4 - цис-звеньев в полибутадиене способствует повышению объема каучуковой фазы, что, в свою очередь, влияет на ударопрочность полистирола. Повышение содержания 1,2 – звеньев увеличивает эффективность прививки, однако, в условиях высоких температур способствует образованию сшитой структуры каучуковой фазы, что негативно сказывается на прочностных свойствах УППС.

В настоящее время к качеству УППС предъявляются повышенные требования. Данный материал должен обладать высокими прочностными и оптическими свойствами одновременно. Применение стандартного полибутадиена не позволяет достичь баланса указанных характеристик. В связи с этим, огромное внимание уделяется блоксополимерам бутадиена и стирола. Эти сополимеры характеризуются меньшей растворной вязкостью. Баланс оптических и ударных характеристик продукта достигается за счет «мелкого» диспергирования каучука в стирольной матрице. При этом, регулирование свойств УППС также может осуществляться за счет изменения содержания стирола в БС.

УДК 677.842.314: 677.494.674

МЕТОДИКА КРАШЕНИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО КРЕЙЗИНГА

Карандаева О.Н., Денькова Е.В., Шевченко А.В.

ФГУП «18 ЦНИИ» МО РФ, г. Москва, Свободный просп., д.4

E-mail: kartakon@mail.ru

Статья посвящена проведению исследований по созданию низкотемпературной методики крашения полиэфирных волокон методом крейзинга и расчёта их оптических свойств [1]. Приведены сведения о технологиях окрашивания полиэфирных волокон и нитей, показано, что известные способы имеют ограничения по выбору красящих веществ и люминофоров. Наиболее перспективным способом крашения полимерных волокон, который обеспечивает получение интенсивных и ярких тонов в широком цветовом охвате, является введение красителей в структуру волокна по механизму крейзинга.

Особенностью разработанной методики крашения полиэфирных нитей явилось то, что она создавалась при сопоставлении оптических свойств окрашенных полимерных нитей с образцами сравнения швейных нитей с применением методов аналитического инструментального контроля.

Для определения оптимальных технологических параметров и условий проведения процесса крашения полиэфирных волокон методом крейзинга использовалось математическое планирование многофакторного эксперимента [2].

С использованием уравнений регрессии получено семейство номограмм поверхностей отклика (их сечений) с фиксированными значениями варьируемых факторов (технологических параметров).

Показано, что технологический процесс крашения полиэфирных волокон и нитей из них, а также методика расчёта их оптических свойств обеспечивает получение материала с заданными направленно-формируемыми свойствами.

Разработанный технологический процесс крашения полиэфирных волокон и нитей из них обеспечивает получение материала с заданными направленно-формируемыми свойствами.

Предложена методика расчёта оптических свойств полиэфирных нитей. Получены уравнения регрессии на основе полинома 2-го порядка, описывающие зависимости изменения оптических свойств от технологических параметров процесса крашения полиэфирных нитей, подтверждена адекватность математических моделей.

Ссылки

[1] Крашение полиэфирных волокон с использованием метода крейзинга / А.П. Андропова, С.И. Попрыдухина, И.А. Егоров, Н.Б. Алёшичева // Химические волокна, - 2011. - №1. – С. 71-74.

[2] Пинчук С.И. Организация эксперимента при моделировании и оптимизации технических систем. Учебное пособие. – Днепропетровск: ООО Независимая издательская организация «Дива», 2008. – 248 с.

УДК 678

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОПОЛИЭФИРОВ ДЛЯ FDM 3D ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Киршанов К.А.¹, Гервальд А.Ю.¹, Томс Р.В.¹

¹ МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, пр-т Вернадского, д. 86

E-mail: kirill_kirshanov@mail.ru

В настоящее время новейшими методами переработки полимеров являются аддитивные технологии (3D печать). Они позволяют организовывать мелкосерийные производства готовых изделий различного назначения из полимерных композиций. Все способы 3D печати основаны на послойном нанесении полимерной композиции согласно спроектированной модели изделия.

Среди всех аддитивных технологий наибольший интерес вызывает способ послойного наплавления (FDM). Преимуществами этого способа являются низкие капитальные затраты, безопасность и простота технологии.

Необходимо отметить, что к полимерному материалу для FDM предъявляют ряд требований, среди которых: аморфность, низкая усадка, хорошая термостабильность, теплоёмкость и теплопроводность. Полимер должен обладать требуемыми физико-механическими свойствами, иметь оптическую прозрачность и твёрдость поверхности.

Обзор научной и патентной литературы показал, что наиболее перспективными полимерными материалами FDM печати являются различные сополиэфиры.

Показано, что подходящими характеристиками обладают полиэтилентерефталат-гликоли: сополиэфиры, в которых часть этиленгликоля заменена 1,4-бис(гидроксиметил)циклогексаном.

Предложено получение исходного сырья для таких сополиэфиров химической переработкой вторичного полиэтилентерефталата. Для этого на первой стадии получали бис(2-гидроксиэтил)терефталат каталитическим гликолизом полиэтилентерефталата в присутствии ацетата цинка в качестве катализатора. Далее проводили каталитическое гидрирование части полученного бис(2-гидроксиэтил)терефталата для получения 1,4-бис(гидроксиметил)циклогексана. Затем проводили переэтерификацию диметилтерефталата полученным 1,4-бис(гидроксиметил)циклогексаном. На последней стадии проводили сополиконденсацию бис(2-гидроксиэтил)терефталата с продуктом переэтерификации, в результате которой получали полимерный материал, пригодный для использования в FDM печати.

Предложенный процесс позволяет значительно снизить стоимость материала для FDM печати и обеспечить утилизацию отходов полиэтилентерефталата.

УДК 678.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

Ковалева А.Н.¹, Мощенко С.В.¹

¹ *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, г. Москва, проспект Вернадского, д.86
E-mail: kovaleva_anna79@mail.ru*

Большинство полимеров являются диэлектриками, для того, чтобы увеличить их электропроводность вводят вещества с высокой проводимостью. Особый интерес представляет изучение наполнителей на основе углерода, которые при введении в полимерную матрицу в сравнительно небольшом количестве заметно улучшают физико-механические, теплофизические и другие свойства полимерных материалов.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с техническим углеродом (ТУ) в качестве наполнителя приобретают улучшенные механические показатели, высокую проводимость, низкий удельный вес и простоту обработки. [1] Свойства ПКМ напрямую зависят от свойств используемого наполнителя, таких как размер частиц ТУ (дисперсность), размер и форма агрегатов частиц ТУ (структурность), химический состав и энергия поверхностного слоя [2]. В работе исследовались электрофизические свойства ПКМ с техническим углеродом следующих марок: Omcarb CN200, N220 и N550. Были изучены зависимости удельного электрического сопротивления (ρ_v) ПКМ от объемного содержания технического углерода и от обобщенного параметра Θ , устанавливающего связь структуры со свойствами с учетом размера, упаковки, формы и содержания частиц. Было показано, что изменение электропроводности с увеличением степени наполнения носит нелинейный характер.

Обобщенный параметр Θ позволяет установить связь структуры со свойствами. Как показано в работе [3], до $\Theta \geq 0,75$ об.д. в объеме отсутствует трехмерная квазинепрерывная структура из частиц электропроводящего наполнителя и значение ρ_v не отличается от полимерной матрицы. Для средненаполненных систем ($0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д.) происходит переход от двумерной к трехмерной решетке, что приводит к снижению значения ρ_v . Таким образом, для всех изученных ПКМ будут наблюдаться точки перегиба на зависимости удельного электрического сопротивления при определенных значениях обобщенного параметра Θ .

Ссылки

- [1] Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., Muratov D., Kolesnikov E. Anshin S., Mazov I., Issi J.-P., Kusnezov D. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT // Composites Science and Technology. - 2016. - Vol. 129. - P. 79–85.
- [2] Буканов А.М., Овчинников Н.Я. Технический углерод. Методическое пособие. М: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2009. - с. 68.
- [3] Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. – 2015. - №9-10. – с. 29-36

УДК 677.076.49

НЕТКАНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Бокова Е.С.¹, Коваленко Г.М.¹, Бокова К.С.¹¹ ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», Москва, ул. Садовническая, д.33, стр.1E-mail: gregoryi84@mail.ru

Технология переработки полимеров через растворы является одним из основных способов получения различных по назначению, структуре и свойствам волокнисто-пористых материалов и покрытий.

Одной из технологий для реализации вышеуказанного подхода является электроформование волокнистых материалов (ЭФВ), которая позволяет перерабатывать растворы ряда полимеров в большом числе растворителей, допускает изменение технологических параметров в широких пределах, а также выгодно отличается гибкостью и простотой аппаратного оформления [1].

Целью работы - разработка научных основ и технологических решений производства мембранных материалов из растворов полиэфируретана, модифицированных гидрофильными полимерами с высокими показателями эксплуатационных свойств.

В качестве объектов исследования в работе использовали полиэфируретан (ПЭУ) марки Витур ТМ-1413-85 (ООО НВП «ВЛАДИПУР», г. Владимир, Россия) – продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении NCO:ОН равным 1:1, среднемассовая молекулярная масса – 40 кДа. Для приготовления формовочных композиций были применены 15% растворы полиэфируретана в N, N – диметилформамиде. В качестве модификаторов растворов ПЭУ были использованы гидрофильные полимеры: полиакриловая кислота (ПАК) с молекулярной массой $2 \cdot 10^5$ (Россия), поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой $8,4 \cdot 10^4$ с содержанием ацетатных групп порядка 10% (фирмы «Celvol» (США). Нетканые материалы были получены электроформованием волокон из растворов ПЭУ по технологии NanospiderTM.

В работе было показано, что перевод растворов в метастабильное состояние, в случае ограниченно совместимых растворов гидрофильных полимеров, приводит к изменению структурных характеристик и свойств волокон: увеличивается пористость и гидрофильность (гигроскопичность увеличивается от 0,93% до 5,65 %), снижается диаметр волокон (от 500 до 100 нм). Такая структура материала предопределяет использование нетканых полотен в качестве составных частей мембранных пакетов для одежды и обуви.

Ссылки

- [1] Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) // Нефть и газ – 1997. – 297 с.
- [2] Elena S. Bokova, Grigory M. Kovalenko, Maria Pawlowa, Ksenia S. Bokova, Nataliya V. Evsyukova. Modification of polyurethane solutions by means of a hard depositor for fiber production by the electrospinning method // Fibres & Textiles in Eastern Europe. – 2018. Vol. 26, № 6(132) – P. 55-59

УДК 541.64

ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОСАДИТЕЛЯ ПРИ "ЖИВОЙ" ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Комендант Р.И.¹, Перепелицина Е.О.¹, Курочкин С.А.¹

¹ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т Ак. Семенова, 1.*

E-mail: komendant@icp.ac.ru

Трехмерная радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей дает возможность регулировать величину критической конверсии гелеобразования путем изменения соотношения полифункционального мономера и агента «живой» радикальной полимеризации [1, 2].

Проведенные ранее исследования [2] говорят о том, что при трехмерной радикальной полимеризации до момента гелеобразования образуются преимущественно линейные и слаборазветвленные макромолекулы и выход высокоразветвленных макромолекул, состоящих из 7 и более первичных полимерных цепей, не превышает 30%. С целью увеличения процентного выхода высокоразветвленных макромолекул в данной работе использовали осадитель – н-бутанол [3].

«Живую» трехмерную радикальную сополимеризацию стирола и дивинилбензола в присутствии алкоксиамина, синтезируемого «in situ» из пероксида бензоила и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида, проводили в растворе н-бутанола (50-70 мас.%) при 120°C. Были определены величины критической конверсии гелеобразования, которые лежат в пределах 60-83%. Наблюдается увеличение критической конверсии гелеобразования при 60%-ом содержании осадителя при длине первичной полимерной цепи (ППЦ)=100, причем, этот параметр значительно выше, чем при длине ППЦ=176. Получены сополимеры стирола и дивинилбензола с расчетной при полной конверсии мономеров длиной ППЦ 100 и 176. Для данных сополимеров стирола и дивинилбензола определены температуры стеклования.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4) при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Наноструктуры» (№ госрегистрации АААА-А18-118111390034-6).

Ссылки

- [1] Курочкин С. А., Грачев В. П. //Высокомол. соед. Серия С. –2015. Т. 57. –№ 1. – С. 25-37.
- [2] Курочкин С. А. // Высокомол. соед. Серия А. –2010. Т. 52. – № 2. –С. 360-368.
- [3] Курочкин С. А. и др. // Высокомол. соед. Серия А. –2017. Т. 59. –№ 5. –С. 404-414.

УДК 41.(64+515):539.199

СИНТЕЗ IN SITU ПОЛИИМИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ДИОКСИДОМ ЦЕРИЯ

Краснопеева Е.Л.¹, Меленевская Е.Ю.¹, Марфичев А.Ю.², Якиманский А.В.¹,
Иванова О.С.³, Баранчиков А.Е.³, Иванов В.К.³

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31

² Радиевский Институт им. В.Г. Хлопина,
Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект, д. 31
E-mail: opeeva@gmail.com

Приготовление наноконкомпозитов полиимидов с диоксидом церия сталкивается с трудностями, связанными с диспергированием готовых частиц диоксида церия до нанометровых размеров. Мы разработали способ введения в полиимидные пленки формируемых *in situ* наночастиц CeO_2 . Для этого сначала были получены комплексы Ce^{3+} с фенантролином и 2,2'-дипиридином, которые добавляли к раствору полиамидокислоты в ДМА и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. К полученной композиции, при перемешивании, добавили раствор КОН в ДМА с целью вызвать окисление Ce^{3+} до CeO_2 . Отлитые из полученных растворов пленки подвергали ступенчатому прогреву 70 до 300°C. Из рентгенограмм полученных полиимидных пленок (рисунок 1) видно наличие в них кристаллического CeO_2 .

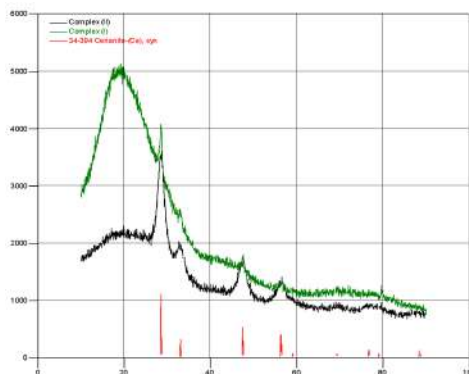


Рисунок 1. Рентгенограммы наноконкомпозитных полиимидных пленок с диоксидом церия.

При этом из представленных рентгенограмм по полуширине пиков кристаллического диоксида церия можно оценить средний размер его наночастиц как 15 и 6 нм, в случае использования для *in situ* формирования наночастиц CeO_2 комплексов Ce^{3+} с фенантролином и 2,2'-дипиридином, соответственно.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 18-13-00305).

УДК 675.92.035

ВОЗДУХОПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА

Т.А. Лещенко, Н.В. Черноусова

ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»,

Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1

E-mail: leshenko.1996@mail.ru

Нетканые иглопробивные полотна широко используются для фильтрации газов и жидкостей, тепло и звукоизоляции, дренажа. Процессы тепло- и массопереноса в полотнах можно оценивать воздухопроницаемостью [1], которая позволяет выявить особенности формирования пористой структуры полотен и определить соотношение пористая структура–свойства. Пористая структура полотен может изменяться в результате механических воздействий различной природы, возникающих при эксплуатации изделий. Механические свойства композиционных материалов увеличиваются при возрастании степени пропитки, но это влечет снижение пористости и проницаемости. Поэтому целью работы являлось исследование влияния степени пропитки на воздухопроницаемость композиционных материалов.

Объектом исследования являлось нетканое полиэфирное иглопробивное полотно, изготовленное механическим способом формирования холста [2]. Для пропитки полотна использовали латекс на основе сополимера винилиденхлорида и бутадиена (ДВХБ-70). Воздухопроницаемость материалов с различной степенью пропитки оценивали по коэффициенту воздухопроницаемости, методом оптической микроскопии исследовали структуру поверхности. Практическое значение имеет моделирование зависимости коэффициента воздухопроницаемости от структуры композиционных материалов. Исследовали соотношение между коэффициентом воздухопроницаемости и коэффициентом пористости, коэффициентом заполнения и плотностью композиционных материалов. Результаты работы позволили сформулировать следующие выводы:

- воздухопроницаемость композиционных материалов, полученных пропиткой нетканого полотна латексом ДВХБ-70, зависит от увеличения объема волокнистой матрицы в процессе сушки и заполнения частицами каучука пространства между волокнами;
- в процессе пропитки частицы каучука концентрируются в пространстве между волокнами, значительное расстояние между волокнами ограничивает удержание латекса и образование агломератов из частиц каучука,
- установлена линейная зависимость коэффициента воздухопроницаемости от обратной величины плотности композиционных материалов с различной степенью пропитки;

Ссылки

1. Дедов А.В., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г. Воздухопроницаемость модифицированного нетканого иглопробивного материала сложного состава// Хим. волокна.- 2017. - №6.- С. 22-26.
2. Chernousova N.V., Dedov A.V. Method of producing needlepunched nonwovens having in-creased tensile strength.// Fibre Chemistry.- 2019. T. 51. № 3. - P. 204-208.

УДК 541.64

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Струсовская Н.Л., Матушкина Н.Н.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991, Москва, ГСП 2, Ленинские горы, д.1, строение 3*

E-mail: mnnmsu1958@mail.ru

Проведена модификация структуры пленок изотактического полипропилена марки 01030 (ПП) путем обработки их жидкими алканами с увеличивающимся числом атомов углерода (гексан, гептан, н-нонан), которая приводит к увеличению сорбции и проницаемости воды в процессе первапорации. Эксперименты проводили по четырем согласованным между собой маршрутам, как при изучении набухания ПП, так и при первапорации.

Показано, что при набухании ПП в алканах с увеличением числа атомов углерода в их молекулах степень набухания растет, величина плотности первапорационного потока падает, а при взаимодействии с водой наблюдается незначительное уменьшение массы пленки (маршрут № 1).

При модификации пленок ПП алканами происходит рост подвижности сегментов макромолекулярных цепей и увеличение расстояний между ними. При десорбции алканов образовавшаяся структура, по-видимому, сохраняется. После полного удаления ранее растворенного вещества (гексан и гептан) остаются «пустоты», через которые проникает вода и наблюдается рост равновесной степени набухания ПП. н-Нонан полностью не удаляется, поэтому вода не может проникнуть в ПП. Аналогичное поведение наблюдается и при первапорации воды (маршрут № 3).

В случае маршрута № 4 (набухание ПП в алканах и последующее взаимодействие его с водой), когда десорбцию алканов не проводили, более тяжелая вода выталкивает алканы из полимера и проникает вслед за ними в пленку по образовавшимся каналам.

При первапорации с повышением температуры плотность потока алканов возрастает (для гексана в 5 раз). Увеличение плотности потока воды после модификации происходит для всех изучаемых алканов, но она уменьшается при переходе от гексана к н-нонану. Показано, что в маршруте № 2 происходит поверхностная модификация пленки, в маршрутах № 3 и № 4 – объемная модификация.

Таким образом, модификация полимерных пленок с использованием гидрофобных веществ приводит к увеличению сорбции и проницаемости гидрофильных веществ (воды).

УДК 544.778.3

ПЛАСТИЧНОСТЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Митюков А.В.¹, Локонов А.Н.², Малкин А.Я.¹, Куличихин В.Г.¹

¹ ИИХС РАН, г. Москва, 119991, ГСП-1 Ленинский проспект, 29

² НИУ "МЭИ", г. Москва, 111250, ул. Красноказарменная, 14

E-mail: ant-mityukov@yandex.ru

Исследование суспензий является одной из первых и важных задач коллоидной химии и реологии. Существуют сотни теоретических и практических работ, посвященных зависимости вязкости от объемного содержания дисперсной среды, формы и размеров частиц, их взаимодействия между собой. [1,2] Наряду с этим, отдельного внимания заслуживают высококонцентрированные суспензии, являющиеся основой для технологии порошкового литья под давлением.

Одна из задач, стоящих перед исследователями, – найти предельное значение объемного содержания твердой фазы в системе и охарактеризовать эту систему. Именно в связи с этим была выполнена данная работа, цель которой – на примере модельной высоконаполненной суспензии исследовать реологическое поведение материалов для порошкового литья под давлением.

Характеристики объектов и методов исследования подробно приведены в работе [3]. При низких концентрациях суспензии представляют собой ньютоновские жидкости. Эластичность суспензий можно обнаружить при концентрациях порядка 55%. Наконец, за некоторым порогом концентрации высококонцентрированных суспензий происходит гелеобразование или коллоидное стеклование.

Исследование упругопластического поведения концентрированных суспензий при одноосном сжатии показало, что увеличение концентрации приводит к сильному увеличению упругости по сравнению с пластичностью. Модуль упругости при сжатии увеличивается с увеличением нормального напряжения. Модуль сдвига, измеренный для образцов при сжатии, также увеличивается с увеличением давления.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-79-30108.

Ссылки

- [1] Malkin. A. Ya. Rheology of filled polymers // Adv. Polymer Sci. - 1990. - №96. - С. 69-97.
- [2] Mueller. S., Llewellyn E. W., Mader H. M. The rheology of suspensions of solid particles // Proc. Royal Soc. A. - 2010. - №466. - С. 1201-1228.
- [3] Малкин А.Я., Митюков А.В., Котомин С.В., Куличихин В.Г. Пластичность высококонцентрированных суспензий // Колл. жур. - 2019. - т.81, №5. - С. 590-598.

УДК 543.429.23:532.685

ИССЛЕДОВАНИЕ И НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

Морозов Е.В.¹, Бузник В.М.²

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Академгородок, 50/24*

² *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, ул. Радио, 17
E-mail: morozov_if@mail.ru*

Создание новых перспективных полимеров и материалов на их основе неразрывно связано с процессом исследования их структуры и свойств с помощью различных инструментальных методов. Одним из таких перспективных методов является магнитно-резонансная томография (МРТ), показавшая свою эффективность в исследовании и диагностике широкого класса материалов [1]. В представляемом докладе на основе собственных работ авторов будут обсуждаться возможности МРТ в исследовании полимерных материалов различного строения и назначения, включая полимерные композиционные материалы конструкционного и специального назначения [2-3], полимерные материалы, полученные по аддитивным технологиям [4-5], нетканые полимерные волокнистые материалы и др., а также процессов тепло- и массопереноса в них. Также внимание будет обращено рассмотрению сильных и слабых сторон метода МРТ применительно к данным материалам с обсуждением перспектив и дальнейших исследований в данной области.

Ссылки

- [1] Морозов Е.В. и др. ЯМР томография как инструмент исследования и диагностики композиционных материалов и изделий на их основе // Авиационные материалы и технологии. – 2014. - №5. – С. 17-29.
- [2] Bouznik, V.M. NMR applications for polymer composite materials moisture uptake investigation / V.M. Bouznik, E.V. Morozov, I.A. Avilova, V.I. Volkov // Appl. Magn. Reson. – 2016. Vol. 47, № 3. – P. 321-334.
- [3] Морозов Е.В. и др. Магнитно-резонансное томографическое исследование взаимодействия полимерных композиционных материалов с водой и углекислым газом // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – №5. – С. 37-43. (2014).
- [4] Morozov, E.V. MRI monitoring and non-destructive quality measurement of polymeric patterns manufactured via stereolithography / E.V. Morozov, M.M. Novikov, V.M. Bouznik // Additive Manufacturing. – 2016. Vol. 12. – P. 16-24.
- [5] Morozov, E. NMR imaging of 3D printed biocompatible polymer scaffolds interacting with water / E. Morozov, M. Novikov, V. Bouznik, G. Yurkov // Rapid Prototyping Journal. – 2019. Vol. 25, №6. – P. 1007-1016.

УДК 537.311.324+536.212.3

ПРОЦЕССЫ ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРО-ПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Цобкалло Е.С.¹, Москалюк О.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: tsobksllo@mail.ru

Одним из основных современных направлений в полимерном материаловедении является создание материалов, в основном сохранившим специфические свойства полимеров, такие как эластичность, низкий удельный вес, хемостойкость. Особенностью полимерных материалов является также и низкий коэффициент теплопроводности и низкая электропроводность. Для абсолютного большинства полимерных материалов значения коэффициента теплопроводности находится в диапазоне значений от 0,1-0,3 Вт\мК, а электрического сопротивления в диапазоне 10^{11} - 10^{14} Ом.м. т.е. эти материалы относятся к классу термоизоляционных и электроизоляционных. С одной стороны, теплоизолирующие и электроизолирующие свойства пластмасс с успехом используются в различных технических приложениях, с другой стороны, они существенно ограничивают еще более широкое внедрение полимерных материалов в ряде областей современной техники. Поэтому одной из важнейших проблем полимерного материаловедения, является разработка синтетических полимерных материалов, обладающих теплоотводящими и электропроводящими свойствами. Эти материалы востребованы в виде лент, волокон, плёнок, а также блочных структур. Такие материалы крайне востребованы в качестве замены металлических сплавов в системах охлаждения современных электронных устройств, образующегося при работе многочисленных электронных элементов (силовые диоды, вычислительные процессоры, как антистатические, экранирующие, проводящие. В работах [1-2] разработаны и изготовлены композиционные полимерные материалы с повышенным коэффициентом тепло и электропроводности. Однако процессы тепло- и электропроводности в этих материалах имеют разную природу. В данной работе проводится сравнение этих процессов на основе экспериментальных зависимостей и аналитических подходов. Показано, что и аналитические подходы к описанию, так и физическая природа процессов теплопроводности и электропроводности зависит от типа и концентрации наполнителей.

Ссылки

- [1] Степашкина А.С., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Алешин А.Н. Моделирование электропроводности композитных материалов, полученных на основе полипропилена и технического углерода // Письма в ЖТФ. - 2015. №41. - С.7-14.
- [2] Stepashkina, A.S. Thermal conductivity modeling for composite polypropylene / vapor grown carbon fibers / A.S. Stepashkina, E.S. Tsobkallo, O. A. Moskaluyk // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. - 2019. Vol. 643, 012042. – P. 1-6.

УДК: 547.1'128: 621.382

СИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ЛИНЕЙНО-ЛЕСТНИЧНОГО СТРОЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Неёлова О.В.¹, Кубалова Л.М.¹, Деревщикова А.П.¹, Шутов Д.Г.², Панова Т.А.²

¹Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова, Владикавказ, ул. Ватутина, 44-46

²АО «Научно-исследовательский институт электронных материалов», Владикавказ, ул. Николаева, 4

E-mail: o.neelova2011@yandex.ru

Силоксановые блок-сополимеры, содержащие жесткие блоки лестничного полифенилсилсесквиоксана и эластичные блоки одноцепочечного линейного полидиорганосилоксана, являются наиболее перспективными полимерами для разработки термостойких, электроизоляционных, прочных и одновременно эластичных покрытий, применяемых для защиты изделий электронной техники. ФГУП «НИИСК» (г. Санкт-Петербург) разработал и серийно выпускает кремнийорганический блок-сополимер линейно-лестничного строения – каучук «Лестосил СМ» (ТУ 38.031.006-90)

$\text{HO}-\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]_m[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\}-\text{H}$. Продукт «Лестосил СМ» рекомендуется для получения наполненных и ненаполненных адгезионных покрытий, работающих длительно в интервале температур от -60 до +250 °С и кратковременно – при +300 °С.

На основе этого полимера разработан ряд кремнийорганических композиций, предназначенных для применения в качестве защитных термостойких электроизоляционных покрытий в микроэлектронике, радиоэлектронике и электронном приборостроении: компаунд марки ККП-2, электроизоляционные лаки марок ЭКТ и ЭКП. Эластомерные покрытия отличаются отличными электроизоляционными, адгезионными и влагозащитными свойствами; работоспособны в диапазоне температур от -(60-70) до + 250°С.

Исследована возможность применения других блок-сополимеров типа «Лестосил СМ» в качестве основы композиций для получения электроизоляционных защитных покрытий, отличающихся сочетанием высокой прочности и твердости с эластичностью, обладающих оптимальными физико-химическими свойствами.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям, программа «Старт» (Старт-1), заявка № С1-51344, договор № 2919ГС1/45293 от 29.03.2019 г.

Ссылки

- [1] Неёлова О.В. Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники с повышенными адгезионными свойствами и термо- и морозостойкостью покрытий // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, №9. – С.86–92.
- [2] Neelova O.V., Panova T.A., Gazzaeva R.A., Koblova L.B. An Organosilicon Composition for Protection of Active Components of Electronic Products // Polymer Science. Series D. – 2019. – Vol. 12, № 4. – P. 345-350.

УДК 66.095.262.21-922:[547.391.3-326+547.979.733]

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТОВ

Николаева О.И., Агеева Т.А., Койфман О.И.

Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, г. Иваново, пр.Шереметьевский, 7

E-mail: olgynja1975@mail.ru

Систематические исследования взаимодействия макрогетероциклических соединений (МГЦС) с различными активными группами синтетических и природных полимеров позволяют создать научные основы прогнозирования свойств новых получаемых порфиринсодержащих соединений. В связи с этим интенсивные исследования порфиринов и их аналогов продолжают вызывать интерес. В зависимости от природы используемого полимера могут происходить различные химические взаимодействия между полимерным носителем и тетрапиррольным макрогетероциклическим соединением. Такие процессы чаще всего протекают в растворах.

В качестве полимеров-носителей могут выступать полимеры с разным типом функциональных групп в элементарном звене – метилакрилат, метилметакрилат (ММА), акриловая кислота, винилпирролидон и др. Известно, что использование акрилатов для получения полимеров специального назначения представляет значительный практический интерес не только для технологии, но и для медицины. Среди акрилатов применение находят и эфиры акриловой и метакриловой кислот, в алкильном заместителе которых имеются активные функциональные группы (гидроксильные, эпоксидные). Особый интерес по своему строению и проявляемым свойствам представляют полимеры на основе ММА, глицидилметакрилата и гидроксипропилакрилата. Варьирование структуры исходного мономера позволяет направленно изменять физико-химические свойства получаемых функциональных полимеров на их основе.

В работе изучены полимеризация акрилатных мономеров различной структуры с целью получения полимерных носителей для МГЦС и сополимеризация в растворе в толуоле и в тетрагидрофуране, акрилатов с природным порфирином метилфеофорбидом “а” (МФФ) с целью получения порфиринсодержащих полимеров. Синтезированы сополимеры различного состава соответствующих акрилатов и МФФ. Исследованы влияние природы растворителя, исходного массового соотношения мономеров, количества инициатора при сополимеризации на структуру, состав и свойства полученных соединений. Проведено исследование физико-химических, молекулярно-массовых, структурно-химических характеристик полученных сополимеров. Показана возможность управляемого синтеза сополимеров с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками при варьировании параметров реакционной среды.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

УДК 54-145.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Морозов Е.В.¹, Новоскольцева О.А.², Ярославов А.А.², Бузник В.М.³

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ
«Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, ул. Академгородок, 50/24*

² *Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова
Химический факультет, Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3*

³ *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
Москва, ул. Радио, 17*

E-mail: nsn07@yandex.ru

Полиэлектролитные гидрогели представляют собой однофазные гомогенные водные растворы полимерных сеток, в которых содержание воды может превосходить массу полимера в несколько сотен раз. Под воздействием различных внешних факторов полиэлектролитные сетки способны претерпевать конформационные изменения, сопровождающиеся значительными изменениями объема гидрогелей в результате гидратации/дегидратации, что, в свою очередь, приводит к изменению их свойств.

Методы на основе ядерного магнитного резонанса нашли широкое применение в исследовании полимерных гидрогелей, обеспечивая получение детальной информации об их морфологии и молекулярной организации, взаимодействиях полимерного каркаса с молекулами воды в процессе их гидратации, степени мобильности различных компонентов и др. Наиболее эффективным подходом является сочетание нескольких методов, обеспечивающее проведение исследований на различных временных и пространственных масштабах. В частности, МРТ визуализация макроструктуры гидрогелей и процессов тепло- и массопереноса в них может быть успешно дополнена исследованием их микроструктуры с помощью измерений времен ядерной магнитной релаксации и коэффициентов диффузии воды в них. В представленной работе авторами исследовались гидрогели с различной химической структурой полимерного каркаса и его степенью сшивания, как в процессе их гидратации, так и в равновесно-набухом состоянии. Были проведены исследования локальной динамики молекул воды в равновесно-набухших гидрогелях путем измерения времен ее спин-решеточной релаксации (T_1) и коэффициентов самодиффузии (D) в температурном интервале 10-40°C и концентрационном диапазоне 0.5-3 вес.%, что позволило охарактеризовать микроструктуру гидрогелей. С помощью МРТ визуализации были исследованы процессы теплопереноса путем измерения макроскопической динамики фронта замерзания воды и таяния льда в зависимости от типа полимерной сетки и степени набухания гидрогелей. Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал обозначенного подхода в комплексном исследовании новых перспективных полимерных материалов.

УДК 678.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРНОГО СИЛСЕСКВИОКСАНА НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Олихова Ю.В.¹, Иванов А.Г.², Лобан О.И.¹

¹ РХТУ имени Д.И. Менделеева, г. Москва, 125047, Миусская пл., 9

² ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС", г. Москва, 105118, ш. Энтузиастов, 38

E-mail: yuolihova@muctr.ru

Полимерные композиционные материалы, содержащие наноразмерные наполнители или модификаторы, получают «классическим» путем – введением наночастиц в полимеры или же сочетанием органической и неорганической части в самой полимерной матрице. Органо-неорганические эпоксидные нанокомпозиты могут быть получены при введении силсесквиоксана в состав эпоксидной композиции [1]. Силсесквиоксаны, молекулы которых имеют регулярное строение и размеры в нанометровом диапазоне, рассматривают как нанонаполнители с неорганическим скелетом. Силсесквиоксаны не содержащие функциональных групп, способных взаимодействовать с компонентами композиции, формируют отдельную фазу в отвержденных эпоксидных материалах. Способные к отверждению силсесквиоксаны могут образовывать как отдельную фазу, так и взаимопроникающие сетки при совместном отверждении с эпоксидными олигомерами. Силсесквиоксаны, в составе которых присутствуют группы, реагирующие с реакционноспособными группами, содержащимися в композиции (эпоксидными, аминными, гидроксильными), образуют нанокомпозиты с равномерно распределенными в них наночастицами.

В данной работе использовали силсесквиоксан, содержащий метильные и фенильные боковые заместители и две концевые эпокси-группы (эпокси-СС). Эпокси-СС представляет собой прозрачную жидкость, имеет молекулярную массу 2002 и содержит 2,15 мас. % эпоксидных групп. Была получена композиция со стехиометрическим соотношением эпокси-СС и аминного отвердителя (м-фенилендиамина). Методом ИК-спектроскопии, по исчезновению полосы поглощения 914 см^{-1} и сдвоенного пика в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, был установлен факт взаимодействия компонентов. Эпокси-СС был использован в качестве модификатора эпоксиаминной композиции на основе смолы ЭД-20 и м-фенилендиамина. Термомеханические исследования показали, что введение эпокси-СС в количестве 5-10 мас. % приводит к повышению температуры стеклования эпоксидной композиции. При этом повышается ударная вязкость, прочность при изгибе и относительное удлинение отвержденных эпоксидных материалов.

Ссылки

[1] Adnan, M.M. In situ synthesis of hybrid inorganic-polymer nanocomposites / M. M. Adnan, A. R. M. Dalod, M. H. Balci, J. Glaum, M.A. Einarsrud // Polymers. – 2018. Vol. 10:1129. doi: 10.3390/polym10101129

УДК 541.64:547.979.733

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРА-(*n*-МЕТОКСИФЕНИЛ)- ПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЛИГАНДОМ В РАСТВОРЕ

Родина С.С., Петрова М.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.

*Институт макрогетероциклических соединений
Ивановского государственного химико-технологического университета,
E-mail: karljukmaria@rambler.ru*

Исследование возможности координационной иммобилизации кобальтовыми комплексами порфирина на полимеры-носители представляет значительный интерес, так как металлопорфирины являются высокоэффективными катализаторами многих окислительно-восстановительных процессов, а включение металлокомплекса в полимерную матрицу позволяет целенаправленно изменять их каталитическую активность. Взаимодействие металлопорфиринов с полимерными лигандами по принципу экстраординации отражается в ЭСП [1].

В работе были исследованы растворы тетра-(*n*-метоксифенил)порфирина кобальта (CoTnMPP) с поли-4-винилпиридином (P4VP) в диметилформамиде с концентрациями $3 \cdot 10^{-5}$ и $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, соответственно.

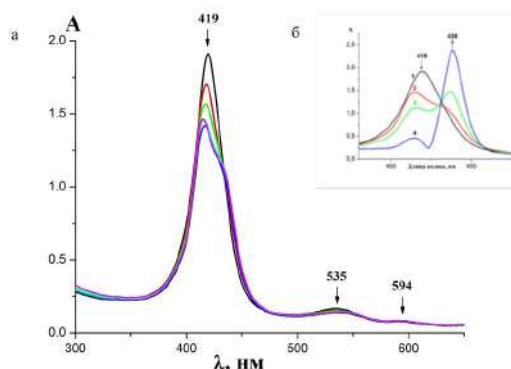


Рисунок 1. Изменение электронных спектров поглощения CoTnMPP при взаимодействии с P4VP, а) $C(\text{CoTnMPP}) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C(\text{P4VP}) = 4,5 \cdot 10^{-6} - 3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) Соотношение CoTnMPP и P4VP 1:3 : 1-ЭСП CoTnMPP; 2- через 0 ч.; 3- через 2 ч.; 4- через 24 ч.

Исследование методом спектрофотометрического титрования показало батохромный сдвиг полосы поглощения Q на 16 и 3 нм, и гипсохромный сдвиг полосы Core на 19 нм, что свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии центрального атома металла с пиридильными группами полимера. Полное протекание реакции наблюдается во времени.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

Ссылки

[1] Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринопolyмеры. Синтез, свойства, применение. М.: ЛЕНАНД, 2019, 304 с.

УДК 541.64:547.979.733

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ В СИНТЕЗЕ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ

Печникова Н.Л., Шилов И.В., Агеева Т.А.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Институт макрогетероциклических соединений, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

E-mail: peclin@mail.ru

Использование микроволнового излучения (МВИ) в органическом синтезе позволяет управлять направлением процесса, выходом продукта и дает возможность получать соединения, которые в обычных условиях синтезировать достаточно сложно. В химии высокомолекулярных соединений воздействие МВИ позволяет целенаправленно получать полимеры с заданной структурой и молекулярно-массовыми характеристиками. Значительный интерес представляют водорастворимые полимеры на основе акриламида, модифицированные тетрапиррольными макрогетероциклическими соединениями и гидрогели на их основе.

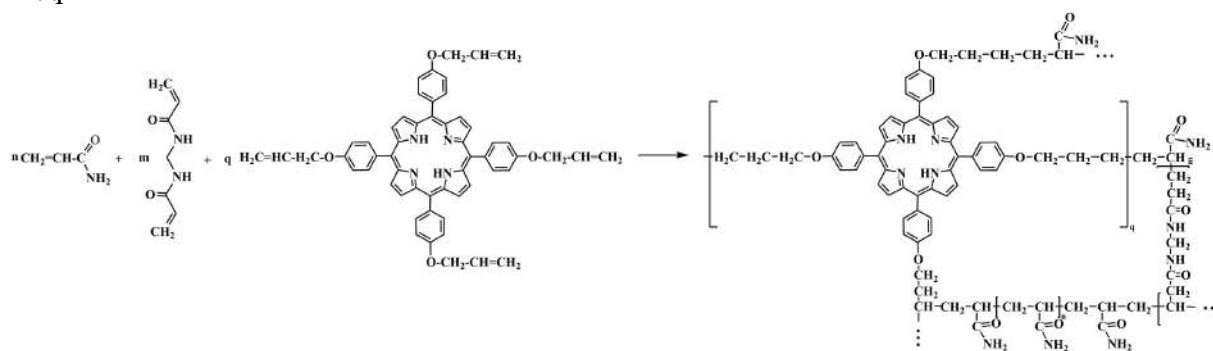


Рисунок 1. Схема реакции радикальной сополимеризации акриламида и тетра-*мезо*-аллилоксифенил-замещенного порфирина в присутствии N,N'-метилден-бис-акриламида.

Для получения гидрогелей на основе акриламида нами были использованы два подхода. Во-первых, при сополимеризации акриламида с тетра-*мезо*-аллилоксифенил-замещенным порфирином увеличение концентрации макроцикла на выходе дает малорастворимые или нерастворимые в воде соединения в зависимости от соотношения исходных компонентов. В этом случае порфирин формирует узел сетки (рис.1). Во-вторых, если в качестве сополимера используется моно-*мезо*-аллилоксифенил-замещенный порфирин, то добавление N,N'-метилден-бис-акриламида, как сшивающего агента, позволит на выходе получить сшитые структуры, содержащие порфириновые фрагменты в боковой цепи полимера. При этом использование микроволнового излучения даст возможность не только сократить время реакции сополимеризации, но и регулировать степень сшивания макромолекул полимера.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-03-00986).

УДК 547.1 + 546.46 + 546.62 + 546.28

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНСИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Похоренко А.С.¹, Щербакова Г.И.¹, Варфоломеев М.С.^{1,2}

¹ ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Шоссе энтузиастов 38, 105118

² МАИ, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, 125993

E-mail: anastasiyapohorenko@yandex.ru

Керамообразующие элементоорганические олигомеры (полимеры), имеющие заданный химический состав и молекулярное строение, являются перспективными прекурсорами для получения высокотемпературных керамических материалов нового поколения [1]. Материалы на основе оксидов магния, алюминия и кремния, в частности смешанного шпинельного и муллитного состава ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) или состава кордиерита - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, отличаются низким коэффициентом термического расширения, высокой температурой деформации, химической стойкостью и механической прочностью, то есть обладают огнеупорностью, термостойкостью, износостойкостью, шлако- и кислотоустойчивостью и др. [2,3]

Нами разработаны органомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры, содержащие фрагменты Al-O-Si и Al-O-Mg [4], на основе которых получены компоненты композиционных материалов состава $x\text{MgO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$:

- высокочистые керамические нанопорошки;
- высокотемпературная непрозрачная керамическая эмаль;
- связующие, пленкообразующие и пропиточные композиции;
- реакционно-сжигающие добавки для SiC - композитов.

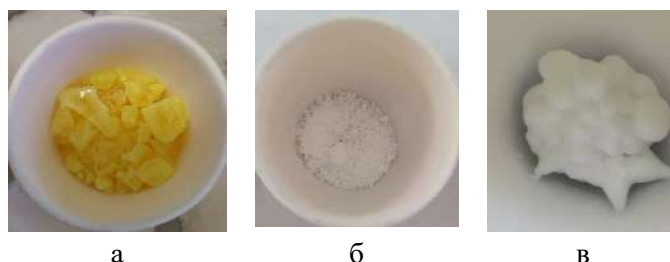


Рисунок 1. Внешний вид: а - полимер; б - керамический порошок; в - керамическая эмаль

Ссылки

- [1] Г.А. Абакумов и др. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии // Успехи химии. – 2018. – № 87 (5). – С. 393–507 (430 - 439)
- [2] Winter W. et al. TEM investigation of cordierite crystallization from a glass powder with composition $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{11}\text{O}_{30}$ // Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – Vol. 15, №. 1. – P. 65-70.
- [3] Подболотов К. Б., Дятлова Е. М., Волочко А. Т. Синтез и армирование структуры термостойкой кордиеритомуллитовой керамики при введении волокнистого наполнителя // Новые огнеупоры. – 2016. – №3. – С.140.
- [4] G. Shcherbakova, A. Pokhorenko. Synthesis of Preceramic Organomagnesium Oxanealumoxane Siloxanes // Proceedings. – 2019. – Vol. 41, №1 (52).

УДК 548.1:539.199

СИММЕТРИЙНЫЕ ИНВАРИАНТЫ В СТРУКТУРЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

Рабинович А.Л.¹, Талис А.Л.²

¹*Институт биологии КарНЦ РАН, ФИЦ “Карельский научный центр РАН”,
Петрозаводск 185910, ул. Пушкинская, 11*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва 119991, ул. Вавилова, 28
E-mail: rabinov@krc.karelia.ru*

Структура углеводородной цепи может быть аппроксимирована комбинацией линейных цепей из одинаковых правильных тетраэдров, которые объединены по граням. В тетраэдрических цепях оказывается возможным выделить структурную единицу, обладающую высокой (некристаллографической) симметрией - линейное объединение по граням четырех правильных тетраэдров (тетраблок) [1]. Его аналогом для тетракоординированных цепей является комбинированный тетраблок, который реализуется в виде составного и декорированного тетраблоков. Большое количество элементов симметрии тетраблока (объединения тетраблоков) эквивалентно наличию высокой его энтропии (низкой свободной энергии), - это “идеальный прототип” для реальной структуры [1]. Соответствие симметричным “прототипам” (инвариантам) – это необходимое (хотя и не достаточное) условие наибольшей распространенности таких объединений. Эти данные позволяют рассмотреть не только на структурном, но и на обобщенном симметричном (абстрактно-математическом) уровне разные молекулярные системы и, в частности, биологические мембраны. С одной стороны, они позволяют углубить понимание общей картины взаимосвязей “структура – свойства – функции” для цепей разного строения в молекулах фосфолипидов. Общие симметричные закономерности в строении рассматриваемых углеводородных цепей дают обоснования определенной общности функций, которые осуществляются такими совокупностями цепей в разных мембранных системах, возможность их интерпретации на молекулярном уровне. С другой стороны, выявленные “идеальные прототипы” могут быть использованы для направленного влияния на свойства молекулярной системы и конструирования новых систем с заранее заданными свойствами, которые приведут к возникновению новых материалов. При этом для мембранных систем могут быть изучены и особенности самоорганизации – одного из краеугольных принципов, использующихся в современных областях нанотехнологии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (гос. зад. КарНЦ РАН № 0218-2019-0076, № г.р. АААА-А17-117031710039-3 - для А.Л.Р.).

Ссылки

[1] Талис, А.Л. Симметрия структур, аппроксимируемых цепями правильных тетраэдров / А.Л. Талис, А.Л. Рабинович // Кристаллография. – 2019. Т.64, № 3. – С.341-350.

УДК 678.742.23

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРА ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Рубцова А.А., Мошкова Ю.П., Марянина Е.В., Сафаров Р.А.

ПАО «Казаньоргсинтез», г. Казань, ул. Беломорская, 101

E-mail: clo@kos.ru

Изменение свойств базовых марок полиэтилена путем использования модификатора непосредственно в процессе полимеризации этилена – один из наиболее применяемых способов для придания ему необходимых характеристик, позволяющих расширять области его применения.

На ПАО «Казаньоргсинтез» постоянно проводится работа по обновлению марочного ассортимента полиэтилена, способного удовлетворить самые широкие запросы потребителей. В большей степени это касается полиэтилена, получаемого в реакторе автоклавного типа.

При исследовании свойств полиэтилена, полученного с использованием модификатора, показано, что модификатор практически не влияет на основные свойства полимера: показатель текучести расплава, плотность, физико-механические показатели. Однако, доказательством того, что структура получаемого полимера претерпевает в процессе модификации значительные изменения, служат результаты испытаний на реологические показатели. Анализ по определению таких специфических характеристик, как вязкость при нулевом сдвиге и динамический модуль упругости позволил зафиксировать изменение баланса между вязкими и упругими свойствами полимера, возникающее при применении модификатора. Данный баланс очень важен в процессе переработки полимера для получения качественных изделий.

При комплексном исследовании можно получить информацию о степени влияния модификатора на реологические характеристики в зависимости от его количества и режима полимеризации. Это позволяет не только полноценно управлять процессом полимеризации для получения модифицированного полиэтилена, но и прогнозировать оптимальные области его применения и режимы переработки у потребителей.

УДК:54.057:54.062:546.271

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ КОМПЕНСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛБОРАНА

Семенычева Л.Л., Валетова Н.Б.

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

E-mail: llsem@yandex.ru

Компенсационный способ синтеза с равномерным дозированием алкил(мет)акрилатов (АМА) в кипящий винилбутиловый эфир (ВБЭ) позволяет в присутствии радикальных инициаторов: динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), триэтилборана (ТЭБ)-O₂, получать сополимер, имеющий близкое к чередующемуся строение макромолекул для АМА: бутилакрилата (БА), этилгекилакрилата (ЭГА), метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата (БМА) [1, 2]. Для БА в случае инициирования системой ТЭБ-O₂ наблюдаются признаки образования части макромолекул по механизму обратимого ингибирования благодаря образованию при окислении триалкилборага бороксильного радикала [2].

В представленной работе приведены результаты синтеза и исследований сополимеров ММА, ЭГА, БМА с ВБЭ в условиях компенсационной сополимеризации при участии иницирующей системы ТЭБ-O₂. На основании данных анализа сополимеров методами ГПХ, ИК-, ЯМР-спектроскопии выявлены признаки образования макромолекул по механизму обратимого ингибирования: линейное нарастание молекулярной массы, смещение кривых молекулярно-массового распределения в область больших значений с ростом конверсии мономеров, различающиеся в зависимости от природы мономеров. На основании расчетов коэффициентов микрогетерогенности и средней длины блоков гомополимеров в цепи сополимеров получены данные о близком композиционно однородном строении полимерных цепей. Показано, что синтезированные сополимеры БА, ММА с ВБЭ, выделенные из реакционной смеси, в растворе кипящего ВБЭ являются макроинициаторами для образования новых сополимерных звеньев БА-ВБЭ.

Благодарность

Работы проведены с использованием оборудования ЦКП НИИХ ННГУ «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии».

Ссылки

- [1] Семенычева, Л.Л. Новые загущающие присадки к минеральным и синтетическим маслам на основе сополимеров алкилметакрилатов и винилбутилового эфира Л.Л. Семенычева, В.В. Винс, А.А. Мойкин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 2. – С. 24-30.
- [2] Семенычева Л.Л. Особенности «компенсационной» сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилбора / Семенычева Л.Л., Маткивская Ю.О., Валетова Н.Б., Часова Ю.О., Пегеев Н.Л., Элоян А.Л., Курский Ю.А., Мойкин А.А. / Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 9. – С. 1660-1664.

УДК 544.773.42

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ГАЛЛУАЗИТА В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ РАЗЛИЧНОЙ ВЯЗКОСТИ

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

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1

² ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393, Профсоюзная ул., д. 70

E-mail: drazgon1@gmail.com

Изменение реологического поведения некоторых суспензий под действием электрического поля называют электрореологическим эффектом, что проявляется в быстром и обратимом возрастании вязкости и появлении предела текучести. Одна из причин такого поведения – образование колончатых структур частицами дисперсной фазы из-за их поляризации в электрическом поле. Изучение суспензий с частицами анизометричной формы является перспективным направлением [1]. Такие суспензии проявляют ярко выраженный электрореологический эффект при низких концентрациях дисперсной фазы, что имеет важное прикладное значение за счёт более низкой стоимости. Частицы галлуазита имеют трубчатую форму, обладают высоким характеристическим отношением и способны образовать перколяционную сетку при наполнениях менее 5 масс.% [2].

Электрореологический эффект зависит от различных факторов: типа и концентрации наполнителя, природы дисперсионной среды, напряжённости электрического поля, концентрации наполнителя, вязкости дисперсионной среды и других. Целью данной работы является изучение поведения суспензий галлуазита (1, 2, 4 и 8 масс.%) в полидиметилсилоксане различной вязкости (50, 100 и 400 сСт). Реологическое поведение исследовали методом ротационной вискозиметрии в диапазоне напряжённостей поля до 5 кВ/мм. Получены кривые течения и определены значения предела текучести в режиме сдвигового течения, а также модули накопления и потерь в осцилляционном режиме. Для объяснения наблюдаемого реологического поведения измеряли диэлектрические характеристики суспензий. Разработаны подходы к изучению структурной организации частиц наполнителя под действием электрического поля методом рассеяния рентгеновских лучей при помощи источника синхротронного излучения, как в стационарном режиме, так и при сдвиговом течении.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] Stolyarova, D.Yu. Electrorheological behavior of low filled suspensions of highly anisometric montmorillonite particles / D.Yu. Stolyarova, N.M. Kuznetsov, S.I. Belousov, S.N. Chvalun // Journal of Applied Polymer Science – 2019. Vol 136, № 25. – P. 47678.
- [2] Kuznetsov, N.M. Halloysite nanotubes: Prospects in electrorheology / N.M. Kuznetsov, D.Yu. Stolyarova, S.I. Belousov, S.N. Chvalun // EXPRESS polymer letters – 2018. Vol. 12, № 11. – P. 958-965.

УДК 539.24:537.63

МАГНИТНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ С ВЫСОКИМ ТАНГЕНСОМ ПОТЕРЬ ДЛЯ ДЕМПФИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Степанов Г.В.¹, Борин Д.Ю.² Крамаренко Е.Ю.³ Бахтияров А.В.¹ Емельянова А.С.¹,
Викуленков А.В.⁴, Стороженко П.А.¹

¹ АО «ГНИИХТЭОС» Москва, Шоссе Энтузиастов 38. gstepanov@mail.ru

² Технический университет Дрездена, 01062 Dresden, Germany

³ МГУ им. М.В.Ломоносова, Физический факультет, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2

⁴ НПО им С.А.Лавочкина, г. Химки, Ленинградская ул., д. 24

Высокоэластичные магнитные эластомеры исторически развивались как элемент в управляемых демпфирующих устройствах. Этот тип эластомеров называют магнитореологические эластомеры и широко исследуют их зависимости вязкоупругих свойств от приложенного магнитного поля. В последнее время было открыто более десяти различных свойств магнитоактивных эластомеров, зависящих от магнитного поля, однако их применение в качестве демпфирующего элемента находится на первом месте [1]. Несмотря на хорошие показатели по управляемому демпфированию, их широкое применение остаётся под вопросом из-за громоздкости оборудования необходимого для управления вязкоупругими свойствами, в первую очередь это большой вес и габариты электромагнитных катушек. Создание простых композитных материалов с высокими демпфирующими свойствами остаётся актуальной задачей. Таким эффективным материалом оказываются магнитные эластомеры с комбинированным магнитным наполнителем. Они содержат в своём составе магнитожёсткие и магнитомягкие частицы. После намагничивания, такой материал имеет остаточную намагниченность, что приводит к структурированию внутреннего магнитного наполнителя с образованием цепеподобных структур. Еще в большей степени такие структуры образуются и под воздействием внешнего магнитного поля. При деформации материала возникает внутреннее трение между частицами наполнителя, а также наполнителем и полимерной матрицей. Дополнительно полимерная матрица может содержать различные типы полимеров, что создаёт границу полимер-полимер. На такой границе вследствие деформации также создаётся повышенное трение. Всё это в целом приводит к тому, что тангенс потерь такого материала значительно превышает значения в стандартных резинах. Так магнитный эластомер с магнитожёстким наполнителем имеет изначально тангенс потерь около 0,3, который в магнитном поле непрерывно растёт, достигая значений 0,6-0,7 в поле 500 мТл. В смешанной полимерной композиции также повышается тангенс потерь.

Благодарность

Работа поддержана Грантом РФФИ 19-53-12039 и DFG BO 3343/3-1

Ссылки

[1] Г.В. Степанов, Е.Ю. Крамаренко. Двенадцать свойств магнитоактивного эластомера. 17-я Международная Плесская научная конференция по нанодисперсным и магнитным жидкостям, 6-9 сент. 2016, г.Плесь, Россия, Сб. научных трудов - С. 187-197.

УДК 548.1:539.199

НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИММЕТРИИ В ПОЛИМЕРАХТалис А.Л.¹, Рабинович А.Л.²¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва 119991, ул. Вавилова, 28²Институт биологии КарНЦ РАН, ФИЦ “Карельский научный центр РАН”,
Петрозаводск 185910, ул. Пушкинская, 11
E-mail: talishome@mail.ru

Симметрию соответствующего кристаллу разбиения трехмерного евклидового пространства E^3 на многогранники отображает федоровская группа; в общем случае отображение является лишь частичным, т.к. группы симметрии многогранников могут и не быть подгруппами данной федоровской группы. Это фундаментальное ограничение традиционной кристаллографии снимается при дополнении группами, подгруппы которых изоморфны федоровским группам. К таким группам относятся, прежде всего, группы симметрии n -мерных, $n > 3$, решеток, в частности, 8-мерной высокосимметричной кристаллографической решетки E_8 . В работе рассмотрены линейные подструктуры упорядоченных в E^3 структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров; для них удалось определить симметричную структурную единицу – тетраблок [1]. Симметрии этих цепей в E^3 могут определяться (некристаллографическими) симметриями линейных подструктур разбиений на правильные тетраэдры 3-мерных неевклидовых пространств. Такая возможность обусловлена существованием евклидовой метрики, *соприкасающейся* с данной (римановой) метрикой вдоль любой кривой [2, р.99]. Симметрия системы есть геометрический эквивалент физического требования минимума ее свободной энергии, поэтому необходимым (но не достаточным) условием энергетической выгодности обсуждаемых идеальных цепей-прототипов является их высокая симметрия. Нами выделены подобные цепи [2]: их группы симметрии вкладываются, например, в группу симметрии решетки E_8 или в группу Матье M_{24} . Для нескольких таких идеальных цепей выявлены их реализации (при физически допустимых, ~5%, искажениях длин ребер тетраэдров) среди полимеров. В частности, одна цепь определяет параметры α -спирали (полипептидной цепи белков). Информация о высокосимметричных цепях-прототипах может быть использована при разработке методов конструирования новых полимерных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (гос. зад. КарНЦ РАН № 0218-2019-0076, № г.р. АААА-А17-117031710039-3 - для А.Л.Р.).

Ссылки

- [1] Талис, А.Л. Симметрия структур, аппроксимируемых цепями правильных тетраэдров / А.Л. Талис, А.Л. Рабинович // Кристаллография. – 2019. Т.64, № 3. – С.341-350.
[2] Cartan E. Geometry of Riemannian spaces. – Brookline: Math Sci. Press, 1983. 506 p.

УДК 678.06

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ВЫСОКИМИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Тимаков Е.А.¹, Чижова Л.А.,¹

¹ *ФБГОУ ВО Владимирский Государственный Университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, г.*

Владимир, ул. Горького, д.87.

E-mail: okakie@yandex.ru

При повышении точности изготовления деталей на станках с ЧПУ необходимо повысить целый ряд показателей. Одно из таких необходимых требований - снижение коэффициента трения направляющих для станков до величины менее 0,05

Анализ требований к работе таких направляющих показал, что кроме низкого коэффициента трения к ним предъявляются высокая адгезия к металлу, высокая твердость, химическая стойкость и технологичность получения покрытий [1].

Обзор патентной и научно-технической литературы позволил установить, что этими свойствами могут обладать композиции на основе эпоксидных и полиуретановых олигомеров с наполнителями сульфидом молибдена, графитом и фторопластом [2-5].

В работе были исследованы зависимости коэффициентов трения выше указанных олигомеров, в зависимости от количества, как индивидуальных наполнителей, так и их смесей. Было установлено, что во всех случаях зависимость носит экстремальный характер. Показано, что при использовании в качестве наполнителя смеси сульфида молибдена и фторопласта-4 в соотношении 3:1 удалось получить композицию с коэффициентом трения 0.075.

Установлены основные технологические параметры, влияющие на трибологические показатели. Показано, что основными факторами являются: а) равномерность распределения частиц в массе связующего, и снижение скорости осаждения этих частиц при отверждении; б) необходимость дегазации компонентов.

Соблюдение вышеуказанных факторов позволило получать направляющие на основе реакционноспособных полимеров с коэффициентом трения 0,044.

Ссылки

- [1] Шорина, Н.С. Триботехническое материаловедение и триботехнология: учеб. пособие [Текст] / Под общей редакцией Н.Е.Денисовой. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 248 с.
- [2] Машков, Ю.К. Трибофизика и свойства наполненного фторопласта [Текст] / – Омск: ОмГТУ, 1997. – 192 с.
- [3] Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н. Механизм формирования и свойства трибоактивных наночастиц сульфидов молибдена // Нефтехимия. - 2010. - № 4. - С. 330-336.
- [4] Пат. 2451702 Российская Федерация, МПК С 08 L 61/10. Полимерный композиционный антифрикционный материал [Текст] / Бастраков В.М.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Марийский государственный технический университет. - № 2010145306/05; заявл. 08.11.10; опубл. 27.05.12 Бюл. № 15 – 5 с. : ил.
- [5] Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: Справочник [Текст] / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер – СПб: Профессия, 2010. – 1144 с. - ISBN: 978-5-91884-008-5.

УДК 541.6 + 678.021.16

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКРАШЕННЫХ АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.Б. Умерзакова, В.Д. Кравцова, Р.Б. Сариева

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,

E-mail: umerzak@mail.ru

К настоящему времени накоплены многочисленные данные по модификации полиимидов, получаемых в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» на основе различных диаминов и диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот, а также сополиимидов на основе этих диангидридов с диангидридами 3,3',4,4'-бензофенон-(БЗФ) и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО) кислот [1]. Актуальность проведения исследований в указанном направлении обусловлена необходимостью улучшения некоторых свойств алициклических полиимидов, таких как термические, механические, электрические и др.

Ранее в ИХН были осуществлены исследования по созданию окрашенных полиимидов. В последние годы в этом направлении были получены новые данные теоретического и прикладного характера. Синтезированы и изучены полиимиды (ПИ) на основе АБ и 4,4'-оксидианилина (ОДА) и аридалициклические сополиимиды (СПИ) на основе АБ, ДФО (при соотношении 80:20 мол. %) и ОДА, окрашенные одним из известных синтетических красителей – активным ярко-красным 6С (АК-6С).

В настоящей работе приведены результаты исследований оптических свойств СПИ. Установлено, что основные характеристики модифицированных красителем полигетероциклов практически не снижались, однако коэффициент пропускания уменьшался и прозрачными до 300 нм являются пленки, содержащие не более 2,0 мас. % красителя. Изучением спектров пропускания полиимидных пленок толщиной ≈ 27 мкм найдено, что по сравнению с исходным СПИ пропускающая способность композиции в видимой области при концентрации красителя $>1,0$ % снижается на 22–25 %. При большем количестве этого соединения, до 5,0 мас. %, пропускающая способность пленок снижается еще значительно. Поэтому для сохранения пропускающей способности в видимой области на уровне 50–60 % в СПИ вводили не более 2,0 мас. % красителя. Также выявлено, что интенсивность и границы пропускания пленок, высушенных при 150–250 °С близки, но после выдерживания в течение одного часа при 350 °С наблюдается небольшое смещение в длинноволновую область. Это может быть связано с появлением окраски в пленках за счет протекающих при высоких температурах структурных изменений в макромолекулах.

Ссылки

[1] Kravtsova V.D. Obtaining and investigation of new metal-containing polymer compositions based on acyclic polyimide / V.D. Kravtsova, M.B. Umerzakova, N.Ye. Korobova, R.B. Sarieva // Russ. J. Appl. Chem. – 2017. – № 11. – P. 1833-1839.

УДК 547.245

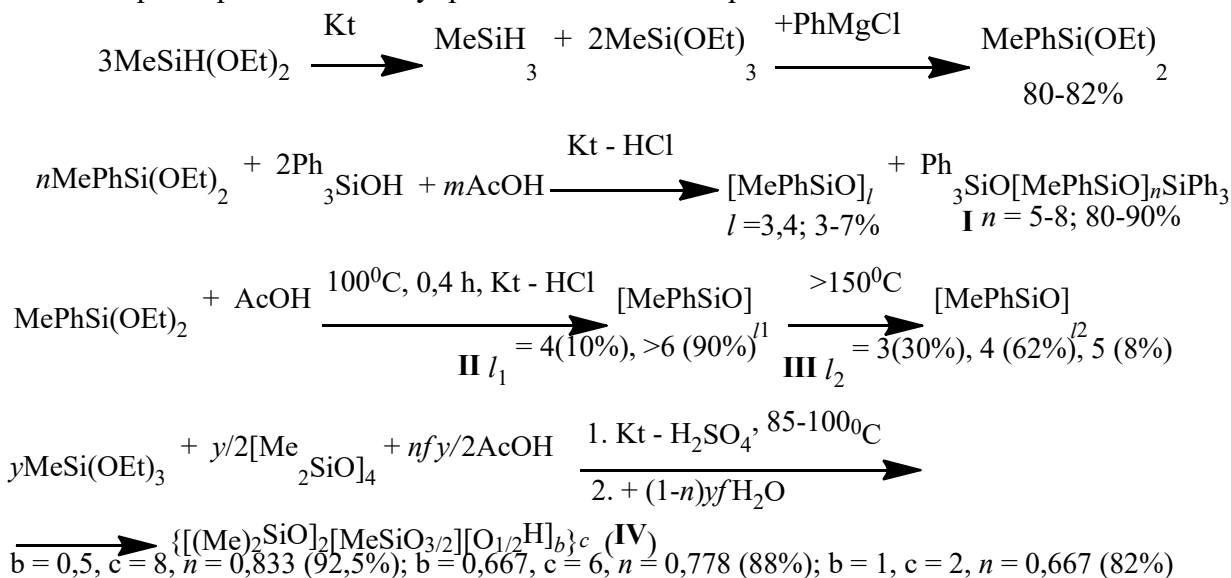
ПЕРЕРАБОТКА ПОБОЧНОГО МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА В ТРУДНОДОСТУПНЫЕ ОЛИГОСИЛОКСАНЫ

Федосов И.А., Стороженко П.А., Лебедев А.В., Иванов А.Г.

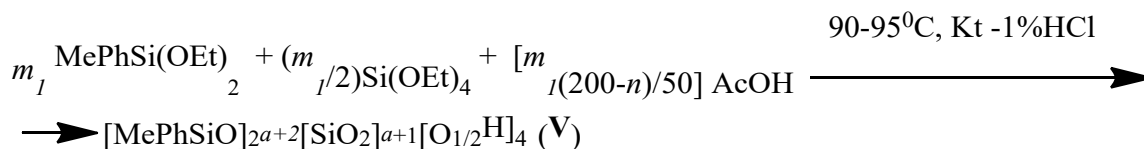
ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», г. Москва, Шоссе Энтузиастов, 38

E-mail: fedos-rybak62@mail.ru

Одним из удобных способов получения высокочистого метилсилана для электронной промышленности является метод, основанный на реакции каталитического диспропорционирования метилдиэтоксисилана. При этом даже в случае организации малотоннажного производства в качестве отходов образуются значительные количества метилтриэтоксисилана. Нами разработана приведенная ниже схема его утилизации в промышленно значимые, дефицитные, труднодоступные олигосилоксаны **I-V** через использование реактива Гриньяра или метода управляемой ацидогидролитической поликонденсации:



где для сохранения остаточных гидроксильных групп задаваемая степень конденсации $n \leq 0,833$, $f=3$ (функциональность алкоксисилана).



где n – задаваемая степень конденсации $\geq 90\%$, соответственно которой фактическое число спироциклов в молекулах олигометилфенилспироциклоксиланолов $a = 4-10$ при $n = 90-95,5\%$.

Все рассматриваемые реакции успешно апробированы в условиях опытного производства.

УДК 541.64

АНТИСТОКСОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ИК-ЛАЗЕРНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР

Хайдуков К.В.¹, Демина П.А.^{1,2}, Каримов Д.Н.¹, Рочева В.В.¹, Григорьев Ю.В.¹,
Генералова А.Н.^{1,2}, Хайдуков Е.В.¹

¹ ИФТ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 59

² ИБХ РАН Москва, ул. Миклухо-Маклая, дом 16/10

E-mail: haidukov_11@mail.ru

Современная биофотоника широко использует аддитивные технологии для создания трехмерных структур для биомедицинских применений. Несмотря на существование большого количества различных методов, основанных на фотополимеризации, выполнение процесса фотоотверждения в глубине рассеивающей среды остается сложной задачей, связанной с небольшой глубиной проникновения ультрафиолетового света, необходимого для возбуждения молекул фотоинициатора. Чтобы решить эту проблему, нами был предложен уникальный супрамолекулярный комплекс, содержащий фотоинициатор в комбинации с апконвертирующими наночастицами $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$, обладающими повышенным коэффициентом конверсии (10%). При облучении светом на длине волны 975 нм возможно реализовать резонансный перенос энергии от наночастицы на фотоинициатор, который запускает реакцию радикальной сшивки метакрилированной гиалуроновой кислоты (МГК) [1]. В этом случае активация процесса фотополимеризации может быть инициирована под действием света ближнего ИК диапазона, попадающего в окно прозрачности биоткани.

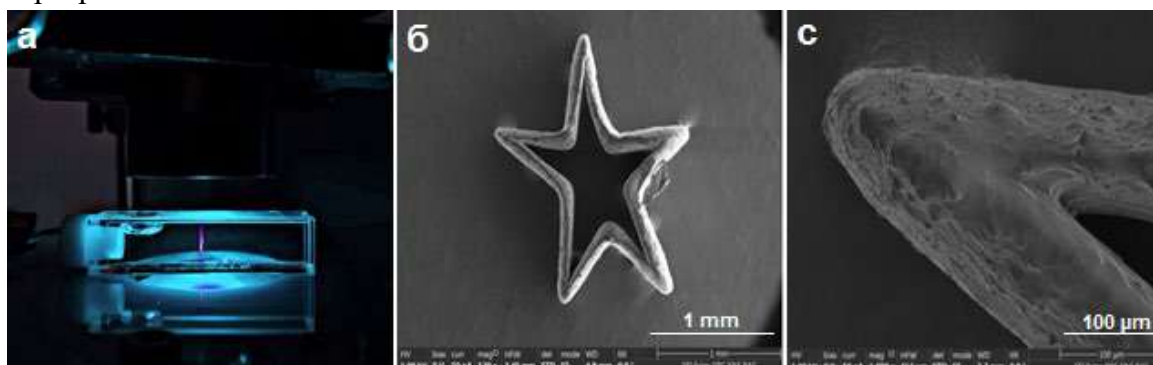


Рисунок 1. Фотоотверждение композиции из МГК, содержащей НАФ, в кювете: процесс фотоотверждения ИК-светом 975 нм (а), СЭМ фотография трехмерной микроструктуры в форме звезды длина 1 мм, высота 0,3 мм образующаяся в объеме жидкой фотоотверждаемой композиции (б, в).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части исследования микроструктур методами микроскопии), гранта РФФИ № 18-79-10198 (в части исследования фотополимеризации).

Ссылки

[1] Demina P. et al. Polymerization Assisted by Upconversion Nanoparticles Under NIR Light. P. 1-13.

УДК 539.3:539.6:541.66:541.68

МОДЕЛИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Харламова К.И.¹, Щербина М.А.², Мещанкина М.Ю.², Крашенинников С.В.³, Чвалун С.Н.^{2,3}

¹ РТУ-МИРЭА, Москва, улица Малая Пироговская, д. 1, стр. 5

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия, 119607, ул. Профсоюзная, д. 70

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия, 123182,
пл. ак. Курчатова, д. 1

E-mail: kseenka.kh@gmail.com

Одной из наиболее актуальных проблем в создании эластомерных материалов является моделирование требуемых свойств на стадии разработки технологии, для чего используют нелинейные феноменологические модели. В настоящей работе рассмотрены четыре наиболее важные и точные из них. Модель *Arruda-Boyce* включает в себя параметры, описывающие число связей внутри модели и значение напряжения при пределе текучести материала. Двухпараметрическая модель *Mooney-Rivlin* учитывает частоту молекулярной сетки зацеплений и степень отклонения структуры от статистической теории. Модель Ховарда описывается тремя параметрами: количеством эффективных узлов зацеплений, кратностью растяжения и количеством гибких единиц между узлами зацеплений. Модель скользящих узлов сетки молекулярных зацеплений (*slip-link*) описывается как количественными (плотность, энергия лабильных и стабильных узлов молекулярной сетки зацеплений), так и качественными (проскальзывание и ограниченная растяжимость) параметрами.

Нами проведены механические испытания материалов на основе силоксанового каучука марки СКТН-А, содержащие MQ-смола в количестве 0, 10, 20, 30, 40 масс.%, в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью. Для модельных расчётов полученные зависимости были преобразованы в координаты напряжение-кратность вытяжки, в результате установили зависимость параметров феноменологических моделей механического поведения от содержания MQ-смолы, влияние содержания MQ-смолы на структуру материала и качество связей.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№19-13-00391)

УДК 546.26, 543.57, 62-405.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИКРОФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ, ИНДУЦИРУЕМОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, В СИСТЕМЕ «ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ РЕЗОЛЬНЫЕ СМОЛЫ/ЭТИЛЕНЛИКОЛЬ» ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Давыдова Е.А., Сульянова Е.А., Синяков С.Д., Валуева М.И., Зеленина И.В., Пономаренко С.А.

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
Москва, 105005, ул.Радио, д.17
E-mail: khaskov@mail.ru*

Пористые углеродные матрицы могут быть использованы в мембранных технологиях, получении различных классов композиционных материалов, например, низкоплотных и уплотнённых углерод-углеродных композитов, керамоматричных композиционных материалов [1] и др. В настоящее время известно много методов и подходов получения пористых углеродных материалов со своими преимуществами и недостатками. Метод, основанный на микрофазовом разделении, индуцируемом полимеризацией (МРИП) [2], в порообразующих системах на основе термореактивных полимеров с высоким коксовым остатком и низкомолекулярным порообразователем, позволяет получать углеродные матрицы с развитой пористой структурой при относительно мягких условиях. В работе рассматривается влияние реакционной способности термореактивной основы, в качестве которой используются различные резольные смолы, и условий стадии МРИП (температура, время) на свойства углеродных матриц, получаемых после пиролиза полимеризованных порообразующих систем. Для анализа процессов МРИП, пиролиза и конечных продуктов использовали различные методы термического анализа, электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Показано, что увеличение реакционной способности резольной смолы посредством частичной замены фенола на метакрезол при её синтезе приводит к увеличению совокупного объёма мезо- и макропор (размер пор до 300 нм), увеличению поверхностной дефектности. Увеличение реакционной способности резольной смолы за счёт увеличения температуры МРИП приводит к аналогичным результатам.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 17-03-01163 А.

Ссылки

- [1] Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I., Davydova E.A., Sulyanova E.A., Sinyakov S.D., Valueva M.I., Zelenina I.V. The formation of Si-C-N interfacial coating on carbon fibers //Materials today: Proceedings. – 2018. - №5. - P. 26046-26051.
- [2] Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – ethylene glycol – p-toluenesulfonyl chloride //Materials Chemistry and Physics. – 2019. - V. 233. - P.236–241.

УДК 541(128+64):542.953.2:539.199

СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОМЕРА ТИПА АВ

Цегельская А. Ю.¹, Солдатова А. Е.¹, Семенова Г. К.¹, Дутов М. Д.², Абрамов И. Г.³,
Кузнецов А. А.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук 119991 Москва,
Ленинский пр., 47, Россия

³Ярославский технический университет 150023 Ярославль, Московский пр., 88, Россия
e-mail: pech651@yandex.ru

Для синтеза методом высокотемпературной каталитической сополиконденсации в расплаве бензойной кислоты (БК) сополиимидов (СПИ) различной топологии использовали АВ-мономер – 4-(3-аминофенокси)фталевую кислоту (АФФК) [1]. В твердом состоянии АФФК – кристаллическое вещество цвиттерионной структуры. При растворении в “активном” растворителе – расплавленной БК при 140°C АФФК переходит в форму аминодикарбоновой кислоты (Рисунок 1). Фрагмент фталевой кислоты может далее дегидратироваться до ангидрида, который вступает в автополиконденсацию [2].

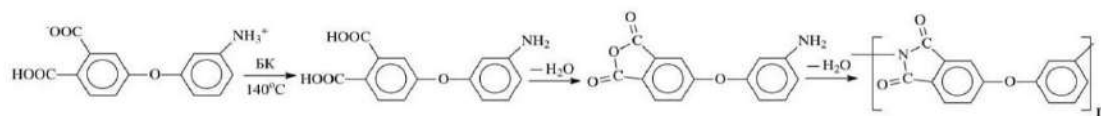


Рисунок 1. Схема автополиконденсации АФФК в расплаве БК

В качестве сомономеров АФФК для получения линейных (регулярной, микроблочной и блочной микроструктуры), звездообразных, сильно разветвленных СПИ использовали ди-, три- и тетрафункциональные мономеры, а также разный порядок их введения.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Ссылки

- [1] Kuznetsov A. A. Synthesis of Reactive Three-Arm Star-Shaped Oligoimides with Narrow Molecular Weight Distribution / Kuznetsov A. A., Soldatova A. E., Tokmashev R. Yu., Tsegelskaya A. Yu., Semenova G. K., Shakhnes A. Kh., Abramov I. G. //J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2018. Vol. 56, № 17. – P. 2004–2009.
- [2] Buzin P.V. New AB Polyetherimides Obtained by Direct Polycyclocondensation of Aminophenoxy Phthalic Acids /Buzin P.V., Yablokova M.Yu., Kuznetsov A.A., Smirnov A.V., Abramov I.G. //High Perform. Pol. – 2004. – № 16. – P. 505-514.

УДК 544.774.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ГЕЛЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИАНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Шевелева Е.Е.¹, Пименов В.В.¹, Благодатских И.В.², Вышиванная О.В.², Сахаров А.М.¹

¹ ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, Москва, 119991 Ленинский пр., 47

² ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, 119991 ул. Вавилова, 28

E-mail: sheveleva@ioc.ac.ru

Гели, полученные из разбавленного раствора дианоформальдегидной (ДФ) смолы, являются прекурсорами для формирования низкоплотных аэрогелей (~ 10 мг/см³) с высоким поровым объемом. Такие органические аэрогели низкой плотности востребованы в качестве мишеней в исследованиях по управляемому лазерному термоядерному синтезу. На первой стадии приготовления ДФ геля синтезировали смолу при конденсации диана (2,2-бис-[4,4'-дигидроксифенил]пропана) и формальдегида в водно-щелочном растворе при 27°C. По данным ГПХ смола представляла собой смесь олигомерных метилольных производных диана. Перед прогревом при T=220°C ДФ смолу разбавляли (C=12-2 мг/мл), вводили дополнительное количество СН₂О. Полученный в результате термообработки разбавленной смолы гель переводили в аэрогель с помощью сверхкритической сушки. [1]

Методами динамического и статического рассеяния света, эксклюзионной хроматографии и электронной микроскопии исследован механизм формирования золя и геля, показано, что процесс формирования геля представляет собой диффузионно-лимитированную кластер-кластерную фрактальную агрегацию формирующихся в ходе поликонденсации наночастиц золя. Определена фрактальная размерность агрегатов. Показано, что размеры первичных наночастиц и кластеров соответствуют размерам структурных единиц макропористых аэрогелей. Определено минимально необходимое количество формальдегида, которое обеспечивает сшивание по всему объему имеющих низкую плотность фрактальных агрегатов и приводит к формированию макропористой структуры с высоким поровым объемом и иерархической структурой с микро-, мезо- и макропорами. [2]

Ссылки

[1] Sheveleva, E. E. The Formation of Ultralow-Density Microcellular Diane-Formaldehyde Gels and Aerogels / E.E. Sheveleva, V.G. Pimenov, I.V. Pikulin, A. M. Sakharov// Polymer Science Series – 2016. Series B. Vol. 58, № 2. P. 173-182.

[2] Sheveleva, E. E . Synthesis, structure, and properties of bisphenol A formaldehyde sol—precursor of low-density aerogel // E.E. Sheveleva V.G. Pimenov, I.V. Blagodatskikh, O. V. Vyshivannaya, S.S. Abramchuk, A. M. Sakharov//Colloid and Polymer Science. - 2018,.Vol. 296, - P. 1313-1322.

Микросимпозиум Б

Полимеры для

медицины и

сельского хозяйства

Приглашённые доклады

УДК 541.64:539.199

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИОН-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ПРИМЕРЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Гаврилов А.А.,¹ Крамаренко Е.Ю.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет,
119991 Москва, Ленинские горы
E-mail: gavrilov@polly.phys.msu.ru*

Ионсодержащие системы вызывают большой интерес на протяжении десятилетий. Являясь в основном водорастворимыми, они находят многочисленные применения в различных областях, в частности, в медицине, пищевой, косметической, сельскохозяйственной отраслях. Кроме того, биологические макромолекулы, такие как ДНК, РНК и белки, несут заряды, и их функционирование невозможно понять без учета вклада электростатики. Несмотря на обширные исследования, свойства ионсодержащих систем поняты еще не так хорошо, как свойства их нейтральных аналогов: многие фундаментальные аспекты их поведения все еще остаются неясными. Во многом это связано с наличием дальнедействующих электростатических взаимодействий, вводящих в систему новые масштабы длины и конкурирующих с близкодействующими объемными взаимодействиями. С одной стороны, это обстоятельство открывает новые способы проектирования систем, реагирующих на стимулы, с другой стороны, оно вызывает сложности в понимании основополагающей физики и в разработке последовательного теоретического описания. В связи с этим компьютерное моделирование становится мощным инструментом для изучения поведения полиэлектролитов на микроскопическом уровне, для объединения теоретических моделей и экспериментальных данных, а также для прогнозирования новых явлений. В данном докладе будет сделан обзор современных огрубленных методов моделирования полиэлектролитных систем, а также показаны примеры применения таких подходов для исследования процессов перехода клубок-глобула, являющихся очень важными с биологической точки зрения (био-полиэлектролиты, такие как РНК или ДНК, плотно упакованы в клетках и вирусах, и роль электростатических взаимодействий в такой упаковке, по всей видимости, велика), и микрофазного расслоения в различных ионсодержащих системах. Кроме того, будет затронут вопрос моделирования систем с неоднородной диэлектрической проницаемостью. Исследование такого случая особенно важно для биополимеров, которые часто находятся в полярном растворителе – воде.

Благодарность

Авторы выражают благодарность РФ (проект 18-73-00128) и РФФИ (проекты 20-33-70164 и 18-53-45020) за финансовую поддержку исследований.

УДК 541(15+49+64):547.39

ВОЗМОЖНОСТИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Зезин А.А.¹

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова*

РАН 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70

E-mail: aazezin@yandex.ru

Радиационно-химические подходы обеспечивают синтез материалов, не содержащих примесей и широко используются для получения и стерилизации медицинских препаратов и инструментов. Особенно успешным этот метод оказался для синтеза функциональных гидрогелей и металлополимерных нанокомпозитов. Были разработаны подходы для синтеза гидрогелей и микрогелей с контролируемыми параметрами сшивания для использования в качестве эндопротезов, антибактериальных препаратов и средств контролируемой доставки лекарств. Металлополимерные нанокомпозиты применяются для синтеза антибактериальных и фунгицидных препаратов; широко используются для разработки биосенсоров и препаратов для диагностики и терапии рака. В работе обсуждаются возможности получения наночастиц контролируемого размера путем восстановления ионов металлов в облученных растворах, дисперсиях, покрытиях и пленках полимерных и интерполимерных комплексов с ионами металлов [1-3]. Получены материалы с регулярным пространственным распределением наночастиц по толщине пленки. Синтезированные материалы с локализацией наночастиц на поверхности пленок актуальны для разработки биосенсоров, систем очистки воды, и биомедицинских материалов с антибактериальными и фунгицидными свойствами. В водных растворах, содержащих винилтриазол и ионы золота или серебра была разработана методика однореакторного получения металлополимерных наногибридов. Влияние структуры наноматериалов на антибактериальные свойства обсуждается.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00608).

Ссылки

- [1] Zezin, A. B., Rogacheva, V. B., Feldman, V.I., Afanasiev, P., Zezin, A. A. From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2010. Vol. 158, №1-2. – P.84–93.
- [2] Klimov, D. I., Zezina, E. A., Lipik, V. C., Abramchuk, S. S., Yaroslavov, A. A., Feldman V. I., Sybachin, A. V., Spiridonov, V. V., Zezin A. A. Radiation-induced preparation of metal nanostructures in coatings of interpolyelectrolyte complexes. // Radiation Physics and Chemistry. – 2019. Vol. 162. – P. 23–30.
- [3] Zezin, A. A., Emel'yanov, A. I., Prozorova, G. F., Zezina, E. A., Feldman, V. I., Abramchuk, S. S., Pozdnyakov, A. S. A one-pot radiation-chemical synthesis of metal-polymeric nanohybrids in solutions of vinyltriazole containing gold ions // Mendeleev Communications. – 2019. Vol. 29. № 2. – P. 158–159.

УДК: 577.114:617-089.844

ХИТОЗАНОВЫЕ НЕКОВАЛЕНТНО СШИТЫЕ ГИДРОГЕЛИ КАК ОСНОВА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИРУРГИИ

Зубов В.П.^{1,2}, Сочилина А.В.¹, Майраслов К.С.², Чалых А.Е.³, Коновалова М.В.¹,
Царегородцева Д.С.^{1,4}, Свирщевская Е.В.¹, Вихров А.А.¹

¹ *Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, дом 16/10*

² *МИРЭА – “Российский технологический университет”, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, г. Москва, проспект Вернадского, дом 86*

³ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Р. Фрумкина, РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4*

⁴ *ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, 119991, Москва, ул. Трубецкая, д.8, стр. 2*

E-mail: zubov@ibch.ru

Гидрогелевые имплантаты на основе биodeградируемых природных биополимеров являются перспективной альтернативой малодоступным ауто-, аллотрансплантатам. Целью нашей работы являлась разработка методик получения нековалентно сшитых гидрогелей хитозана для решения различных задач реконструктивной и заместительной хирургии.

В докладе будут рассмотрены новые нековалентно сшитые гидрогели на основе хитозана:

- анизотропные гидрогели с неразветвленной и разветвленной системой направленных каналов на основе композиции хитозан/поливиниловый спирт, перспективные для регенерации периферической нервной системы и тканей с высоким содержанием кровеносных сосудов;
- мезопористые гидрогели с повышенной механической прочностью на основе хитозановой композиции с верхней критической температурой растворения, пригодные для регенерации тканей опорно-двигательной системы;
- медь-, цинк- и железосодержащие металлогели на основе водно-спиртовых растворов хитозана.
- мягкие инъектируемые гидрогели на основе хитозана, а также карбоксиметилцеллюлозы и гиалуроновой кислоты с добавками хелатора ионов кальция (ЭДТА) и солей цинка выступающих в качестве эффективных противовоспалительных имплантатов.

В *in vitro* и *in vivo* (в моделях на мышах) экспериментах было установлено, что указанные гидрогели (анизотропные и мезопористые) являются нецитотоксичными и биосовместимыми. Таким образом, разработанные гидрогели являются перспективными материалами для получения трансплантатов в заместительной хирургии и решения других медико-биологических задач.

УДК 54.16

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ СИСТЕМАХ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ВЫЗОВЫ

Красильников П.В.^{1,2}

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, Ленинские горы, 1, 12

² Евразийский центр продовольственной безопасности, Ленинские горы, 1

E-mail: pavel.krasilnikov@gmail.com

Продовольственные системы включают в себя все блоки цепочки от производителей к посредникам и потребителям сельскохозяйственной продукции. Каждый из блоков формируется таким образом, чтобы сохранить баланс между требованиями полноценного питания, экономической целесообразности и экологической безопасности. К сожалению, этот баланс не всегда соблюдается: в существующих общественно-экономических отношениях экономическая выгода часто оказывается более важной, чем продовольственная и экологическая безопасность. Для достижения желаемого баланса мы обращаемся к современным технологиям и инновационным материалам, в том числе к полимерным.

Использование полимеров в продовольственных системах имеет уже давнюю историю. Они используются в сельском хозяйстве, при хранении, транспортировке и упаковке сельскохозяйственной продукции. С одной стороны, полимерные материалы позволяют решить многие проблемы, связанные с производством, транспортировкой и упаковкой продукции. С другой стороны, именно в сельском хозяйстве и других компонентах продовольственных систем генерируется огромное количество отходов, состоящих из устойчивых к разложению полимерных материалов. Использование полимерных плёнок позволяет существенно снизить деградацию почв от ветровой и водной эрозии, оптимизировать водный и тепловой режим сельскохозяйственных почв, но в дальнейшем фрагменты этих плёнок загрязняют окружающую среду и пагубно воздействуют на почвенную биоту. Упаковка продуктов питания в полимерные контейнеры и бутылки обеспечивает потребителя лёгкой и химически инертной тарой, но захламление суши и моря пластиковыми изделиями принимает катастрофические масштабы.

В настоящее время перед химией полимеров стоит грандиозная задача по разработке экологически дружелюбных материалов для сельского хозяйства и других блоков продовольственной цепочки. Потребитель ожидает материалов нового поколения, которые могут легко разлагаться в природной среде.

Устные доклады

УДК 544.582.3:54-126

РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТКИ ПОЛИМЕРОВ КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

Бадун Г.А., Чернышева М.Г.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

E-mail: badunga@yandex.ru

Введение радиоактивных меток в полимеры является актуальной задачей в связи с их применением в виде радиофармпрепаратов для диагностики и терапии, прежде всего онкологических заболеваний. В случае радионуклидов металлов требуется создание конъюгата, в котором радиоактивная метка удерживается в составе молекулы с помощью специального линкера. Линкер должен прочно удерживать радионуклид, но не влиять на биораспределение и специфичность связывания конъюгата. Без дополнительных агенто-линкеров можно обойтись, если радионуклиды связывать с полимерной молекулой непосредственно ковалентной связью, однако набор таких радионуклидов невелик. На первых этапах разработки фармпрепаратов введение радиоактивных меток помогает решить задачу определения низких концентраций соединений в любых тканях и биологических жидкостях. В этом случае предпочтительно использовать радионуклиды биогенных элементов.

В докладе рассматриваются современные подходы к введению радиоактивных меток в полимеры. Особое внимание уделено методам введения трития. Достоинство этого радионуклида заключается в том, что его можно ввести практически в любую полимерную молекулу с сохранением ее свойств, работа с тритием не требует специальных мер безопасности в случае, если радиоактивность препарата менее 1 ГБк, что вполне достаточно для большинства исследований. Однако низкая энергия излучения трития вносит специфику в его регистрацию. В лабораторных экспериментах по изучению связывания полимеров с различными материалами и образования комплексов с биологически активными молекулами использование трития является очень эффективным.

Приводятся примеры получения меченных тритием полимеров синтетического и природного происхождения и их использования в химических исследованиях и для разработки лекарственных препаратов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-20147-мол-а-вед.

УДК 544.72:66.081.6:616-7

ОЦЕНКА ГЕМОСОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: СОПОСТАВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ И РЕЗУЛЬТАТОВ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕСТОВ

Богданова Ю.Г.¹, Боровкова Н.В.², Журавель С.В.²,
Горончаровская И.В.², Евсеев А.К.², Сторожева М.В.², Макаров М.С.², Белов Н.А.³,
Алентьев А.Ю.³

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1

² ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ»

Москва, 129090, Б. Сухаревская пл., д.3

³ ИХХС им. А.В. Топчиева РАН,

Москва, 119991, Ленинский просп., д. 29

E-mail: yulibogd@yandex.ru

Современная медицина использует большой ассортимент полимерных материалов, который динамично расширяется в связи с развитием синтетических подходов и принципов полимерного дизайна. При этом при решении конкретных практических задач актуальной остается проблема прогноза гемосовместимости полимерного материала, то есть сохранение его функциональных характеристик при длительном контакте с кровью без отрицательных последствий для живой системы. На сегодняшний день существуют физико-химические подходы к прогнозу гемосовместимости, использующие экспериментальные данные о смачиваемости поверхности материала, и медико-биологические методики, основанные на анализе компонентов крови, контактирующих с поверхностью материала. Вопрос о том, насколько согласуются результаты прогноза гемосовместимости в рамках этих подходов, остается открытым в связи с крайне ограниченным числом научных работ, выполненных в этой области на стыке физической химии поверхностных явлений и медицины. В данной работе исследованы полимерные материалы, перспективные для создания отечественных аппаратов экстракорпоральной мембранной оксигенации, предназначенных для поддержания газообменных процессов в крови пациентов в критических состояниях в течение длительного времени [1]. Проведено сопоставление прогноза гемосовместимости полимеров на основе физико-химических и медико-биологических тестов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госбюджетных тем №№ AAAA-A16-116030250108-3, № AAAA-A19-119020490055-4.

Ссылки

[1] Евсеев А.К., Журавель С.В., Алентьев А.Ю. и др. // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т.9– № 4. – С. 235-246.

УДК 544.023.2

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ

Большасов Е.Н.^{1,2}, Бузник В.М.³

¹ *Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.*

² *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 634055, г. Томск, пл. Академика Зуева 1.*

³ *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ, 105005, Москва, ул. Радио 17.*

Разработки в области пьезоэлектрических полимерных имплантатов, позволяющих стимулировать процессы восстановления функции поврежденных органов и тканей посредством электрической стимуляции без использования внешнего источника электрической энергии, имплантации батарей или электродов, вызывают значительный интерес в мире. В докладе представлены результаты использования отечественного сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ) при создании различных пьезоэлектрических имплантатов для приложений реконструктивно-восстановительной хирургии. Проведены комплексные сравнительные исследования пьезоэлектрических мембран, сформированных методами электро- и аэродинамического формования. Установлено, что разработанные мембраны не проявляют токсических свойств в системе *in vitro*, способствуют адгезии и пролиферации эндотелиальных и стволовых клеток, при этом обладают требуемыми физико-механическими свойствами [1]. Установлена возможность использования пьезоэлектрических полимерных мембран, сформированных методом электроформования для регенерации слизистых оболочек ротовой полости. Представлены результаты пилотных исследований по получению на основе сополимера ВДФ-ТеФЭ гидрофильных мембран для заживления гнойных ран. Установлена возможность использования имплантатов с композиционным пьезоэлектрическим покрытием для стимуляции процессов остеогенеза при накостном остеосинтезе. Показано, что композиционные пьезоэлектрические покрытия, сформированные на поверхности эластичных интрамедуллярных имплантатов для внутрикостного остеосинтеза, стимулируют формирование костной ткани в зоне остеотомии при удлинении длинной трубчатой кости методом комбинированного остеосинтеза [2].

Ссылки

[1] E.N. Bolbasov et al. The investigation of the production method influence on the structure and properties of the ferroelectric nonwoven materials based on vinylidene fluoride - tetrafluoroethylene copolymer, *Mater. Chem. Phys.* 182 (2016) 338–346.

[2] E.N. Bolbasov et al, Flexible intramedullary nails for limb lengthening: a comprehensive comparative study of three nails types, *Biomed. Mater.* 141 (2019) 025005.

УДК 678.674:632.95:631.8

ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ ФОРМЫ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ БИОРАЗРУШАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Бояндин А.Н.^{1,2}, Казанцева Е.А.³

¹ Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 660037, Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий, 31

² Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, Академгородок, 50/50

³ Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, пр. Свободный, 79

E-mail: araneus@mail.ru

Применение пестицидов и удобрений сопровождается проблемой длительного поддержания их оптимальных концентраций в сельскохозяйственной экосистеме. При внесении возникает пиковая концентрация, которая затем постепенно снижается. Один из подходов для преодоления этой проблемы заключается в депонировании препаратов в биodeградируемый носитель, постепенно высвобождающий активные вещества за счёт как простой диффузии, как и разрушения полимерного матрикса.

Разработаны сельскохозяйственные препараты пролонгированного действия на основе биоразрушаемых компонентов. Гербицидный препарат метрибузин депонировался в прессованные формы из биосинтетического поли-3-гидроксibuтирата (ПЗГБ) и его смеси с полиэтиленгликолем, поли-ε-капролактоном (ПКЛ) или древесными опилками. Показана зависимость выхода метрибузина от состава полимерной основы, длительный и постепенный выход препарата (от 30 до 70 суток и более), а также возможность его регулирования за счёт состава наполнителя. Экспериментальные формы удобрения аммиачной селитры были получены ее депонированием в прессованные формы из ПЗГБ и его смеси с древесными опилками, в том числе с дополнительным покрытием ПЗГБ. Скорость выхода удобрения из форм существенно замедлялась при наличии биополимерного покрытия (до двух месяцев и более). На примере пшеницы (*Triticum aestivum* L.) в лабораторных условиях показана эффективность применения разработанных форм по сравнению с внесением свободной аммиачной селитры.

Методом совместной экструзии гербицида метрибузина с ПКЛ при температуре выше температуры плавления обоих компонентов получены формы с длительным выходом, содержащие 10%, 20% и 40% гербицида. Исследована биodeградация полученных полимерных конструкций с метрибузином в модельной почве в течение 14 недель и выход пестицида в почву. Скорости деградации образцов увеличиваются при увеличении содержания пестицида: от 9% при 10%-ном включении гербицида до 20% при 40%-ном включении за 14 недель. Показано высвобождение 35-38% и 55% метрибузина из форм с 10-20%-ной и 40%-ной нагрузкой, соответственно, что, с учетом его почвенной деградации, позволило достичь содержания гербицида в почве, соответственно, 23-25% и 33% от исходно включенного в полимерный матрикс.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности разработанных сельскохозяйственных препаратов длительного действия и перспективности предложенных методов их получения.

Благодарность

Работа поддержана Минобрнауки России (тема госзадания FEFE-2020-0015).

УДК 541.68; 615.46

БИОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ

Григорьев Т.Е.¹, Антипова К.Г.¹, Луканина К.И.¹, Загоскин Ю.Д.¹,
Крашенинников С.В.¹, Чвалун С.Н.¹

НИИ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

E-mail: timgrigo@yandex.ru

Создание трехмерных биосовместимых носителей – матриксов, обладающих заданной морфологией и регулируемыми функциональными физико-химическими свойствами, является актуальной задачей науки о полимерах. Многопараметрическое управление характеристиками таких матриксов, разработка фундаментальных методик их получения, определяют перспективу дальнейшего развития регенеративной медицины. Наряду с биосовместимостью и пористой структурой матрикс должен обладать также биоадекватными физико-механическими характеристиками – как микромеханические характеристики оказывают влияние на процессы адгезии и дифференцировки клеток, так и прочностные характеристики материала влияют на биосовместимость и общую функциональность матрикса.

В докладе отражены основные подходы к созданию пористых материалов с настраиваемой структурой и свойствами: волокнистых нетканых, губчатых и гидрогелевых. Систематически исследована структура и биомеханическое поведение ряда тканей и органов, нативных и децеллюляризованных: кожи, трахеи, диафрагмы, аорты, желчного протока, легких, сердца, почек. Показано влияние процессов децеллюляризации и рецеллюляризации на стабильность к циклическим нагрузкам: при удалении клеточных компонент ткань теряет способность претерпевать многократные циклические деформации без потери прочности. Проведено сравнение биомеханического поведения синтетических и нативных матриксов. С применением различных моделей высокоэластичности показано влияние структурных элементов матрикса на его физико-механическое поведение.

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РНФ 17-13-01376

УДК 543.442.3;547.1'13;547.564;547.897

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И КАРБОНАТОВ

Карлов С.С.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет.**Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.**E-mail: sergej@org.chem.msu.ru*

Одним из основных вопросов, решаемых в 21-м веке в области развития технологий и материалов, является разработка новых процессов и синтез новых веществ, которые относятся к категории «eco-friendly». Важнейшими материалами подобного рода являются биоразлагаемые полимеры, спектр применения которых крайне широк: от упаковки и сельского хозяйства (например, удобрения с контролируемым высвобождением) до тонких медицинских технологий (например, тканевые скаффолды, шовные материалы, контейнеры для лекарств пролонгированного действия). Наибольшее распространение среди указанных веществ приобрели полимеры циклических сложных эфиров: полилактид, полигликолид, поли-ε-капролактон. В то же время, постоянно растет потребность и в новых типах подобных полимеров и сополимеров, значительно различающихся своими физико-химическими характеристиками, в связи с расширением спектра задач, которые решают с использованием биоразлагаемых полимеров. Основным способом синтеза, реализуемым сейчас в промышленных масштабах, является полимеризация циклического эфира (ROP) под действием инициатора, которым в большинстве случаев служит комплекс металла, являющийся кислотой Льюиса. Причем структура инициатора играет определяющую роль в синтезе полимера: ее варьирование позволяет с одной стороны изменять условия проведения процесса, а с другой - радикально изменять характеристики получаемых материалов (в том числе получать функционализированные полимеры, содержащие разные функциональные группы).

В настоящее время в этой отрасли химии актуальными являются две задачи: а) создание новых, более эффективных, чем существующие, каталитических систем для получения уже известных полимеров; б) синтез новых полимеров и сополимеров, в том числе и на основе ранее неизвестных мономеров, обладающих заданной структурой. В докладе будут представлены выполненные совместно с коллегами исследования автора, направленные на решения этих задач: посвященные синтезу новых металлосодержащих инициаторов, а также использованию этих производных для получения новых биоразлагаемых полимеров с заданной структурой.

Благодарность

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 18-29-17029).

УДК 60-7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФИКСАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ПОЛИМЕРНОМ МАТРИКСЕ

Михеева П.В.¹, Тетерина А.Ю.¹, Смирнов Ю.В.¹, Егоров А.А.¹, Минайчев В.В.²,
Теплова П.О.², Комлев В.С.¹

¹ *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия,
Москва, Ленинский проспект, д. 49, 119334*

² *Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, Россия,
Пуцино, Институтская улица, д. 3, 142290*

E-mail: mikheevap7@gmail.com

На сегодняшний день, в различных областях медицины (травматология, челюстно-лицевая хирургия) широко востребованы остеопластические материалы для заполнения приобретенных дефектов костной ткани. Наибольшее распространение при разработке таких материалов получили деминерализованные донорские костные матриксы (ДКМ) и синтетические кальцийфосфатные соединения (ФК) [1]. По отдельности использование данных материалов имеет ряд значительных недостатков, которые препятствуют полноценной регенерации, поэтому разработка метода и подбор условий для создания эффективного остеопластического материала, совмещающего выраженные остеоиндуктивные и остеокондуктивные свойства, остается актуальной.

Для создания материала, обладающего комплексом биогенных свойств костной ткани, необходима технология получения композитных материалов при физиологических условиях на основе органической и неорганической составляющих костной ткани. Использование коллагенового ДКМ и соединений ФК для данных целей были многократно обоснованы [2]. В данной работе была использована методика биомиметического осаждения низкотемпературных фосфатов кальция (брушита и октакальциевого фосфата) из буферных растворов на высокоочищенный ДКМ с максимально сохраненной архитектоникой по типу первичной минерализации костной ткани. Подобраны оптимальные условия образования равномерного активного неорганического слоя по всей поверхности пористого органического матрикса, которые соответствуют физиологическим.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00955 мол_а). Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН.

Ссылки

- [1] Wu S, Liu X, Yeung KWK et al. Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering. // Mater Sci. Eng. R Rep. — 2014. Vol. 80. — P. 1-36.
- [2] Сенотов А.С., Фадеева И.С., Кирсанова П.О., Акатов В.С. и др. Разработка остеопластических материалов с высоким потенциалом биоинтеграции для ускоренной регенерации костной ткани // Медицинский академический журнал. — 2016, Т. 16, № 4, С. 35-36.

УДК 541.64

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Нестерова Н.А., Некрасова Т.Н., Гаврилова И.И., Катасонова А.П., Панарин Е.Ф.

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

E-mail: lab.2305@mail.ru

В настоящее время большой интерес представляют полимерные комплексы лантанидов, которые широко используются в таких областях как биология, медицинская диагностика, ядерная медицина в качестве люминесцирующих зондов для визуализации и диагностики опухолей в биологических тканях, радиоактивных фармацевтических препаратов для радиотерапии онкологических заболеваний. Сочетание уникальных оптических и магнитных свойств ионов лантанидов со свойствами полимеров, таких как стабильность, пленкообразование, пролонгирование, предопределяет актуальность создания биосовместимых, водорастворимых макромолекулярных комплексов (ММК) лантанидов с высокой устойчивостью в водных растворах.

С целью получения ММК с ионами европия и тербия нами были синтезированы новые водорастворимые полимерные комплексоны, содержащие хелатные звенья п-аминосалициловой кислоты (ПАСК) на основе гидрофильного мономера N-винилпирролидона, и исследованы условия формирования и фотолюминесценции комплексов в водных растворах, изучена их стабильность в присутствии низкомолекулярных неорганических солей.

Синтез сополимеров, содержащих ПАСК проводили реакцией замещения в цепях водорастворимых сополимеров N-виниламидов, содержащих альдегидные группы (кротоновый альдегид и акролеин). Синтезированные комплексоны образуют интенсивно люминесцирующие комплексы с Eu^{3+} и Tb^{3+} . Формирование гетеролигандных комплексов Eu^{3+} с синтезированными сополимерами позволяет увеличить интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} в водных растворах более чем на порядок по сравнению с индивидуальным комплексом в присутствии низкомолекулярного солиганда теноилтрифторацетона (ТТА).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Исследование фундаментальных проблем синтеза и зависимости «структура – свойство» с целью создания новых веществ и материалов».

УДК 54.03+502/504

ПОЛИКОМПЛЕКСНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЧВЫ И ГРУНТА

Панова И.Г.¹, Хайдапова Д.Д.², Демидов В.В.², Ярославов А.А.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.40.

² Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.12.

E-mail: igpan@mail.ru

Описано взаимодействие противоположно заряженных полиэлектролитов (ПЭ), анионных гуматов калия и катионного поли-диаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ), приводящее к образованию полиэлектролитных комплексов (ПЭК), стабилизированных множественными солевыми связями между функциональными группами макромолекул. Варьирование соотношения полимерных компонентов позволяет регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс, заряд и агрегативную стабильность поликомплексов в водно-солевых растворах. Осаждение ПЭ и ПЭК на неструктурированном кварцевом песке и последующее высушивание образцов приводит к формированию твердых поверхностных корок из полимеров и песка, механическая прочность которых увеличивается при переходе от анионных гуматов калия через ПЭК к катионному ПДАДМАХ. Выявлена корреляция между составом ПЭК, выраженным в виде заряд-зарядового отношения обоих полимеров, и противозрозионной стойкостью полимерно-песчаных корок. Положительно заряженные поликомплексы со значительной долей взаимно нейтрализованных зарядов образуют наиболее устойчивые корки вследствие электростатических и гидрофобных контактов ПЭК с частицами песка.

Обработка поликомплексами улучшает структурное состояние эталонной пахотной почвы, чернозема, и ее устойчивость к водной эрозии. Максимальный эффект достигается при использовании положительно заряженного поликомплекса с мольным содержанием звеньев ПДАДМАХ 67%. Такой комплекс заметно смещает распределение (микро)агрегатов почвы в сторону частиц большего размера и практически полностью предотвращает смыв почвы и разрушение почвенных агрегатов в ходе 6 последовательных циклов обработки водой полученных образцов.

Поликомплексы – в отличие от катионного ПДАДМАХ – не препятствуют прорастанию семян и развитию растений. Результаты работы представляют интерес для решения широкого круга прикладных задач, включая разработку составов для стабилизации пахотных почв и создание защитных экранов при консервации/рекультивации полигонов твердых бытовых отходов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-25017).

УДК 633.511:632.4:57.044:581.132

НАНОАГРОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ХИТОЗАНА

Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, ул. Кадыри 7Б, Узбекистан

E-mail: polymer@academy.uz

С развитием нанотехнологий в мире развивается направление создания полимерных форм нанопрепаратов для медицины, фармацевтической промышленности и сельского хозяйства в форме лекарств, медицинских изделий и химических средств защиты растений для профилактики и лечения, как людей, так и сельскохозяйственных культур. Полимерные системы, в частности, наноструктурные полимеры на современном этапе развития науки о полимерах являются предметом активных изысканий ввиду возможностей достижения широкого спектра уникальных специфических свойств.

Известно, что наноструктурные производные хитозана обладают наиболее активными ростостимулирующими и биоактивными свойствами по сравнению с классическими аналогами. Эти свойства наноструктур зависят от их размера частиц. Нами синтезированы хитозанстабилизированные наночастицы (НЧ) d-металлов (5ч100 нм) и образцы наноаскорбат хитозана с размерами 100ч500 нм. Разработаны инструменты регулирования размера НЧ варьированием условий синтеза.

Исследована бактерицидная и фунгицидная активность и росторегулирующее свойство наноструктурных производных хитозана *Bombyx mori* на различных этапах вегетации с/х культур. Установлено, что наноаскорбат хитозана эффективно влияет на рост и развитие семян пшеницы по сравнению с эталоном Далтебу. Обнаружено, что наноаскорбат хитозана обладает более высокой ростостимулирующей активностью по сравнению с контролем: энергия прорастания увеличивается на 25,3%, всхожесть на 13%.

Выявлена бактерицидная и фунгицидная активность хитозанстабилизированных наночастиц меди по отношению возбудителей гоммоза - *Xanthomonas campestris* pv. *Malvacearum* и корневой гнили - *Fusarium oxysporium* pv. хлопчатника, а также монилиоиза - *Monilia cydoniae* Schell садовых культур, которые образуют стерильные зоны 26-32-27 мм соответственно.

Также определена эффективность нанополимерных препаратов хитозана *Bombyx mori*, применяемых при капсулировании семян с/х культур и изучена степень их влияния на физиологические процессы. Изучено влияние наноструктурных производных хитозана на набухаемость, обводненность, лабораторная и полевая всхожесть, темпы роста проростков, заболеваемость всходов корневой гнилью, поражаемость вредителями, маслячность, активность ферментов, дыхание, рост и развитие растений, а также урожайность.

УДК 541.18

МИКРО- И НАНОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ pH- ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ

Рудов А.А.¹, Портнов И.А.¹, Потемкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119234
E-mail: rudov@polly.phys.msu.ru*

Разработка интерактивных материалов на основе полимеров является сложной исследовательской задачей и имеет большой потенциал применения в области науки и техники. Среди множества функциональных полимеров, разрабатываемых до сих пор, полиэлектролитные полые микрогели, а также микрогели со структурой типа ядро-оболочка, являются перспективными кандидатами для создания нового поколения интерактивных наноконтейнеров [1,2]. К отличительным особенностям таких микрогелей от других коллоидных и полимерных систем относят устойчивость и структурную целостность, позволяющую использовать микрогели для одних и тех же целей многократно. Кроме этого, наличие мягкой, пористой, высокочувствительной к внешним воздействиям (Т, pH) оболочки-мембраны позволяет контролировать процессы поглощения/высвобождения гостевых молекул. А в случае полых микрогелей наличие полости должно значительно повышать вместимость наноконтейнеров в отношении «гостевых» молекул.

В данной работе методом мезоскопического компьютерного моделирования проведено исследование «захвата», удерживания и высвобождения заряженных глобулярных гостевых молекул полиэлектролитными микрогелями на примере природного белка цитохром С (cyt-c). Было рассмотрено влияние таких факторов, как особенности внутренней архитектуры микрогелей, в том числе тип и размер оболочки, наличие полости, распределение и доля ионизирующихся групп на процессы абсорбции-высвобождения cyt-c. В частности, было показано, что индуцированные изменением pH среды электростатические взаимодействия между микрогелем и белком являются движущей силой для перераспределения белков в объеме микрогеля.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2245.2020.3. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

- [1] Could multi-responsive hollow shell-shell nanocontainers offer an improved strategy for drug delivery? / W. Richtering, I. I. Potemkin, A. A. Rudov et al. // *Nanomedicine*. — 2016. — Vol. 11, no. 22. — P. 2879–2883.
- [2] Distribution of ionizable groups in polyampholyte microgels controls interactions with captured proteins: From blockade and “levitation” to accelerated release / W. Xu, A. A. Rudov, R. Schroeder et al. // *Biomacromolecules*. — 2019. — Vol. 20, no. 4. — P. 1578–1591.

УДК 54-02

РОЛЬ ПОЛИМЕРНОГО НОСИТЕЛЯ В СОЗДАНИИ И УПРАВЛЕНИИ СВОЙСТВАМИ МУЛЬТИЛЕКАРСТВЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛИПОСОМ

Сыбачин А.В., Ефимова А.А., Спиридонов В.В., Ярославов А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3

E-mail: sybatchin@mail.ru

Одной из задач современной медицины является создание лекарственных форм, несущих в себе несколько активных веществ (зачастую не смешивающихся между собой) в заданной пропорции, рассчитанной под индивидуального пациента. Формирование таких мультилекарственных форм с использованием индивидуального носителя: полимеров, мицелл, эмульсий и пр. – довольно затруднительно, поскольку зачастую комбинируемые биологически активные соединения различаются по гидрофобно-гидрофильному балансу или же способны реагировать между собой. Более универсальным носителем являются липосомы, которые благодаря своей структуре способны нести как водорастворимые соединения во внутренней полости, так и липофильные соединения в области жирных хвостов липидной мембраны. Однако, загрузка индивидуальной липосомы набором биологически активных соединений в заданном соотношении также трудно поддаётся контролю. Одним из способов решения поставленной задачи является сборка мультилипосомального контейнера на полимерном носителе. При этом каждая липосома может быть заполнена индивидуальным соединением. Использование электростатической адсорбции заряженных липосом на поверхности противоположно заряженного полимера позволяет формировать наноконъюгаты, построенные по принципу полимерное «ядро» с «оболочкой» из липосом. В данной работе мы рассматриваем влияние природы и структуры полимерного носителя на строение и свойства формируемых мультилипосомальных наноконтейнеров. В то время как синтетические поликатионные звёзды и щётки способны выступать просто в качестве «пассивного» носителя для анионных липосом, использование везикул из блок-сополимеров на основе полипептидов (лизина и лейцина) позволяет придать системе биodeградируемость при сохранении аналогичной морфологии. В свою очередь замена сложно организованного поликатионного «ядра» на микрогель открывает возможности для дополнительной функционализации носителя- так термочувствительный микрогель позволяет контролируемо разрушать адсорбированные липосомы, высвобождая их содержимое.

Таким образом, варьируя полимерный носитель можно изменять свойства мультилипосомальных контейнеров в зависимости от решаемой задачи.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект №19-03-00314

Стендовые доклады

УДК 678

СИНТЕЗ (СО)ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ

Агаева М.У.¹, Манкаев Б.Н.¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет.*

Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.

E-mail: milaneagayeva@gmail.com

В последнее время активно развиваются новые медицинские технологии регенерации тканей. Для успешной регенерации требуются «строительные леса» с особой механической стабильностью и, в то же время, биоразлагаемостью и биосовместимостью, а также с приемлемыми характеристиками поверхности, в том числе шероховатостью и пористостью, для обеспечения необходимого клеткам микроокружения. Полилактид, полигликолид и их сополимеры являются одними из наиболее часто используемых синтетических полимеров в тканевой инженерии. Однако такие полиэфиры являются жесткими материалами и не обладают достаточной эластичностью [1]. Политриметиленкарбонат (PTMC) представляет собой биоразлагаемый эластомер, который можно применять для изготовления скаффолдов. Этот полимер демонстрирует высокую растяжимость и способность к восстановлению формы, а также разлагается на некислотные и нетоксичные остатки. Комбинация полиэфиров и PTMC позволяет создавать материалы с механическими характеристиками и профилем деградации, подходящими для реконструкции сосудов. Использование мономеров циклических карбонатов с различными заместителями позволяет варьировать термические, механические, гидрофильные свойства, и придает (со)полимерам дополнительную функциональность [2]. PTMC может быть получен полимеризацией с раскрытием цикла триметиленкарбоната с использованием металлоорганических катализаторов. Для полимеризации с раскрытием цикла были использованы комплексы Zn, Al, Sn на основе лигандов N,N,N-типа.

В ходе данной работы был осуществлен дизайн и синтез функциональных мономеров, полученные соединения были использованы для синтеза функциональных поликарбонатов и их сополимеров, а также подбор эффективной каталитической системы, позволяющей создавать макромолекулы с характеристиками, пригодными для образования полимерного волокна.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-17029).

Ссылки

- [1] Dargaville B.L., Vaquette C., Peng H., Rasoul F., Chau Y.Q., Cooper-White J.J., et al. Cross-linked poly(trimethylene carbonate-co-L-lactide) as a biodegradable, elastomeric scaffold for vascular engineering applications // *Biomacromolecules* – 2011. Vol 12. – P. 3856–3869.
- [2] Gerhardt W.W., Noga D.E., Hardcastle K.I., Gracia A.J., et al. Functional Lactide Monomers: Methodology and Polymerization // *Biomacromolecules* – 2006. Vol 7, №6. – P. 1735–1742.

УДК 544.77.022.82: 43.42.061

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО СПИРТА И ВОДЫ В ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЯХ

Алексеева С.А., Баранец И.В., Кокотин И.В., Крючков А.Д., Надервель Т.А., Суханова Т.Е.

*Федеральное государственное унитарное предприятие "Ордена Ленина и Ордена трудового
красного знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика
С.В. Лебедева", Россия, Санкт-Петербург, 198035, ул. Гапсальская, 1*

E-mail: s.alekseeva@fgupniisk.ru

Полимерные гидрогели находят широкое применение как в медицине (материал для глазных линз, перевязок, стоматологических изделий и др.), так и в различных отраслях промышленности и физико-химических процессах, например, при полимерном катализе, мембранных процессах, и т.п.

Методами поляризационной микроскопии, ИК-спектроскопии, динамической вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование полимерных гелей, полученных смешением амфифильных молекул оксиэтилированного спирта (Синтанол АЛМ-10) и дистиллированной воды в диапазоне соотношений от 40/60 до 70/30. Бесцветные, прозрачные гели формируются самопроизвольно в течение нескольких секунд при соотношениях компонентов 50/50, 60/40 и в течение суток при соотношениях 40/60 и 70/30. При комнатной температуре и в статических условиях гели сохраняют форму и прозрачность более года. Максимальная динамическая вязкость, равная 930,2 Pa·s, обнаружена для геля с соотношением компонентов 50/50 при нагрузке 3367 Pa и скорости сдвига 3,4 сек⁻¹.

Анализ ИК-спектров показал рост интенсивности и полуширины полос, отвечающих за валентные колебания ОН⁻ групп и ножничные колебания δ_s (Н-О-Н), по мере увеличения в гелях содержания воды и, кроме того, сдвиг этих полос в область меньших частот, что свидетельствует об образовании межмолекулярных водородных связей в полимерных гелях. Напротив, оказалось, что смещение полос, характерных для сильных деформационных колебаний С-О в эфирной группе гидрофильной части амфифильных молекул (1087÷1099 см⁻¹) отсутствует, также как и средних ассиметричных валентных колебаний $V_{as}CH_2$, характерных для гидрофобной части амфифильных молекул (2924 см⁻¹), и слабых симметричных валентных колебаний V_sCH_2 гидрофильной части амфифильных молекул (2855 см⁻¹). При этом увеличение их интенсивности симбатно с ростом концентрации АЛМ-10 в гелях. В отличие от исходного АЛМ-10, в полимерных гелях амплитуда гидрофобных взаимодействий больше, чем гидрофильных.

Морфологическое исследование в режиме скрещенных николей показало развитое двулучепреломление гелей при комнатной температуре и формирование в них лиотропных ЖК-текстур. Обнаружена сложная зависимость численных значений температуры, формы и амплитуды пиков плавления, полученных методом ДСК, от концентрации компонентов в полимерных гелях.

УДК 541.64

АМФИФИЛЬНЫЕ ПРИВИТЫЕ И РАЗВЕТВЛЁННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, СПОСОБНЫЕ К САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Алиев Э.Э., Румянцев С.А., Заремский М.Ю., Мелик-Нубаров Н.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, г.Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3.

E-mail: elvin.aliev.1996@inbox.ru

Амфифильные сополимеры на основе ПЭГ представляют интерес как компоненты лекарственных систем, позволяющих реализовать направленный транспорт биологически активных веществ (БАВ), пролонгировать их действие, предотвратить побочное расходование, снизить токсичность. В настоящей работе использовано два способа получения привитых и разветвлённых сополимеров ПЭГ: 1) псевдоживая радикальная сополимеризация с использованием стабильных нитроксильных радикалов 2) нетрадиционный метод – так называемая “strathclyde” полимеризация.

В системе ММА – полиэтиленгликольметакрилат (ПЭГМА) – ДАК–ТЕМПО–H₂SO₄ получили две серии привитых сополимеров (с содержанием ПЭГМА - 10 и 30 вес.%) с выходом до 90 вес.%. По ходу полимеризации наблюдался рост молекулярной массы с конверсией, т.е. признаки «живого» процесса. Полученные сополимеры склонны к мицеллообразованию. Методом флуоресценции определили ККМ $3 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ мг/мл, методом динамического светорассеяния измерили радиус мицелл 80 – 100 нм и 30 нм для сополимеров содержащих 10 и 30 вес.% ПЭГМА соответственно.

Исследовали цитотоксичность полученных сополимеров и их взаимодействие с клетками аденокарциномы молочной железы человека MCF-7/ADR. Привитые сополимеры оказались нетоксичными даже при высоких концентрациях. В то же время они существенно повышали цитотоксичность доксорубина при концентрациях сополимера 0.003-0.1 мг/мл

Разветвлённые сополимеры получали сополимеризацией ПЭГ-акрилата с аллилацетатом по механизму “strathclyde”. Обычно этот процесс ведут в присутствии высокой концентрации сшивателя и передатчика цепи. В настоящей работе предложен вариант получения амфифильного сополимера, в котором в одном веществе, аллилацетате (АА), объединён мономер и передатчик цепи. Исследована относительная активность данных мономеров в сополимеризации. Получены растворимые амфифильные разветвлённые сополимеры АА с ПЭГ-акрилатом в присутствии 0,5, 1 и 2 мол.% сшивателя дивинилбензола. Выход сополимеров составляет 80-90%. Содержание АА в сополимере находится в интервале 45 – 48%.

Благодарность

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант №18-03-00707), а также проф. Черниковой Е.В за ГПХ-анализ и к.х.н. Будыниной Е.М. за ЯМР анализ сополимеров.

УДК 544.773.432

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПЭДОТ:ПСС

Антипова К.Г.¹, Вишневская М.В.¹, Крашенинников С.В.¹, Луканина К.И.¹, Готовцев П.М.¹,
Григорьев Т.Е.¹, Чвалун С.Н.¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д.1

E-mail: kris444ti@yandex.ru

Электропроводящие гидрогели широко применяют в качестве электродов в биотопливных элементах и биосенсорах, благодаря таким свойствам, как прозрачность; биосовместимость; способность к набуханию. Для получения электропроводящих гидрогелей используют различные сопряженные полимеры, одним из которых, является поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ). Он обладает высокой проводимостью и биосовместимостью. Добавление полистиролсульфоната (ПСС) в ПЭДОТ позволяет формировать водные суспензии ПЭДОТ:ПСС для получения гидрогелей. Для улучшения гелирующих свойств и физико-механических характеристик материала в структуру вводят функциональные наполнители. В нашей работе выбраны биосовместимые полимеры – йота-каррагинан (КРГ) и поливиниловый спирт (ПВС). Йота-каррагинан обладает высокой способностью к набуханию и легко формирует гели. Поливиниловый спирт придает механическую прочность и стабильность гидрогелю.

Гидрогели ПВС-КРГ-ПЭДОТ:ПСС (с соотношением компонентов 1:1:2) получены по методике, описанной в ранее [1]. Для материалов проведены механические испытания на растяжение и на прокол с предварительным циклированием (1000 циклов). Перед испытанием образцы набухали в дистиллированной воде в течение 48 часов. Из полученных данных рассчитаны модуль Юнга при растяжении – $0,73 \pm 0,15$ МПа и прочность – $0,27 \pm 0,08$ МПа. Удлинение при разрыве составило $49 \pm 4\%$. При циклических исследованиях выявлено изменение полной энергии деформации в процессе нагружения и разгрузки для начальных и конечных циклов на $52 \pm 2\%$. Наклон упругой области кривой после циклирования при разрыве образца составил $0,46 \pm 0,03$ Н/мм.

Таким образом, в ходе исследований получены материалы с характеристиками, соответствующими физиологическим значениям для мягких тканей.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №18-29-23024мк.

Ссылки

[1] Gotovtsev P. M., Badranova G. U., Zubavichus Ya. V., Chumakov N. K., Antipova Ch. G., Kamyshinsky R. A., Presniakov M. Yu., Tokaev K. V., Grigoriev T. E. Electroconductive PEDOT:PSS-based hydrogel prepared by freezing-thawing method // Heliyon. – 2019. – № 3. – P. e02498-02505.

УДК 54.056

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА АЛЬГИНАТ НАТРИЯ - НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Спиридонов В.В.¹, Антонова Ю.А.¹

¹ Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
г. Москва, Ленинские горы 1-3, 119991

E-mail: julia_antonova@bk.ru

Целью данной работы являлось получение магнитоуправляемых водорастворимых, стабильных, функциональных и биосовместимых полимерных нанокомпозитов.

В качестве прекурсора для получения магнитного оксида железа была использована соль Мора. В качестве полимерной матрицы - природный анионный полисахарид - натриевая соль альгиновой кислоты (алг-Na).

Синтез композиционного материала на основе альгината натрия и наночастиц оксидов железа проводился при комнатной температуре следующим образом: к 1 мл 2%-ому раствору альгината натрия приливали 1 мл раствора соли Мора, затем – 1 мл раствора гидроксида натрия, после этого по каплям прикапывали 1 мл раствора гипофосфита натрия. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 часов.

Было обнаружено, что содержание наночастиц в образцах регулируется соотношением исходных реагентов, использованных при синтезе. Размер наночастиц в полученных композитах не зависит от соотношения исходных реагентов и составляет около 11 нм.

Было показано, что при растворении в воде нанокомпозиты формируют коллоидные дисперсии микрогелевых частиц со средним гидродинамическим диаметром 160-230 нм и отрицательно заряженной поверхностью. Устойчивость к агрегации зависит от количества наночастиц, включенных в полимерную матрицу.

Была продемонстрирована чувствительность растворов нанокомпозитов к действию внешнего магнитного поля. Максимальное изменение температуры раствора образца композита при действии переменного магнитного поля составило 19 градусов.

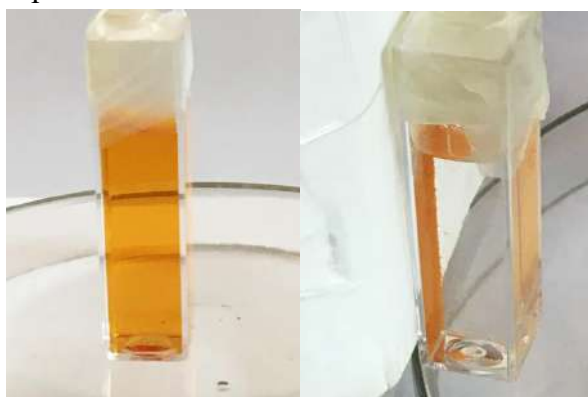


Рисунок 1. Магнитные свойства нанокомпозитов: раствор до и после действия магнитного поля.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 18-03-01024 А)

УДК 544.77:541.6

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Апряткина К.В.¹, Смирнова Л.А.¹

¹ *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

E-mail: apryatina_kv@mail.ru

Многочисленные исследования полимерных композиций, содержащих наночастицы (НЧ) различной природы, связаны с их уникальными оптическими, каталитическими, физико-химическими, биологическими и токсическими свойствами, которые во многом зависят не только от природы. Одной из важнейших особенностей нанокomпозитов является возможность регулировать физический отклик материала в зависимости от размера НЧ в его матрице.

Цель данной работы - исследование влияния природы полимерной матрицы (поливинилпирролидона, полиакриламида, хитозана, полидиметиламиноэтил-метакрилата, поливинилпиридина) на размерные характеристики НЧ золота и серебра, а также изучение теплофизических и физико-механических свойств полученных композитов.

На основании результатов спектрофотометрии и РМУ, показано, что в растворах хитозана на среднее значение размеров НЧ серебра влияет молекулярная масса полимера - чем она больше, тем меньше средний размер НЧ. Для хитозана с молекулярными массами $0,4 \times 10^5$ и $2,4 \times 10^5$, средние размеры НЧ Ag составили ~ 12 нм и ~ 8 нм соответственно.

Выявлено, что введение НЧ различной природы в состав полимера не приводит к изменению физического состояния композитов, но смещает температурные переходы в область более низких температур, что необходимо учитывать при практическом использовании этих материалов. Например, для композитов хитозана, содержащих НЧ серебра отчетливо наблюдается смещение температур расстеклования и начала термической деструкции в сторону меньших значений на 20 и 38°C соответственно. В случае НЧ золота в других полимерных матрицах наблюдается похожая картина. Одной из возможных причин наблюдаемого существенного понижения температуры стеклования полимерных материалов в присутствии НЧ Au и Ag заключается в их высокой теплоемкости. Внешнее температурное воздействие на материалы приводит к внутреннему разогреву системы в целом и «размораживанию» подвижности сегментов полимерных цепей при более низких температурах.

Показано, что нанокomпозиты, содержащие НЧ, обладают более высокой прочностью на разрыв – в среднем на 10 %, по сравнению с исходными полимерами.

УДК 677.017.632

СМАЧИВАЕМОСТЬ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННОГО МАТЕРИАЛА – ОТ ОТДЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН К НЕТКАНОЙ ПЛЕНКЕ

Багров Д.В.¹, Перунова С.В.² Павлова Е.Р.¹, Москалец А.П.¹, Клинов Д.В.¹

¹ ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА России, Москва, Малая Пироговская 1а, 119435

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Москва, Ленинский проспект, д. 4

E-mail: dbagrov@gmail.com

Нетканые пленки, сформированные методом электроспиннинга (электроформования) применяются в качестве фильтров, сенсоров, а также в ряде биомедицинских задач – в качестве раневых покрытий, хирургических пленок и заготовок для искусственных органов. Для большинства применений смачиваемость нетканого материала является одной из его ключевых характеристик. В данной работе проанализированы две экспериментальные системы, которые показывают зависимость смачиваемости электроформованного полимера от его химической структуры и укладки волокон.

Первая система состояла из сравнительно гидрофобного полиэфира (поли (оксипутирата-со-оксипалерата), ПОБВ) и гидрофильного белка, (бычьего сывороточного альбумина, БСА) [1]. Мы показали, что введение 30% белковой добавки не только резко увеличивало гидрофильность электроформованных пленок, но и давало им способность впитывать воду.

Вторая система представляла собой фольгу с нанесенными на нее электроформованными волокнами нейлона-11. Мы проследили зависимость краевого угла смачивания от доли поверхности, занятой волокнами нейлона-11. Было обнаружено, что при малом заполнении подложки волокнами краевой угол смачивания увеличивался по мере увеличения количества нейлона на подложке. Однако уже при заполнении $17 \pm 5\%$ краевой угол смачивания достигал максимума $125 \pm 5^\circ$, который характеризовал свободно стоящую пленку из нейлона, а не только отдельные волокна. По-видимому, при таком заполнении подложки волокнами капля воды, нанесенная на поверхность, переставала взаимодействовать с алюминием и взаимодействовала только с волокнами нейлона-11 и воздухом, который находился в порах между ними.

Результаты данной работы имеют значение для рационального использования электроформованных волокон в качестве фильтров для жидкости и биомедицинских изделий.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №19-74-00037

Ссылки

[1] Pavlova, E. R. Poly(hydroxybutyrate- co -hydroxyvalerate) and bovine serum albumin blend prepared by electrospinning / E. R. Pavlova, D. V. Bagrov, M. N. Kopitsyna, D. A. Shchelokov, A. P. Bonartsev, I. I. Zharkova, T. K. Mahina, V. L. Myshkina, G. A. Bonartseva, K. V. Shaitan, D. V. Klinov // J. Appl. Polym. Sci. – 2017. Vol. 134, № 29. – P. 45090

УДК 615.015.14

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКСО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКОВ ЖЕЛЕЗА: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Баймуратова Р.К.¹, Джардималиева Г.И.^{1,2}, Кыдралиева К.А.², Шарапова М.В.²

¹ ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН, пр-т академ. Семенова 1, 142432,
г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация

² ФГБОУВ «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)»,
Волоколамское шоссе 4, 125993 Москва, Российская Федерация

E-mail: Roz_Baz@mail.ru

Большинство существующих материалов-носителей лекарственных препаратов демонстрируют плохую емкость лекарственного препарата (обычно менее 5 мас. %) или быстрое высвобождение доли лекарственного средства [1]. В этом аспекте модульная структура пористых металлоорганических каркасов, состоящая из неорганических блоков, связанных между собой органическими линкерами, позволяет осуществлять целенаправленное конструирование материала с заданной функциональностью, тем самым создавать условия для специфического молекулярного взаимодействия лекарственного препарата и наноносителя, а значит и управлять процессом доставки препаратов.

В данной работе на первом этапе были разработаны способы получения мезопористых металлоорганических каркасов на основе оксо-центрированных комплексов железа и биосовместимых многоосновных кислот. На основе данных элементного анализа и термогравиметрического анализа, совмещенного с ДСК, нами были предложены брутто-формулы полученных металлоорганических координационных соединений. С помощью сканирующей электронной микроскопии и лазерной дифракции порошков оценена нанодисперсность полученных соединений. Удельную поверхность образцов и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота (при 77 К) на сорбционном анализаторе “AUTOSORB-1” (“Quantachrome”, США) статическим объемометрическим методом.

Дальнейшие исследования будут направлены на рассмотрение возможности использования полученных систем для целевой доставки лекарственных препаратов.

Благодарность

Работа выполнена по теме государственного задания, N гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4. Авторы выражают благодарность за помощь в проведении элементного и рентгенофазового анализов к.х.н. А.В. Иванову и Р.Ю. Рубцову.

Ссылки

[1] Постнов В.Н. Наноразмерные носители для доставки лекарственных препаратов//Биоэлектроника и биосенсоры. -2013.-№6(30).-С.16-27.

УДК 541.64:547.995.12

БИОСОВМЕСТИМЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХИТОЗАНА, РАСТВОРИМЫЕ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ, И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Благодатских И.В.¹, Тихонов В.Е.¹, Куликов С.Н.², Вышиванная О.В.¹, Безродных Е.А.¹

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, 119991, ул. Вавилова 28*

² *Казанский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии,
Казань, 420015, ул. Большая Красная 67
E-mail: blago@ineos.ac.ru*

Существенным ограничением для создания лекарственных форм на основе хитозана является потеря им растворимости при нейтральных и щелочных значениях pH и ухудшение абсорбционной способности в желудочно-кишечном тракте при переходе к нейтральным и щелочным условиям среды. Путем частичного ацилирования короткоцепных хитозанов с использованием бетаина нами получены нецитотоксичные производные, растворимые в щелочной среде и сохраняющие высокую антибактериальную активность в слабощелочных физиологических средах [1]. Нами впервые показана возможность формирования полиэлектrolитных комплексов (ПЭК) между частично бетаинированными хитозанами и слабыми поликислотами в слабощелочной среде, моделирующей физиологические среды [2]. Исследованы пределы растворимости ПЭК в зависимости от длины цепи и степени модификации полисахарида, а также от концентрации низкомолекулярного электролита. Проанализирована структура растворимых ПЭК.

Результаты работы показывают перспективность использования частично бетаинированных хитозанов для разработки новых лекарственных композиций для парентерального применения, а также для разработки биосовместимых и биodeградируемых систем доставки биологически активных соединений и генетического материала.

Ссылки

- [1] Blagodatskikh I.V., Vyshivannaya O.V., Alexandrova A.V., Bezrodnykh E.A., Zelenikhin P.V., Kulikov S.N., Tikhonov V.E. Antibacterial Activity and Cytotoxicity of Betainated Oligochitosane Derivatives // Microbiology, 2018. 87. – №5. – P. 725-731.
- [2] Blagodatskikh I.V., Vyshivannaya O.V., Samoilova N.A., Bezrodnykh E.A., Klemenkova Z.S., Kuryakov V.N., Tikhonov V.E., Khokhlov A. R. Soluble in weakly alkaline media polyelectrolyte complexes of betainated chitosan derivatives // Polymer Science. Ser A. Принято к публикации.

УДК 541.64:547.78

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИ(2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНЫ) С КАЛИКС[8]АРЕНОВЫМ ЯДРОМ

Блохин А.Н.¹, Разина А.Б.¹, Бурсиан А.Э.¹, Теньковцев А.В.¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, В. О. Большой пр. 31
E-mail: 44stuff44@gmail.com

Поли(2-алкил-2-оксазолин)ы – амфифильные биосовместимые полимеры, которые могут с успехом применяться в медицине для солюбилизации а также контролируемой доставки лекарственных препаратов [1].

В настоящей работе методом “прививка от” (“grafting from”) синтезированы звездообразные поли(2-алкил-2-оксазолин)ы нового типа, с каликс[8]ареновым центром ветвления. Октафункциональный инициатор полимеризации получен путём введения сульфонилхлоридных иницирующих групп в нижний обод трет-бутилкаликс[8]арена. Возможность применения сульфонилхлоридов для иницирования полимеризации 2-оксазолинов показана в предварительных исследованиях [2].

Исследована кинетика полимеризации (2-этил-2-оксазолин)а на полученном инициаторе, показано, что рост цепей протекает в соответствии с кинетикой первого порядка и замедленного иницирования не наблюдается.

Синтезированы образцы восьмилучевых звездообразных гомополимеров на основе 2-метил-, 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолинов, а также звездообразный блок-сополимер основе 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолинов. Структура полимеров подтверждена методами УФ и ЯМР спектроскопии.

В целях определения молекулярно-массовых характеристик, образцы полимеров были подвергнуты щелочному гидролизу, после чего поли(2-оксазолин)овые лучи были исследованы методом гель-проникающей хроматографии.

Исследована термочувствительность синтезированных полимеров в водных растворах концентрацией 0,5%. Точки помутнения наблюдались в диапазоне температур 36-60°C в зависимости от структуры полимера. Показана возможность образования водорастворимых полимерных комплексов с гидрофобными соединениями.

Благодарность

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

Ссылки

[1] Sedlacek O. Poly(2-oxazoline)s – are they more advantageous for biomedical applications than other polymers? / O. Sedlacek, B.D. Monnery, S.K. Filippov, R. Hoogenboom, M. Hruby // Macromol. Rapid Commun. – 2012. Vol. 33. – P. 1648-1662.

[2] Блохин А.Н. Механизм и кинетика полимеризации 2-оксазолинов, иницируемой сульфонилгалогенидами / А.Н. Блохин, А.Б. Разина, М.П. Курлыкин, А.В. Теньковцев // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2016. – № 2. – С. 39-46.

УДК 541.64:546.56

СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТ–СЕРЕБРО, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ

Боровикова Л.Н.¹, Плющенко А.В.¹, Яковлев И.В.², Писарев О.А.^{1,2}¹Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, 199004, Санкт-Петербург, Россия, Большой просп. В.О., д. 31²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Россия, ул. Политехническая, д. 29 e-mail: diadora3@mail.ru

Перспективным направлением разработки новых функциональных материалов на основе благородных металлов является разработка методов синтеза биметаллических наночастиц (БНЧ), так как они обладают уникальными электрическими, физико-химическими и оптическими свойствами, превосходящими свойства индивидуальных наночастиц (НЧ). Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) НЧ Ag является важным оптическим свойством, его изменение чрезвычайно интересно в случае БНЧ, изготовленных в форме «ядро-оболочка» или в виде смеси компонентов. Взаимодействие двух металлических компонентов в нанометровом размере позволяет изменять ППР в зависимости от количества компонентов, формы и размера БНЧ. Цель работы – синтез БНЧ висмут–серебро (БНЧ Bi–Ag) в смеси при использовании поливинилпирролидона (ПВП с M_w 55000) в качестве стабилизатора. БНЧ синтезированы в ходе реакций восстановления азотнокислого серебра ($AgNO_3$) и пентагидрат нитрата висмута ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) боргидридом натрия ($NaBH_4$) в водной среде при атмосферном давлении в присутствии ПВП. В реакционную систему одновременно вводились раствор ПВП, $AgNO_3$ и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, а затем $NaBH_4$. Концентрации компонентов менялись (C_{Bi} и $C_{Ag} = 1\text{--}5 \times 10^{-4}$ моль/л), концентрационные соотношения представлены в таб. 1. Все полученные системы были агрегативно стабильны и БНЧ имели унимодальное распределение по размерам.

Таблица 1. Спектральные, размерные и визуально наблюдаемые характеристики исследуемых систем.

№	Соотношение $Bi : Ag \times 10^{-4}$ моль/л	Визуально наблюдается	D_{max}	λ , нм	R_h , нм
1	1:4	Темно-коричневый раствор	1.164	410	127
2	2:3	Коричневый раствор	0.878	450	148
3	3:2	Бледно-коричневый раствор	0.666	435	127
4	4:1	Бледно-желтый раствор	0.302	415	148

Следует отметить, что с увеличением C_{Bi} и понижением C_{Ag} величина оптической плотности ППР (D_{max}) БНЧ в растворе понижалась, цвет раствора менялся от темно – коричневого до желтого. При этом наряду с гипохромным эффектом наблюдался также батохромный сдвиг длины волны (λ) максимума оптической плотности, что может свидетельствовать о различной внутренней структуре образующейся БНЧ. Кроме того, при соотношении $Bi:Ag$ 1:4 и 3:2 гидродинамический радиус комплекса составлял 127 нм, а при соотношении 2:3 и 4:1 – 148 нм. Это указывает на возможность регулирования размеров БНЧ при изменении концентрационного соотношения компонентов. Таким образом, при совместном введении прекурсоров металлов в реакцию восстановления образуются БНЧ Bi–Ag, спектральные и размерные характеристики и внутренняя структура которых зависит от концентрационного соотношения компонентов.

УДК 541.64+678

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ И ОБЪЕМНОЙ МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНА АЛЬДЕГИДАМИ НА СВОЙСТВА СФОРМОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Брюзгина Е. Б., Поликарпова А. Г., Ярцева В. М., Тужиков О. И.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, пр. им. Ленина 28, 400005

E-mail: cher-ekaterina18@yandex.ru

В последние двадцать лет наблюдается большой интерес к изучению хитозана, выделяемого из хитина, содержащегося в растительном и животном сырье. Рост количества исследований в этой сфере связан, прежде всего, со способностью хитина и хитозана разлагаться не только в окружающей среде, но и в организме человека под воздействием ферментов. Наличие у данных полисахаридов биodeградируемости, биосовместимости, биологической активности позволяет использовать их в косметологии, фармакологии и биомедицине [1]. Изделия на основе хитозана теряют форму в водно-щелочных и физиологическом растворах ввиду набухания. Целью работы является изучение особенностей химической модификации хитозана в растворе и на поверхности сформованных материалов [2] (пленок, волокон, губок и др.), приводящей к регулируемой деградации за счет изменения лиофильных свойств.

В настоящей работе используется хитозан ($M_n=200$ кДа, степень деацетилирования 82%) и ряд модификаторов (пропионовый, изовалериановый, салициловый альдегиды), различающихся структурой углеводородного радикала, что позволило выявить закономерности изменения физико-механических и лиофильных свойств пленок на основе исходного и модифицированного альдегидами хитозана.

Выявлена возможность использования полученных материалов в качестве раневых покрытий, что связано с их способностью к образованию новых клеток кожи человека. Получены хитозановые пленочные материалы с требуемым уровнем лиофильных свойств (угол смачивания до 110 град.), прочностью 50-80 МПа, относительным удлинением более 20%. Изучение разложения путем почвенной деградации показало, что спустя 75 дней образцы исходного хитозана (угол смачивания 66 град.) биodeградируют в почве на 99%, в отличие от образцов, обработанных альдегидами (угол смачивания 85-90 град.), потеря массы которых составила 70%, что говорит о возможности создания материалов, обладающих программируемым биоразложением.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-73-10147.

Ссылки

- [1] Бикбов, М. М. Полимерные гели и их применение в офтальмологии // ПМ. - 2017. – Т.110, №9. - С.38-42.
- [2] Чернышова, Е.Б. Hydrophobization of chitosan-based films with acrolein / Е.Б. Чернышова, А.С. Березин, О.И. Тужиков // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2017. - Vol. 90, Issue 7. - P. 1165-1170.

УДК 544.723.2.023.2

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ХИТОЗАНОМ И БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

Буняев В.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

E-mail: vitalii1992@mail.ru, badunga@yandex.ru

Идея использования углеродных наноматериалов для медицинских целей сталкивается с проблемой обеспечения их биосовместимости. Например, необходимо обеспечить стабильность углеродных нанотрубок (УНТ) в водных суспензиях. Для решения этой задачи используются синтетические и природного происхождения поверхностно-активные вещества и полимеры. Однако информация о количестве модифицирующих агентов, связавшихся с нанотрубками, прочности их удерживания и способности проникать в биологические ткани ограничена трудностями их определения.

В данной работе предлагается использовать меченные тритием вещества для определения их количества при связывании с УНТ и прочности удерживания в различных средах. В качестве модифицирующих агентов использовали биополимеры: полисахарид хитозан и белок бычий сывороточный альбумин (БСА). Тритий в них вводили методом термической активации на вольфрамовой проволоке.

Однослойные УНТ (Cheaptubes Ltd.) суспензировали в заранее приготовленных водных растворах меченых препаратов белка и/или полисахарида и выдерживали от двух до семи суток при температуре 25°C. Затем после центрифугирования по изменению концентрации раствора определяли равновесную адсорбцию биополимеров на УНТ. После промывания осадка водой проводили измерение его радиоактивности. Для надежного определения трития в осадке проводили растворение полимеров нагреванием в азотной кислоте.

В результате были определены изотермы адсорбции БСА и двух типов хитозана с молекулярной массой 50 и 208 кДа. Также исследовано последовательное модифицирование нанотрубок белком и хитозаном. В докладе проводится анализ влияния различных вариантов модификации на способность УНТ связывать биополимеры и на устойчивость полученных суспензий.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (18-33-20147-мол_а_вед).

УДК 544.773.432

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ МУКОАДГЕЗИВНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ИНТРАНАЗАЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ.

Ванчугова Л.В., Горшкова М.Ю., Обыденнова И.В., Валуев И.Л., Валуев Л.И.

ФГБУН ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, г. Москва, 119991, Ленинский пр., 29, Россия

E-mail: vanchugova@ips.ac.ru

Интраназальное введение физиологически активных веществ в организм является одним из старейших путей лекарственной терапии. Слизистая носа обильно снабжена кровеносными сосудами, что обеспечивает быстрое поглощение большинства лекарственных веществ (ЛВ), создает их высокую концентрацию в системном кровотоке и позволяет избежать разрушения лекарства при его прохождении через печень. Кроме того, часть ЛВ по чувствительным нервам попадает непосредственно в мозг и далее распространяется по его структурам по механизмам, не связанным с кровотоком [1,2].

Цель работы – синтез мукоадгезивной полимерной композиции, обеспечивающей адгезию ЛВ на слизистой носа; изучение ее стабильности и профиля высвобождения из неё ЛВ.

Получены гидрогели акриламида (ГПААМ) разной степени сшивки, а также ГПААМ в присутствии меркаптоуксусной кислоты и высокой концентрации персульфата аммония. Изучена стабильность ГПААМ в водных растворах, а также профиль высвобождения ЛВ на примере лидокаина гидрохлорида, фенилаланина и тирозина, различающихся растворимостью в воде. Показано, что скорость высвобождения аминокислот возрастала с увеличением их гидрофильности, а лидокаина – с ростом степени сшивки полиакриламидного гидрогеля, уменьшение степени сшивки которого ускоряло процесс разрушения полимерного носителя. Установлено, что оптимальный состав композиции, характеризующейся хорошей адгезией на слизистой носа, достаточно быстрым высвобождением ЛВ (15-30 мин) и разрушением носителя, соответствует слабо-сшитой полиакриламидной системе.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Госзадания (тема №3) ИНХС РАН.

Ссылки

- [1] Odeniyi M.A., Khan N.H., Peh K.K. Release and mucoadhesion properties of diclofenac matrix tablets from natural and synthetic polymer blends // Acta Pol. Pharm.- 2015. Vol. 72, № 3. – P.559-567.
- [2] Serra L., Domenech J., Peppas N.A. Design of poly(ethylene glycol)-tethered copolymers as novel mucoadhesive drug delivery systems // Eur. J. Pharm. Biopharm. – 2006. Vol. 63, № 1. – P.11-18.

УДК 541.64:546.57

КРИОГЕЛИ И ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИН/AgNO₃/ПВС СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

Вишневецкий Д.В.¹, Вишневецкая В.Ю.¹, Адамян А.Н.¹, Хижняк С.Д.¹, Пахомов П.М.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь, ул. Желябова 33, Россия

E-mail: rickashet@yandex.ru

В настоящее время продолжает расти интерес в области низкоконтентрированных супрамолекулярных гидрогелей на основе биологических веществ. Такой системой является гидрогель на основе L-цистеина и некоторых солей серебра [1]. Гидрогель способен оказывать сильное антимикробное и антибактериальное воздействие, проявлять активность в борьбе со многими известными штаммами вирусов, оказывать регенерирующее, ранозаживляющее действие на кожные покровы. Однако, использование данного гидрогеля в реальных условиях невозможно, т.к. он мгновенно разрушается и переходит в жидкое состояние при слабых механических воздействиях. Целью работы стал поиск возможности усиления механических свойств данного геля.

Гели на основе L-цистеина, нитрата серебра и поливинилового спирта (ММ = 50 и 100 кДа, степень гидролиза более 99%)) были получены следующим способом. На первой стадии, готовился цистеин-серебряный водный раствор (ЦСР) [1]. Далее, к созревшему в течение 24 ч. ЦСР добавлялся ПВС разных концентраций (0.002, 0.01, 0.02, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4.0 % масс. в конечной смеси). К полученной смеси добавлялся сульфат натрия (0.0001 % масс. в конечной смеси) в качестве инициатора гелеобразования. Часть гелей была высушена при 25 °С с получением тонких пленок. Другая была заморожена при -18 °С, после 24 ч. разморожена. Полученные водно-гелевые массы были отцентрифугированы (6 тыс. об/мин, 30 мин.), вода декантирована. Полученные криогели нанесены на подложку и высушены при 25 °С. В итоге получены пленки.

Методом УФ и ДСР анализа установлено, что вода, декантированная после стадии центрифугирования, не содержит L-цистеин/AgNO₃ супрамолекулярной системы. Методом УФ и ИК-спектроскопии показано, что L-цистеин/AgNO₃ супрамолекулярная система сохраняет свою нативную структуру в полученных пленках. Методом СЭМ исследована морфология пленок. Показано, что на образование макропористых структур и размеры пор оказывает влияние концентрация и молекулярная масса ПВС, что также независимо подтверждается данными ИК-спектроскопии. Методом элементного анализа установлено, что содержание серебра и серы в объеме пленок отличается от их содержания на поверхности, что подтверждает стабильность супрамолекулярной системы в матрице ПВС.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации, Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (СП-80.2019.4) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Ссылки

[1] Khizhnyak S.D., Komarov P.V., Ovchinnikov M.M., Zherenkova L.V., Pakhomov P.M. Mechanism of gelation in low-concentration aqueous solutions of silver nitrate with L-cysteine and its derivatives // Soft Matter. - 2017. - V.30. - №13. - P.5168-5184.

УДК 66.095.262-911.48

ГРАНУЛЬНЫЕ Se-СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

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

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия, В.О., Большой пр., д. 31

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия, ул. Политехническая, д. 29,
E-mail: irin-g16@yandex.ru

Актуальной задачей современного медицинского материаловедения является разработка гемосорбентов, способных регулировать гликемию в крови при лечении сахарного диабета, т.е. высокоселективно извлекать молекулы глюкозы из плазмы крови с сохранением гомеостаза.

Способность борной кислоты образовывать боратные комплексы с полигидроксилсодержащими соединениями можно использовать для создания в полимерной матрице сайтов связывания, обладающих аффинным средством по отношению к глюкозе.

Синтез гранульных Se-содержащих органо-неорганических полимеров осуществлялся методом свободной радикальной эмульсионной сополимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ДМЭГ) в присутствии наноконцентра Se-ПВП. Концентрация сомономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас%, соотношение сомономеров ГЭМА / ДМЭГ – 80 мол% / 20 мол%. Синтез осуществлялся при постоянном перемешивании (200 об/мин) при 37°C в течение 1 часа. Модифицированные полимеры были синтезированы при введении в полимеризационную смесь 4 мол%, 6 мол% или 8 мол% борной кислоты. Контрольный сорбент (Se-ГЭМА-ДМЭГ) был синтезирован аналогично, но без присутствия борной кислоты в полимеризационной смеси.

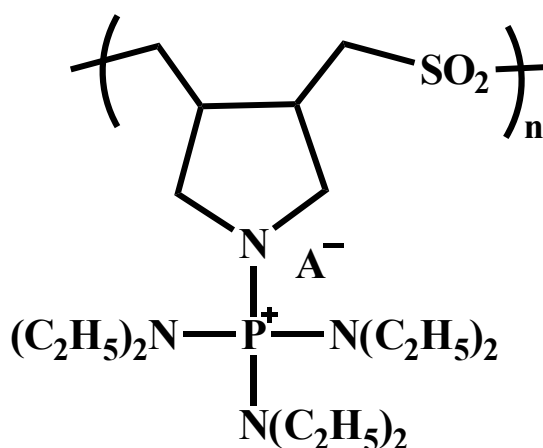
Было показано, что введение 4 мол% и 6 мол% борной кислоты практически не влияло на выход сополимера. В то время как введение 8 мол% приводило к значительному увеличению выхода.

При исследовании набухания и плотностных свойств синтезированных полимеров в воде наблюдалось уменьшение истинной плотности с увеличением количества борной кислоты, введенной при синтезе, и пористости модифицированных полимеров по сравнению с Se-ГЭМА-ДМЭГ. Это могло быть обусловлено тем, что борная кислота принимала участие в процессе синтеза полимерной матрицы в качестве дополнительного сшивающего агента.

Таким образом, был разработан метод синтеза гранульных Se-содержащих полимеров при введении 4 мол%, 6 мол% и 8 мол% борной кислоты.

УДК 544.165-544.7

НОВЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА: СИНТЕЗ И БИМЕДИЦИНСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Горбунова М.Н.¹, Лемкина Л.М.², Кисельков Д.М.¹¹ «ИТХ УрО РАН», Пермь, ул. Королева 3² «ИЭГМ УрО РАН», Пермь, ул. Голева, 13E-mail: mngorb@yandex.ru

Методом радикальной сополимеризации синтезированы биоцидные сополимеры диаллиламинофосфониевых солей с диоксидом серы общей формулы где $A = Cl^-$ (ДААФ-Cl) или BF_4^- (ДААФ- BF_4) [1].

Восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в растворе фосфорсодержащих полисульфонов были получены новые растворимые устойчивые наноконпозиты серебра. В УФ-спектрах растворов полученных наноконпозитов наблюдается характерная полоса плазмонного поглощения с максимумом в области 393-396 нм.

Вид спектров поглощения и полуширина максимума свидетельствуют об образовании золей с изолированными наночастицами серебра сферической и эллиптической форм. На рентгеновских дифрактограммах наноконпозитов имеется аморфное гало полимерной матрицы и интенсивные рефлексы нульвалентного металлического серебра. Средний размер наночастиц серебра, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера, составляет 16-18 нм.

Новые наноконпозиты на основе фосфорсодержащих полисульфонов обладают цитотоксической активностью в отношении культур клеток рабдомиосаркомы RD и меланомы MS. Обнаруженная биологическая активность наноконпозитов делает их перспективными для разработки новых лекарственных средств таргетного действия для терапии злокачественных новообразований.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590019-р_а.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные, аналитические и биологические исследования.

Ссылки

[1] Gorbunova, M.N. Polysulfones on the base of new diallylaminophosphonium salts / M.N. Gorbunova, A.I. Vorob'eva // Macromol. Symp. – 2010. – V. 298. – P. 160-166.

УДК 547.16

ОЛИГОМЕРНЫЕ ОРГАНОФОСФАЗЕНОВЫЕ НОСИТЕЛИ КОРОТКИХ АНТИСМЫСЛОВЫХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9

E-mail: mikgorlov@gmail.com

Актуальность представленной научной работы обусловлена необходимостью создания эффективных носителей различных биологически активных веществ. В частности, перспективным направлением исследований в указанной области является создание полимерных носителей антисмысловых олигонуклеотидных последовательностей, которые могут быть применимы, например, при лечении онкологических заболеваний [1] и других болезней с генетической предрасположенностью, а также для создания инсектицидов нового поколения [2]. Существующие полимерные носители на основе таких широко распространённых соединений как полиэтиленмин, поли-L-лизин, хитозан [3], обладают рядом недостатков, например, высокой токсичностью, обусловленной избыточным положительным зарядом цепи или продуктами разложения, низкой эффективностью трансфекции. Возможность варьирования характеристик олигомерных линейных органофосфазенов в зависимости от выбора боковых заместителей делает данные соединения перспективными в рассматриваемой области исследований [4]. Следует отметить, что фосфазеновая цепь является биосовместимой и биоразлагаемой, а продукты разложения олигофосфазенов представляют собой нетоксичные гидрофосфаты аммония и боковые фрагменты, состав которых возможно контролировать. Разработанная инновационная методика одностадийного синтеза [5] базовых хлорфосфазенов из легкодоступных соединений позволяет снизить себестоимость итоговых носителей и точно регулировать их молекулярно-массовые характеристики. Представленное исследование посвящено созданию носителя на основе олигомерного фосфазена с боковыми фрагментами, содержащими аминогруппы, в частности, были получены образцы с N,N-диметиламиноэтилендиаминными группами, а также фосфазены со смешанными заместителями, содержащие циклические амины для снижения цитотоксичности комплексной системы.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] Spack E.G., Sorgi F.L. Developing non-viral DNA delivery systems for cancer and infectious disease // Drug Discov. Today. 2001. Vol. 6, № 4. P. 186–197.
- [2] Oberemok V. V et al. // Pestic. Biochem. Physiol. Elsevier, 2016. Vol. 131. P. 32–39.
- [3] Hein S. et al. Chitosan composites for biomedical applications: Status, challenges and perspectives // Mater. Sci. Technol. 2008. Vol. 24, № 9. P. 1053–1061.
- [4] Teasdale I., Brüggemann O. Polyphosphazenes: Multifunctional, biodegradable vehicles for drug and gene delivery // Polymers (Basel). 2013. Vol. 5, № 1. P. 161–187.
- [5] Gorlov M. V. et al. A direct synthesis of Cl₃P=NSiMe₃ from PCl₅ and hexamethyldisilazane // J. Organomet. Chem. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 818. P. 82–84.

УДК 544.773.432

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Горшкова М.Ю.¹, Волкова И.Ф.¹, Григорян Э.С.¹

¹ ИХХС им. А.В.Топчиева РАН 119991, Москва, Ленинский пр-т, 29.

E-mail: mgor@ips.ac.ru

Одной из актуальных задач современной полимерной химии является создание систем, работающих по принципу обратной связи, способных изменять свои свойства в ответ на изменение внешних условий. Подобные системы особенно востребованы для биомедицинских применений, поскольку незначительные изменения значений pH, солевого фона, температуры могут запускать их действие, обеспечивая например, их накопление в целевых органах и тканях, высвобождение лекарственных веществ с необходимой скоростью. Наиболее перспективными для создания таких систем представляются биосовместимые, биodeградируемые полисахариды, в частности альгинат натрия, наличие в каждом звене которого карбоксильных групп, определяет возможность получения на его основе микро- и наночастиц и гидрогелей. Обычно для получения альгинатных гелей используют соли поливалентных металлов, однако их стабильность весьма ограничена. Химические сшивки обеспечивают образование стабильных систем, но для их получения необходимо или проведение модификации полисахарида, или применение полифункциональных реагентов и органических растворителей. В результате возникает необходимость очистки гелей от примесей, наличие которых может вызывать проявление токсичности. Альтернативным способом получения гидрогелей, позволяющим существенно упростить процесс, является формирование интерполимерных сетей. Целью настоящей работы явилось изучение возможности получения гелей на основе интерполимерных сетей, сформированных в смесях альгината натрия и сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (МВЭМА), который в гидролизованном виде является поликислотой с высокой плотностью зарядов. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что формирование гелей происходит за счет образования водородных связей между карбоксильными группами МВЭМА и гидроксилами альгината. При этом повышение температуры обработки гелей приводит к перестройке водородных связей, что существенным образом влияет на их структуру. Показано, что, изменяя соотношение компонентов, температуру сшивки, молекулярную массу компонентов можно регулировать свойства гелей. Полученные системы проявляли зависимое от солевого фона и pH среды набухание, определяющее кинетику выделения модельного лекарственного вещества - лидокаина. Таким образом, разработан способ получения гидрогелей альгината натрия с полимерным сшивателем, не требующий проведения модификации полисахарида, использования органических растворителей, дополнительных реагентов и обеспечивающий получение гелей с контролируемыми свойствами; продемонстрирована возможность использования полученных гелей как платформы для pH-чувствительных систем доставки ЛВ.

Благодарность

Авторы выражают благодарность *Молотковой Н.Н. и Шелониной И.М.*, сотрудникам НИИПМ им.С.Г.Петрова, за ИК-Фурье исследование образцов. Работа выполнена в рамках Госзадания (тема №3) ИХХС РАН.

УДК 541.64; 532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА АЛКИЛИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-МЕТИЛ-N- ВИНИЛАЦЕТАМИДА И N-МЕТИЛ-N-МЕТИЛВИНИЛ АМИНА

Гостева А.А.¹, Доммес О.А.¹, Окатова О.В.¹, Колбина Г.Ф.¹, Гаврилова И.И.¹,
Панарин Е.Ф.¹, Павлов Г.М.¹

¹ *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,*

Санкт-Петербург, Большой пр. В.О. 31

E-mail: anna.gosteva.imc@gmail.com; georges.pavlov@mail.ru

Поиск новых полимеров-носителей для доставки биологически активных веществ является актуальной междисциплинарной проблемой. В связи с этим большой интерес представляют амфифильные полимеры, например алкилированные сополимеры на основе N-виниламидов, способные образовывать унимолекулярные мицеллы [1].

Сополимеры были получены частичным гидролизом гомополимера до степени заряда 15%, а затем алкилированы йодистыми алкилами ($C_6H_{13}I$, $C_8H_{17}I$, $C_{10}H_{21}I$, $C_{12}H_{25}I$).

Разбавленные растворы амфифильных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина с различной длиной бокового радикала в водном растворе NaCl были изучены комплексом методов молекулярной гидродинамики: скоростной седиментацией, поступательной диффузией и вискозиметрией.

Определены гидродинамические характеристики изолированных макромолекул (характеристическая вязкость, коэффициент седиментации, коэффициент диффузии). Молекулярные массы рассчитаны из седиментационно-диффузионного анализа по уравнению Сведберга. Наблюдалось резкое уменьшение гидродинамического объема и заметное увеличение эффекта двойного лучепреломления в растворах сополимеров с самой длинной боковой цепью ($\sim C_{12}H_{25}$), что указывало на проявление иной самоорганизации таких макромолекул в растворе. С целью изучения характера их самоорганизации были проведены исследования сополимеров одинакового состава, содержащие 12 атомов углерода в боковой цепи в интервале молекулярных масс: 50000-125000 г/моль. Полученные скейлинговые уравнения, связывающие величины характеристической вязкости ($[\eta]$), коэффициентов седиментации (s_0) и поступательной диффузии (D_0) с молекулярной массой, показали, что величины скейлинговых индексов ($b_s \approx 2/3$, $b_D \approx -1/3$, $b_\eta \approx 0$) характерны для компактных систем с практически постоянной асимметрией в гомологическом ряду. Полученные результаты являются экспериментальным доказательством того, что в исследованном интервале молекулярных масс, макромолекулы с боковой цепью ($\sim C_{12}H_{25}$) представляют собой компактные унимолекулярные системы.

Ссылки

[1] Pavlov, G.M., Unimolecular micelles based on amphiphilic of N-methyl-N-vinylacetamide copolymers / G.M. Pavlov, G.F. Kolbina, O.V. Okatova, I.I. Gavrilova, E.F. Panarin // Doklady Chemistry. – 2015. Vol. 463, Part 1. – P. 181–184.

УДК 539.22

РАЗРАБОТКА БИОАДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ РЕКОМБИНАНТНЫХ СПИДРОИНОВ

Давыдова Л.И., Богущ В.Г., Сидорук К.В., Дебабов В.Г.

НИИ "Курчатовский институт"- ГосНИИ Генетика, г.Москва, 1-й Дорожный проезд, 1

E-mail: davidovlu@gmail.com

В настоящее время отсутствуют материалы медицинского назначения, обладающие биосовместимостью, биodeградебельностью и способные при этом соединять ткани во влажной среде, в том числе в кровяном русле. Уникальным природным адгезивом, работающим в водной среде, являются адгезивные белки ноги мидий (Mussel foot proteins, Mfp), клеящие свойства которых определяются присутствием L-3,4-дигидроксифенилаланина (ДОФА), образующимся в некоторых Mfp в результате модификации остатков тирозина тирозиназой. ДОФА формирует несколько видов связей (вплоть до ковалентных) с субстратами, обеспечивая прочное прикрепление мидий к любым поверхностям в морской воде. Сходные свойства с белками мидий имеют рекомбинантные аналоги спидроинов - белков каркасной нити паутины пауков-кругопрядов - rS1/9 и rS2/12. Эти белки, получаемые из биомассы дрожжей-сахаромицетов, обладают прочностью, эластичностью, упругостью, а также биосовместимостью, биodeградебельностью и неиммуногенностью, в связи с чем имеют высокий потенциал для использования в качестве материалов для регенеративной медицины. При этом, благодаря амфифильной природе, периодичности, высокому рI (>10,4) и относительно высокому содержанию остатков тирозина, они имеют схожесть с адгезивными белками ноги мидий. Оказалось, что рекомбинантные спидроины также обладают достаточно высокими клеящими свойствами на образцах ПВХ, металла, кожи, костей. Например, на ПВХ прочность склеивания, определяемая путём разрыва клеевого соединения методом сдвига, составляла от 1,25 МПа (rS1/9) до 1,57 МПа (rS2/12). Это объясняется, видимо, амфифильной природой этих белков с чередованием довольно коротких гидрофильных и гидрофобных (блоки поли-Ала длиной 5-8 аминокислотных остатков) участков, что позволяет спидроинам образовывать пленки на любых поверхностях, включая тефлон. Для повышения клеящей способности белки rS1/9 и rS2/12 были подвергнуты *in vitro* модификации путем окисления остатков тирозина рекомбинантной тирозиназой до ДОФА. После модификации клеящая способность белков на ПВХ возросла, соответственно, на 40% и 37%. Еще выше результаты были на органических поверхностях (кости, кожа, в среднем на 50%) – до 2,5 МПа. Кроме того, было установлено повышение когезионных свойств этих белков в водной среде. При этом сохранялась способность модифицированных спидроинов образовывать гидрогели, пленки и 3D матрицы, что важно для разработки различных клеящих форм медицинского назначения.

Благодарность

Работа выполнена за счет внутреннего финансирования НИИ «Курчатовский институт».

УДК 54.03, 615.46

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Демина В.А.^{1,2}, Малахов С.Н.¹, Мороков Е.С.³, Крашенинников С.В.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

² ИСПМ РАН, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70

³ ИБХФ РАН, г. Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: demina.varvara@yandex.ru

Крепежные изделия на основе биосовместимых и биоразлагаемых полимеров и сополимеров лактида ограничено применяются в травматологии и ортопедии при скреплении переломов кистей и стоп, несущих незначительные нагрузки. Введением биоактивных фосфатов кальция можно заметно улучшить физико-механические характеристики биоразлагаемых материалов и расширить области их использования. Основной проблемой при создании таких композитов является слабая адгезия частиц неорганического наполнителя и полимерной матрицы.

Увеличить сродство матрицы и наполнителя можно путем введения компатибилизатора либо модификации поверхности наполнителя. В данной работе в качестве такого модификатора была выбрана молочная кислота. Наибольшая степень прививки при сохранении структуры гидроксиапатита была достигнута при модификации 30% раствором молочной кислоты и составила 3 вес.%. Были получены композиты на основе поли(L-лактида) и модифицированного гидроксиапатита со степенями наполнения от 5 до 20 вес.%. Полученные композиты характеризуются повышенными физико-механическими характеристиками, а именно модуль при изгибе для 20% наполнения увеличился от $6,3 \pm 0,6$ ГПа до $7,5 \pm 0,1$ ГПа, а модуль при растяжении от $1,3 \pm 0,1$ ГПа до $2,0 \pm 0,1$ ГПа. Данный эффект достигается за счет повышения степени диспергирования наполнителя и улучшения его адгезии к полимерной матрице модификацией молочной кислотой.

In vitro деградация композитов была исследована методом высокочастотной акустической микроскопии. Применение этого неразрушающего метода позволило визуализировать изменения микроструктуры материалов в одном и том же образце на протяжении всего периода гидролиза, а именно: распределение наполнителя в полимерной матрице, неоднородностей микроструктуры и образования воздушных пустот при гидролизе.

Благодарность

Работа выполнена при частичной поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (грант МК-92.2020.3)

УДК 541.64; 532.5

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ МАЛЫХ ИОННЫХ СИЛ

Доммес О. А., Гостева А. А., Окатова О. В., Гаврилова И. И.,
Панарин Е. Ф., Павлов Г. М.

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31, 199004*
E-mail: olga.dommes.imc@gmail.com, georges.pavlov@mail.ru

В работе обсуждаются значения характеристической вязкости $[\eta]$ заряженных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида с различным содержанием ионогенных групп [1–3]. Исследование проводили в широком диапазоне ионных сил (μ) – от дистиллированной воды ($\sim 10^{-6}$ М) до 6М NaCl с целью отслеживания изменения размера полиионов (Рисунок 1). Величину $[\eta]$ при минимальных ионных силах определяли как $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_r(c))$. Исследованы растворы в солях NaCl, Na₂SO₄ и KMnO₄ и в соляной кислоте HCl. Подтверждено соответствие значения характеристической вязкости условию предельно малой ионной силы раствора.

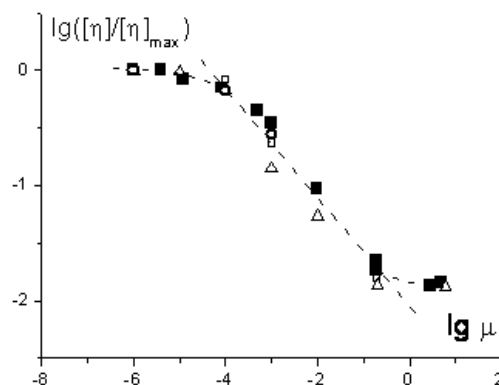


Рисунок 1. Сигмообразная кривая, описывающая зависимость $[\eta]/[\eta]_{\max}=f(\mu)$, (где $[\eta]_{\max}$ – характеристическая вязкость полимера при $\mu \approx 10^{-6}$ М) во всем интервале ионных сил.

Ссылки

- [1] Pavlov, G. M. Strong linear polyelectrolytes in solutions of extreme concentrations of one–one valent salt. Hydrodynamic Study / G. M. Pavlov, O. V. Okatova, A. S. Gubarev, I. I. Gavrilova, E. F. Panarin // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – N 8. – P. 2748–2758.
- [2] Dommes, O. A. Dimensions and Conformations of Macromolecules of N-Methyl-N-Vinylacetamide and N-Methyl-N-Vinylamine Hydrochloride in Solutions in a Wide Interval of Ionic Strength / O.A.Dommes, O.V.Okatova, A. A. Kostina, I. I. Gavrilova, E. F. Panarrin, G. M. Pavlov // *Polymer Science, Series C*. – 2017. – V. 59. – N 1. – P. 125–132.
- [3] Pavlov, G. M. Spectrum of Hydrodynamic Volumes and Sizes of Macromolecules of Linear Polyelectrolytes Versus their Charge Density in Salt-Free Aqueous Solutions / G. M. Pavlov, O. A. Dommes, O. V. Okatova, I. I. Gavrilova, E. F. Panarin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018 – V.20 – P. 9975–9983.

УДК 541.64:542.06:678.664:573.6

ПОРИСТЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Дулмаев С.Э.¹, Сазонов О.О.¹, Давлетбаев Р.С.², Валиуллин Л.Р.³, Гумеров А.М.¹,
Давлетбаева И.М.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, 420015 Карла Маркса 68

²Казанский национальный исследовательский технический университет,
Казань, 420111 Карла Маркса 10

³Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической и безопасности,
420075, г. Казань, Научный городок, 2

На основе модифицированных гиперразветвленных аминокэфиров борной кислоты (АЭБК) и полиизоцианатов ароматической природы синтезированы пористые полиуретаны (АЭБК-ПУ). Гиперразветвленные макромолекулярные структуры могут являться базой для формирования пустот в объеме полимера. Однако, сама по себе разветвленность не является достаточным условием для возникновения в полимере свободного объема. Важное значение здесь имеет создание пространственных затруднений и структурных элементов, делающих невозможной компактную упаковку макромолекул в пространстве. Изменение размеров и распределения по размерам пор полиуретанов, полученных на их основе, осуществлялось путем введения в структуру АЭБК пространственных затруднений в виде терминированных гидроксильными группами объемных заместителей. Было установлено, что поверхность пор проявляет высокую гидрофильность, а сами полимеры проявляют способность к термочувствительной паропроницаемости.

Пленочные образцы пористых полиуретанов были исследованы в качестве подложки для направленного выращивания соединительной ткани на клеточном уровне. На пористой поверхности инкубировались первичные фибробласты человека. В результате поверхность и особенности строения пор АЭБК-ПУ создали благоприятное микроокружение для первичных фибробластов и стимулировали их миграцию, дифференцировку и пролиферацию по всей поверхности полимера. Первичные фибробласты в полимерном матриксе инкубировались в течение 20-25 дней до образования полноценной незрелой ткани. Согласно проведенным испытаниям, наличие в составе полимера разделенных в пространстве ионных пар уменьшает угрозу возникновения инфекции при пересадке ткани вследствие противомикробной активности эфиров борной кислоты к различным условно патогенным штаммам микроорганизмов (*Staphylococcus*).

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ 06-74-2020-0002.

УДК 541.64:544.169

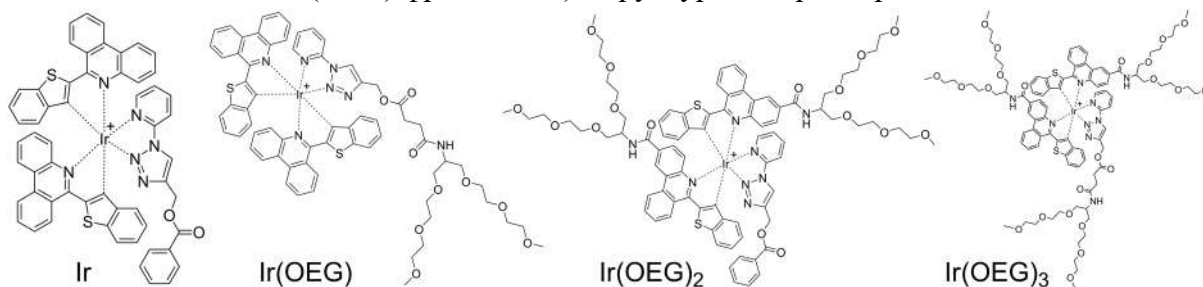
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ НА ОСНОВЕ АЛЬБУМИНА И БЛОК-СОПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛ С КОМПЛЕКСАМИ ИРИДИЯ(III), НЕСУЩИМИ РАЗЛИЧНОЕ ЧИСЛО ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ФРАГМЕНТОВ

Елистратова А.А.,¹ Челушкин П.С.,¹ Критченков И.С.,¹ Туник С.П.¹

¹Институт химии, Санкт-Петербургский Государственный университет, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, 26.

E-mail: anastasia0905@yandex.ru

Ранняя диагностика онкологических заболеваний имеет решающее значение для их эффективного лечения, однако визуализация опухолей на ранних стадиях часто затруднена недостаточной чувствительностью и специфичностью современных зондов. Улучшить данные параметры можно за счёт способности низкомолекулярных фосфоресцентных соединений усиливать свою люминесценцию в условиях гипоксии, т.е. низкого парциального давления кислорода, характерных для опухолей и ряда других патологических состояний организма. Большинство из них плохо растворимы в воде; их внедрение в наноразмерные (в том числе – полимерные) носители помогает перевести их в водную дисперсию, повысить время циркуляции в крови, а также даёт возможность последующей функционализации носителя для направленной доставки к целевым органам или тканям. В данной работе были получены люминесцентные нековалентные аддукты альбумина с серией металлоорганических комплексов иридия(III) различной гидрофобности (несущих в своей структуре от 0 до 3 олигоэтиленгликолевых (OEG) фрагментов), структура которых приведена ниже:



Также были получены наночастицы альбумина и мицеллы блок-сополимеров, несущие комплекс Ir. Методом гель-проникающей хроматографии изучено влияние образования аддуктов с комплексами на агрегацию альбумина. Методом светорассеяния оценены размеры агрегированных аддуктов и блок-сополимерных мицелл. Изменение фотофизических свойств (увеличение эффективности люминесценции в условиях гипоксии) аддуктов альбумина и мицелл проводилось посредством измерения времён жизни возбуждённого состояния в аэрированных и дегазированных растворах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 20-53-S52001) и РНФ (№ 18-73-10021). Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ.

УДК 541.6

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ

Емельянов А.И., Кузнецова Н.П., Коржова С.А., Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С.

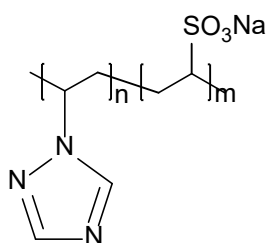
Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН,

664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

E-mail: emelyanov@irioch.irk.ru

Наноккомпозитные материалы с металлическими наночастицами, получили широкое распространение в различных областях науки. Обладая комплексом уникальных ценных свойств наноккомпозиты находят широкое практическое применение в современных областях, таких как, биомедицина, катализ, энергетика, экология, микроэлектроника и т.д.

Ранее мы сообщали данные о сополимеризации 1-винил-1,2,4-триазола с натриевой солью винилсульфоновой кислоты [1]. В данной работе синтезированы новые водорастворимые



наноккомпозиты с наночастицами серебра на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с натриевой солью винилсульфоновой кислоты (NaBCK), и исследованы их физико-химические свойства.

Синтез наноккомпозитов проводили путем восстановления ионов серебра из нитрата серебра боргидридом натрия в водной среде в присутствии сополимера ВТ- NaBCK.

Получены наноккомпозиты в виде порошков коричневого цвета, обладающих хорошей растворимостью в воде. Состав и строение наноккомпозитов устанавливали методами элементного анализа, УФ, ИК, спектроскопии, динамического светорассеяния. Согласно данным атомно-абсорбционной спектроскопии содержание серебра в наноккомпозитах составляет 4.3-5%. По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы серебра равномерно распределены в полимерной матрице и имеют размеры 3–13 нм.

Полученные наноккомпозиты являются перспективными для разработки материалов медицинского назначения, и проявляют высокую антимикробную активность.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00708).

Ссылки

[1] Pozdnyakov A.S. Hydrophilic functional copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole with vinylsulfonic acid sodium salt / Pozdnyakov A.S., Sekretarev, E.A., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F. // Russ.Chem. Bull. 2017. Vol.66. No. 12. P. 2293-2297.

УДК 541(127+64): 542.952

RAFT-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОТОНИРОВАННЫХ ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ МОНОМЕРОВ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С УЗКИМ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ

И.В. Еременко¹, М.А. Топчий¹, М.П. Филатова¹, Н.П. Евлампиева², М.А. Слюсаренко²,
А.Ф. Асаченко¹, Ю.А. Симонова¹, Л.М. Тимофеева¹

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

² *Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, г. Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1, Россия
E-mail: eryomenko.vanya@yandex.ru*

Перспектива создания на основе протонированных диаллиламмониевых полимеров (ПДАА) новых эффективных бактерицидных материалов ставит вопрос об управлении процессом свободно-радикальной полимеризации с целью получения полимеров с достаточно узким молекулярно-массовым распределением (ММР). За последние 20 лет было разработано несколько основных подходов и методов осуществления живой свободно-радикальной полимеризации, позволяющих контролировать процесс. Метод полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ, или RAFT) имеет некоторое преимущество над остальными, поскольку он применим к большому кругу мономеров, может быть использован в различных растворителях, включая воду. В присутствии RAFT-агента направление процесса в полимеризации диаллиламмоний трифторацетата (ДААТФА) определяется конкурентоспособностью двух возможных реакций передачи цепи: эффективной передачей цепи на мономер и обратимой передачей цепи, осуществляемой RAFT-агентом. Было показано, что RAFT-агент позволяет контролировать ММР в случае полимеризации ДААТФА [1]. Целью представленной работы было исследовать применимость этого метода к полимеризации гомолога ДААТФА – диаллилметиламмоний трифторацетата. Возможность реализации такого подхода к процессу полимеризации с кинетически значимой передачей цепи на мономер представляет не только практический, но и фундаментальный интерес.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Ссылки

[1] Simonova Yu. A., Topchiy M. A., Filatova M. P., Yevlampieva N. P., Slyusarenko M. A., Bondarenko G. N., Asachenko A. F., Nechaev M. S., Timofeeva L. M. Impact of the RAFT/MADIX agent on protonated diallylammonium monomer cyclopolymerization with efficient chain transfer to monomer. // Eur. Polym. J. – 2020. Vol. 122, № 1. – P. 109393-109406.

УДК 541.64; 542.954

ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОВ В РЕАКЦИЯХ С ЭПОКСИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Меркулова М.С.¹, Жаворонок Е.С.¹, Сенчихин И.Н.², Седишев И.П.¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, пр-т Вернадского, 86

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4
E-mail: zhavoronok_elena@mail.ru

Работа посвящена расчету средней функциональности по реакционноспособным группам органических солей олигогексаметиленгуанидинов (ОГМГ) и определению их стехиометрического соотношения с эпоксидными олигомерами (ЭО) для создания биоцидных покрытий пролонгированного действия. Эпоксисаминные составы состоят из дианового ЭО Epikote 828 ($M_n=376$) и олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 ($M_n=230$). В качестве модификаторов использовали синтезированные из промышленно выпускаемого гидрохлорида ОГМГ ($M_n=951$, среднее количество разветвлений на молекулу 0.47) его органические соли – гидросалицилат, гидро-4-аминосалицилат и гидро-4-сульфосалицилат, подвергнутые переосаждению после синтеза. Для улучшения их совмещения с эпоксисаминной матрицей использовали растворитель-компатибилизатор диметисульфоксид (х.ч.). Исследования проводили методом ^1H и ^{13}C ЯМР на Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 со сверхпроводящим магнитом (рабочая частота 300 МГц для ^1H и 70 МГц, в режиме Inverse Gate, для ^{13}C), методом дифференциальной сканирующей калориметрии на DSC Q-100 (TA Instruments) в динамическом режиме и термогравиметрии на приборе TGA Q-500 (TA Instruments) также в динамическом режиме.

Методом ЯМР определены молекулярно-массовые характеристики гидросалицилата, гидро-4-аминосалицилата и гидро-4-сульфосалицилата ОГМГ (M_n , среднее количество разветвлений на молекулу, содержание концевых остатков гуанидина и гексаметилендиамина) и степень замещения гидрохлорида на остаток органической соли. Оказалось, что степень замещения составляет не менее 92%, а значения M_n несколько выше, чем у исходного гидрохлорида ОГМГ. Последний факт, очевидно, связан с потерей части низкомолекулярных фракций при переосаждении.

Методом ТГА определена термостабильность синтезированных солей ОГМГ – заметная термическая деструкция образцов начинается при температурах выше 200 °С.

На основании структурной формулы и молекулярно-массовых характеристик солей ОГМГ рассчитана их средняя функциональность по реакционноспособным группам. Сравнение результатов расчетов с данными ДСК позволило оценить стехиометрическое соотношение ОГМГ: ЭО и определить условия синтеза аддуктов ОГМГ с ЭО, исключаящие нежелательное гелеобразование.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №18-08-01252)

УДК 548.1

ВИДЫ ПЕРЕСЕЧЕНИЙ СПИРАЛЕЙ 30/11 ИЗ ПРАВИЛЬНЫХ ТЕТРАЭДРОВ ИЛИ ИЗ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ АТОМОВ В ТРЕХМЕРНОМ ЕВКЛИДОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Желиговская Е.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

E-mail: imm@phycha.ac.ru

Моделирование структур из спиралей 30/11, состоящих из тетраэдрически координированных молекул воды, представляет интерес, так как подобные структуры, полученные ранее, оказались соразмерными конформациям различных биомолекул и кристаллам белков [1, 2]. Для более целенаправленного моделирования таких структур как возможных гидратационных оболочек биомолекул необходимо систематическое рассмотрение различных видов пересечения спиралей 30/11 и уточнения величин углов между их осями.

Спирали, описываемые точной формулой 30/11 и состоящие из правильных тетраэдров или из тетраэдрических атомов, выделены в политопах $\{3, 3, 5\}$ и 240 соответственно [3]. Эти политопы принадлежат четырехмерному евклидову пространству E^4 и связаны между собой как структуры ГЦК упаковки и алмаза. Их вершины лежат на одной трехмерной сфере, поэтому при проецировании их фрагментов в трехмерное евклидово пространство E^3 возникают искажения. По этой причине при построении пересечений спиралей 30/11 в пространстве E^3 необходимо в строгие геометрические модели вводить искажения, такие как объединение вершин, лежащих друг от друга на расстоянии много меньше длины связи, и введение дополнительных связей.

В работе показано, что с учетом этих физически обоснованных искажений существует шесть видов пересечения или касания (когда по крайней мере одно ребро общее) двух спиралей 30/11 из правильных тетраэдров, причем в некоторых случаях при введении физически обоснованных искажений спирали оказываются закрученными друг за друга. Для строгих геометрических моделей пересекающихся (касающихся) спиралей 30/11 вычислены углы между их осями.

Показано, что только для четырех видов пересечения (касания) двух спиралей 30/11 из правильных тетраэдров можно построить соответствующие пересечения (касания) двух спиралей 30/11 из тетраэдрических атомов.

Ссылки

- [1] Бульенков Н.А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика. – 1991. Т. 36, № 2. – С. 181–243.
- [2] Бульенков Н.А., Желиговская Е.А. Роль связанной воды и осадителей в самоорганизации биокристаллов // Журн. структур. хим. – 2014. Т. 55, Приложение № 1. – С. S30–S40.
- [3] Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H. // Phys. Rev. B. – 1985. V. 32, № 6. – P. 3974–4000.

УДК 541.64; 544.3.01

ПОВЕДЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ N-(3-(ДИПРОПИЛАМИНО)ПРОПИЛ)-N-МЕТИЛАКРИЛАМИДА И N,N-ДИПРОПИЛАКРИЛАМИДА В РАСТВОРАХ

Захарова Н.В.¹, Филиппов А.П.¹, Даниловцева Е.Н.² и Анненков В.В.²¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Большой пр., 31² Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, Улан-Баторская ул., 3
E-mail: Na_Zar@inbox.ru

Методами светорассеяния и турбидиметрии изучены буферные растворы статистических сополимеров (соп-ДПАПМАА-ДПАА) N-(3-(дипропиламино)пропил)-N-метилакриламида(ДПАПМАА) и N,N-дипропилакриламида (ДПАА), содержащих $x = 5.0, 10.0, 20.0, 70.0$ и 90.0 мол. % звеньев ДПАПМАА. Образцы синтезированы путём взаимодействия полиакрилоилхлорида с N,N-дипропил-N'-метил-1,3-пропандиамином и дипропиламином.

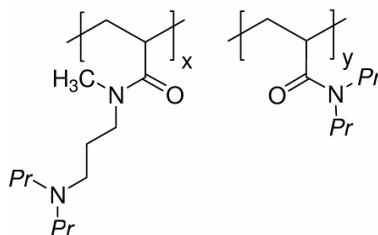


Рисунок 1. Структурная формула сополимеров

Молекулярные массы сополимеров определены в этаноле и хлороформе. Для всех образцов они близки к 33000 Да. Показано, что с уменьшением количества звеньев ДПАПМАА характеристическая вязкость растворов снижается. Растворимость сополимеров и термо-и pH-чувствительность исследованы в буферных растворах в интервале концентраций от 0.0003 до 0.03 г/см³ и pH от 7.0 до 13.0. Показано, что характеристики водных растворов сравниваемых сополимеров зависят от состава. При сопоставлении растворимости растворов соп-ДПАПМАА-ДПАА с данными для сополимеров N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида (ДЭАПМАА) с ДПАА и сополимера ДЭАПМАА с N,N-диэтилакриламидом показано, что замена диэтиламинной группы на дипропиламинную и увеличение доли этой группы в составе сомономеров приводит к снижению растворимости.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: проекты АААА-Ф 16-116071450046-9 и АААА-А19-119100490016-4, исследование и синтез полимеров соответственно.

УДК 541.64:547.673.5+621.384.5

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Зиновьев А.В.¹, Пискарев М.С.¹, Скрылева Е.А.³, Гильман А.Б.¹, Сырцова Д.А.²,
Кузнецов А.А.¹, Тепляков В.В.².

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.Е. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, ул. Профсоюзная, 70*

E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Ленинский проспект, 29*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Ленинский проспект, 4*

В последние годы весьма популярной является идея создания на поверхности газоразделительных мембран тонкого модифицированного слоя, позволяющего повысить селективность разделения газов при сохранении уровня проницаемости мембраны. Известно, что обработка в низкотемпературной плазме приводит к значительному изменению химической структуры тонкого поверхностного слоя полимеров, не влияя при этом на их объемные свойства [1]. Целью настоящей работы было изучить влияние обработки в низкотемпературной плазме на поверхностные свойства и химическую структуру поверхности, а также газоразделительные свойства модифицированных гомогенных пленок из поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

Объектом исследования служили пленки ПВТМС толщиной 60-70 мкм, полученные поливом на целлофан из 3% об. раствора толуола. Модифицирование образцов проводили в разряде постоянного тока при давлении рабочего газа (воздуха) в реакционной камере ~10 Па, токе разряда 50 мА в течение 10-60 с. Газопроницаемость исходных и модифицированных пленок ПВТМС для O₂ и N₂ изучалась с использованием дифференциального метода с газохроматографическим окончанием при t_{яч} = 23-24 °С. Было установлено, что обработка в плазме в течение 30-40 с приводит к значительной гидрофилизации поверхности ПВТМС, при этом по данным РФЭС происходит резкое изменение химической структуры тонкого поверхностного слоя, заключающееся в образовании групп SiO₂ и уменьшении содержания углерода. При хранении модифицированных образцов на воздухе в течение 30 суток эффект, достигнутый при обработке, меняется незначительно. Было найдено, что образование на поверхности мембран ПВТМС модифицированного слоя после обработки пленки в течение 30 с приводит к значительному увеличению идеальной селективности по паре O₂/N₂ с 3.8 до 10.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-08-00655_а.

Ссылки

[1] Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Вводный том IV / Под ред. Фортова В.Е., – М: Наука, 2000 – С. 393–399.

УДК 541(515+64):542.952

АМФИФИЛЬНЫЕ БЛОК-ПРИВИТЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ АВА-ТИПА НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА

Иванов И.В., Кашина А.В., Богорад Н.Н., Мелешко Т.К., Якиманский А.В.

Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,

Санкт-Петербург, Большой пр., 31

E-mail: gangspil@gmail.com

Синтез четко-определенных макромолекул сложной архитектуры представляет особый интерес, поскольку позволяет разрабатывать новые полимерные материалы с набором уникальных свойств. К одним из наиболее перспективных макромолекулярных структур относятся молекулярные щетки – привитых сополимеров регулярного строения с узкодисперсными плотно привитыми боковыми цепями. В последнее время активно развивается синтез и исследование мультикомпонентных молекулярных щеток, сочетающих в своем составе блоки разной природы с различным типом распределения цепей. Такие щетки сложной архитектуры, включающие более двух типов полимерных блоков, не удается синтезировать в рамках одного способа прививки и метода полимеризации и все активнее разрабатываются подходы, основанные на комбинации различных методов синтеза. Данное исследование посвящено получению блок-привитых молекулярных щеток АВА-типа с центральным блоком В – молекулярных щеток с основной полиимидной (ПИ) цепью и с боковыми и периферийными (А) линейными цепями полиметакрилатов различной природы.

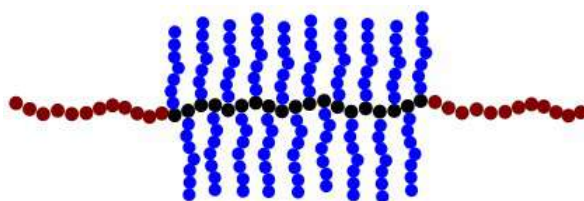


Рисунок 1. Схематическое изображение структуры блок-привитых щеток АВА-типа.

Предложен новый подход к синтезу целевых сополимеров, основанный на комбинации метода АТРП и «клик»-химии. Для его реализации разработана методика синтеза гетерофункциональных ПИ макроинициаторов, содержащих в каждом звене АТРП-инициирующие группы и способные участвовать в «клик»-реакции концевые алкинильные группы. Далее на таких инициаторах осуществлен контролируемый синтез блок-привитых молекулярных щеток АВА-типа. Протестирована возможность последовательного и одновременного проведения АТРП и «клик»-химии.

На основе данных ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии проведена количественная характеристика синтезированных сополимеров. Разработаны условия контролируемого синтеза блок-привитых молекулярных щеток, позволяющих регулировать длину, плотность прививки и распределение блоков боковых цепей.

Благодарность

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

УДК 542.06

АМФИФИЛЬНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кадина Ю.А.¹, Седуш Н.Г.¹, Пучков А.А.¹, Малахова Ю.Н.^{1,2}, Камышинский Р.А.¹,
Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, 1.

² МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва, пр. Вернадского, 86.

E-mail: ju.kadina@yandex.ru

Объектами исследования данной работы являются линейные амфифильные блок-сополимеры, содержащие гидрофильный полиэтиленоксидный блок и гидрофобный блок на основе сложных полиэфиров. Способность к самоорганизации в надмолекулярные агрегаты в водной среде в совокупности со свойствами биосовместимости и биоразложения обуславливает высокий интерес к этим блок-сополимерам для применений в медицине. Одним из них является получение комплексов наночастиц блок-сополимеров с лекарственными веществами для адресной доставки лекарств. Варьирование строения, соотношения и состава гидрофильных и гидрофобных блоков в исходных макромолекулах позволяет направленно регулировать размер, морфологию и свойства получаемых на их основе наночастиц и загрузку различных лекарств.

Целью работы является получение двойных блок-сополимеров этиленоксида с лактидом или капролактоном, отличающиеся длиной гидрофобного блока, изучение их самоорганизации в лентмюровских монослоях и исследование полученных на их основе наночастиц в водном растворе.

Были изучена кинетика полимеризации лактида в присутствии макроинициатора, определены оптимальные условия синтеза блок-сополимеров с заданными характеристиками. Получены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала при сжатии лентмюровских монослоев блок-сополимеров. Наночастицы на основе синтезированных соединений, полученные методом нанопреципитации, были исследованы комплексом современных методов исследования: ДСР, ПЭМ, МУРР. Продемонстрировано влияние длины гидрофобного блока на характеристики наночастиц.

Благодарность

Синтез и исследование наночастиц выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-73-10079), самоорганизация на межфазных границах – при поддержке РФФИ (проект № 18-33-20267).

Ссылки

[1] Ventola, C. Progress in Nanomedicine: Approved and Investigational Nanodrugs // P&T. – 2017. Vol. 42, № 12. – P. 742-755.

УДК 541.64:543.544.5.068.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ С ПОЛИИМИДНЫМИ И ПММА БЛОКАМИ С ПОМОЩЬЮ ЭЖХ И СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННОГО АНАЛИЗА

Кашина А.В.¹, Мелешко Т.К.¹, Иванов И.В.¹, Богорад Н.Н.¹, Безрукова М.А.¹,
Якиманский А.В.¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31

E-mail: kashina.anna@mail.ru

Сополимеры различной архитектуры, состоящие из блоков, сильно различающихся по своей химической природе, привлекают большое внимание исследователей. Известно, что традиционная эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ) при хорошо подобранных условиях дает достоверную количественную информацию о молекулярных характеристиках линейных гомополимеров. Однако для надежного определения ММ более сложных по составу и архитектуре сополимеров, в частности разветвленных структур типа молекулярных щеток необходимо использовать новые усовершенствованные методы мультidetектирования.

В работе был проанализирован широкий ряд полимерных щеток с основной полиимидной (ПИ) цепью и боковыми цепями ПММА и блок-сополимеров с внутренним ПИ блоком и внешними блоками ПММА при использовании мультidetекторной. Полученные значения молекулярных масс сравнивали с расчетными, определенными на основании характеристик отдельных блоков, составляющих сополимеры, и массами, определенными с помощью седиментационно-диффузионного анализа. Была обнаружена хорошая сходимость результатов, полученных различными методами, что может свидетельствовать о том, что мультidetекторная ЭЖХ является подходящим методом определения молекулярно-массовых характеристик сложных сополимерных систем.

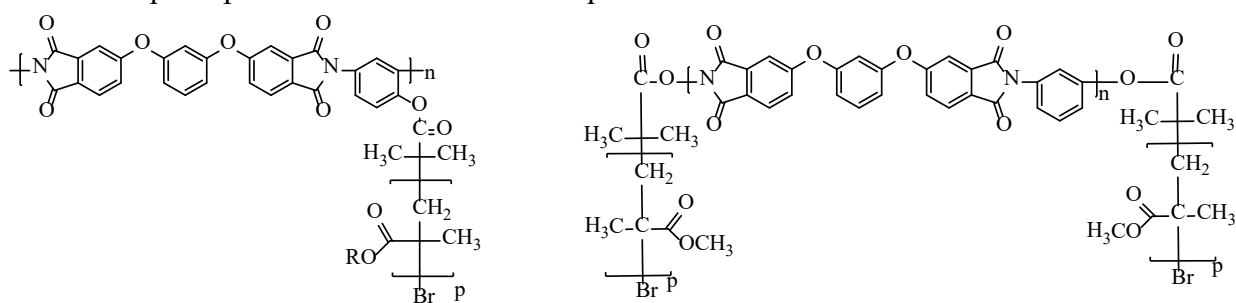


Рисунок 1. Структуры исследуемых объектов ПИ-прив-ПММА и ПММА-б-ПИ-б-ПММА

Благодарность

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант 14.W03.31.0022) (Мегагрант Правительства Российской Федерации)

УДК 539.199

САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИПЕПТОИДОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Кирилл Т.Ю., Смирнова А.В., Разина А.Б., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.

¹ *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*

Санкт-Петербург, Большой пр., д. 31

E-mail: tatyana_pyx@mail.ru

Получение новых функциональных полимерных материалов для использования их в медицинских приложениях является актуальной задачей современной науки о высокомолекулярных соединениях. Перспективным классом полимеров, используемых для адресной доставки лекарственных веществ, являются поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗ) и поли-2-алкил-2-оксазины (ПАОЗи). Перспективы практического применения термочувствительных полимеров сложной архитектуры стимулировали исследования в области синтеза и изучения многолучевых звездообразных полимеров, в частности звезд с ПАОЗ и ПАОЗи лучами.

В данной работе исследованы новые звездообразные полимеры с гексаазоциклофановым ядром (ПФ6), лучами которых являлись поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПИПОЗ), поли-2-этил-2-оксазолин (ПЭОЗ), поли-2-изопропил-2-оксазин (ПИПОЗи) и поли-2-этил-2-оксазин (ПЭОЗи).

Методами молекулярной гидродинамики и оптики в хлороформе определены молекулярные массы образцов их гидродинамические радиусы, инкременты показателя преломления и характеристическая вязкость. Процессы самоорганизации в водно-солевых растворах изучены методами светорассеяния и турбидиметрии. Получены температурные и концентрационные зависимости интенсивности рассеянного света, оптического пропускания, гидродинамических радиусов рассеивающих частиц и их вклада в суммарное светорассеяние. Определены температуры фазового расслоения для всех изученных образцов. Показано, что для ПАОЗи наблюдается снижение температур фазового расслоения по сравнению с ПАОЗ. Это объясняется большей гидрофобностью ПАОЗи за счет удлинения алкиленовой цепочки в мономерном звене. В 0.15 М NaCl для всех исследованных образцов наблюдается снижение температур фазового расслоения, но для ПАОЗи этот эффект проявляется значительно сильнее, чем для ПАОЗ.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00175).

УДК 541.64:631.4

РАЗРАБОТКА СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПОЧВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИОПОЛИМЕРОВ

Клиненко А.Н., Касымова Ж.С., Мусабаева Б.Х., Оразжанова Л.К.

Государственный университет имени Шакарима г.Семей,

Республика Казахстан г.Семей, ул.Е. Кашагана, 1

E-mail: alexeyklivenko@mail.ru

Работа посвящена исследованию возможности использования интерполиэлектродитных комплексов (ИПЭК) на основе природных полимеров для структурирования почв сельскохозяйственного назначения.

Проблема структурирования почв актуальна в мировом масштабе в целом и в масштабе Республики Казахстан в частности. В силу ряда причин порядка 30 млн га сельскохозяйственных земель в Казахстане подвержены водной и ветровой эрозии [1].

В качестве структурирующих агентов для почв сельскохозяйственного назначения применяли ИПЭК на основе следующих пар противоположно-заряженных полимеров:

Хитозан – альгинат натрия, хитозан – натрий карбоксиметилцеллюлоза, хитозан – геллан, хитозан ксантан.

В лабораторных условиях изучено комплексобразование в указанных системах с применением таких методов как: кондуктометрия, гравиметрия, динамическое лазерное светорассеяние.

Для каждой пары полимеров установлено оптимальное осново-мольное соотношение для получения структурирующего агента.

Исследованы механические свойства почвенных структратов. Показано повышение механической прочности образцов обработанных ИПЭК в сравнении с чистыми полимерами, а также водой.

Методом лабораторных вегетационных экспериментов продемонстрирована эффективность ИПЭК в качестве структурообразователей почв, а также некоторый ростостимулирующий эффект ИПЭК в отношении плодовых (огурец, фасоль) и злаковых (ячмень, пшеница) растений, а также корнеплодов (редис, морковь).

Благодарность

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку исследования (грант № AP05134681).

Ссылки

1. Zh. S. Kassymova Preparation and Properties of Interpolymer Complexes Capable of Soil Structuring / Zh. S. Kassymova, L.K. Orazzhanova, A.N.Klivenko, B.Kh. Mussabayeva et al.// Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. Vol. 92, № 2. – P. 208-217.

УДК 577.343; 577.345

БИОСОВМЕСТИМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНА e_6

Клименко И.В.¹, Лобанов А.В.^{1,2,3},¹ ИБХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4² ИХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4³ МПГУ, Институт биологии и химии, 129164, Москва, улица Кибальчича 6E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

В последние годы благодаря применению водорастворимого производного хлорофилла - хлорина e_6 ($Хе_6$) при производстве лекарственных препаратов для диагностики и лечения онкологических и других заболеваний, одной из важнейших задач является получение новых супрамолекулярных комплексов с прогнозируемой фотодинамической активностью [1]. Известно, что молекулы $Хе_6$ имеют тенденцию образовывать агрегаты в водных растворах, что значительно снижает его фотодинамическую активность. С целью оптимизации фотофизических и фармакологических свойств, а также создания новых лекарственных средств, применяемых при фотодинамической терапии, в данной работе получены новые супрамолекулярные системы на основе $Хе_6$ ($2 \cdot 10^{-5}$ М), определены их спектрально-флуоресцентные характеристики и изучено влияние различных вспомогательных веществ, таких как поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ-300), Cremophor® - ПЭГ-40, поливиниловый спирт (ПВС) на спектральные свойства данных систем. Выбор данных вспомогательных соединений объясняется их широким использованием в качестве биологически совместимых веществ, применяемых как составляющая фармакологических препаратов.

Установлено, что спектрально-флуоресцентные характеристики систем свидетельствуют о дезагрегации молекул хлорина e_6 , что является принципиально важным при разработке препаратов для фотодинамической терапии и диагностики, а также о взаимодействии их со вспомогательными веществами в растворах и образовании молекулярных комплексов.

Выводы, сделанные в работе, могут быть полезны при разработке метода контролируемой агрегации фотосенсибилизатора в составе супрамолекулярных комплексов для создания лекарственных препаратов с прогнозированной фотодинамической активностью.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082-2018-0006, рег.номер № АААА-А18-118020890097-1).

Ссылки

[1] Клименко И.В., Лобанов А.В. Спектрально-флуоресцентные свойства супрамолекулярных систем на основе хлорина // Хим. физика. – 2018. Т. 37. №1. – С. 13-20.

УДК 541(15+49+64):547.39

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Климов Д.И.¹, Зезина Е.А.², Сыбачин А.В.², Спридонов В.В.²,
Ярославов А.А.², Зезин А.А.¹

¹ ИСПМ РАН, Москва, Профсоюзная 70, 117393

² МГУ им. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 119991

E-mail: Klimowww@hotmail.com

В последние годы значительное внимание уделялось разработке функциональных металлополимерных нанокомпозитов с использованием подходов, основанных на восстановлении ионов металлов в полимерных покрытиях. Полимерные материалы с наночастицами серебра проявляют антибактериальные свойства. Радиационно-индуцированное восстановление металлических ионов обеспечивает получение металлополимерных нанокомпозитов не содержащих примеси.

В данной работе были изучены возможности использования радиационно-химических подходов для получения металлических наночастиц в покрытиях интерполиэлектродных комплексах (ИПЭК), нанесенных на хлопковый текстильный материал. Было исследовано формирование комплексов металлов в ультратонких покрытиях полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) – полиакриловая кислота (ПАК), полиэтиленмин (ПЭИ) – полистиролсульфоновая кислота (ПСС) и ПЭИ-ПАК с варьируемым количеством слоев полианион-поликатион. Установлено, что наиболее эффективно связывание ионов металлов происходит в стехиометрических комплексах ПАК-ПЭИ из-за возможности формирования комплексов ионов металлов с функциональными группами обеих макромолекул. Облучение металлополимерных комплексов с ионами золота, серебра и меди приводит к формированию с металлическими наночастицами. Обнаружено, что покрытия ПАК-ПЭИ обеспечивают наиболее эффективную стабилизацию наночастиц. Антибактериальные испытания показали высокую эффективность покрытий с наночастицами серебра. Бактерицидные свойства материала сохраняются после 5-и кратного цикла стирок [1]. Покрытия, содержащие наночастицы меди, имеют перспективы использования в качестве фунгицидных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00608).

Ссылки

[1] Klimov D.I. / D.I. Klimov, E.A. Zezina, V.C. Lipik, S.S. Abramchuk, A.A. Yaroslavov, V.I. Feldman, A.V. Sybachin, V.V. Spiridonov, A.A. Zezin. Radiation-induced preparation of metal nanostructures in coatings of interpolyelectrolyte complexes // Rad. Phys. and Chem. – 2019 Vol. 162. – P. 23–30.

УДК 541.64:539

МЕЖЦЕПНОЙ ОБМЕН ВОЗБУЖДЕНИЯМИ В МОДЕЛИ ДНК

Ковалева М.А.¹, Маневич Л.И.¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, ул.Косыгина, 4*
E-mail: makovaleva@chph.ras.ru

В настоящей работе описаны локализованные возбуждения в торсионной модели ДНК[1]. Возникновение таких возбуждений может играть ключевую роль в формировании областей раскрытия ДНК. Такие возбуждения были ранее рассмотрены в малоамплитудных пределах[2,3,4] и в случае стационарной динамики. Мы рассматриваем как высокоамплитудные возбуждения для одноцепной модификации, так и межцепное взаимодействие, в том числе, для случая нестационарной динамики. Ранее нестационарный случай был описан без учета дисперсии[4]. Для описания межцепного обмена мы используем приближение слабой связи и, применяя метод коллективных координат, редуцируем систему для описания на фазовой плоскости. Используя асимптотический подход, мы находим основные закономерности обмена возбуждениями между цепями и предсказываем переход от такого энергообмена к локализации возбуждения на одной из цепей.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду за поддержку настоящей работы (грант № 16-13-10302)

Ссылки

- [1] Якушевич Л.В. Нелинейная физика ДНК Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2007. 252 стр.
- [2] Yakushevich, L.V., Savin, A.V., and Manevitch, L.I. , Nonlinear dynamics of topological solitons in DNA // Phys. Rev. E. 2002, Vol. 66, 016614.
- [3] Kovaleva, N. A., Manevich, L. I., Musienko A. I., and Savin, A. V. Low Frequency Localized Oscillations of the DNA Double Strand // Polymer Science, Ser. A, 2009, Vol. 51, No. 7, pp. 833–847.
- [4] Ковалева Н.А. Нелинейная крутильная динамика двухцепной дискретной молекулы ДНК: дис. канд физ.-мат. наук. ИХФ РАН, Москва, 2006.

УДК 536.763, 536.425, 53.072.23, 577.323.432.

КИНЕТИКА А-В ПЕРЕХОДА В СВОБОДНОЙ МОЛЕКУЛЕ ДНК

Ковалева Н.А., Стрельников И.А., Зубова Е.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии Наук, Москва, Косыгина 4.
E-mail: natykov@gmail.com, zubova@chph.ras.ru*

Некоторые последовательности ДНК в кристаллах и в комплексах с белками могут существовать в формах, промежуточных между В- и А-ДНК. Считается, что переход из В в А должен проходить через эти промежуточные формы также и в кинетике. Однако их наличие противоречит первому роду этого перехода, ожидаемому в термодинамическом пределе. В настоящей работе мы изучили кинетику А-В перехода в рамках «сахарной» крупнозернистой модели [1], которая дает возможность варьировать трение в системе. Отрезок двойной спирали ДНК размером с один виток спирали в малом объеме в широком диапазоне концентраций дополнительной соли ведет себя как малый атомный кластер во время перехода, которому в термодинамическом пределе соответствует фазовый переход первого рода. А именно, наблюдаются скачки между формами двойной спирали. Управляющим параметром определяется время, проводимое молекулой в той или иной форме. Скачки между формами инициируются молекулой ДНК с ее двумя локально стабильными геометрическими формами. Вязкость растворителя не влияет на среднюю точку перехода, а только на общую подвижность системы. В среднем все параметры спирали изменяются синхронно, промежуточных форм не наблюдается (Рис.1). Для их появления требуются особые условия: специальный состав раствора и/или взаимодействие ДНК с определенным белком.

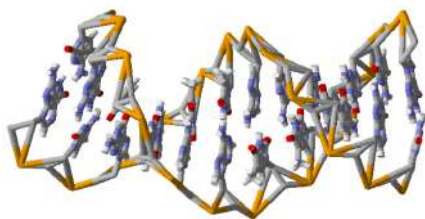


Рисунок 1. Молекула ДНК в процессе перехода между В и А формами

Благодарность

Изучение кинетики молекулы проведено при поддержке РФФИ (грант 16-13-10302). Анализ свободной энергии системы выполнен за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания, тема 0082-2014-0013 (номер АААА544 А17-117042510268-5).

Ссылки

[1] N.A.Kovaleva, I.P.Kikot, M.A.Mazo, E.A. Zubova//J.Mol.Model.–2017.Vol. 23, № 2.–Р. 66.

УДК 547.73+548.31

ТИОФЕН СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВА ОЛИВКОВЫХ МАСЕЛ

Коста-Белобржецкая Л. Н.¹

¹Независимый ученый,

Дом ученых им. М. Горького Российской Академии Наук,
Санкт-Петербург, 191186, Дворцовая набережная. 26

E-mail: larbelkosta@yandex.ru

В электронной промышленности и в химии гетероциклических соединений видная роль принадлежит полимерным материалам, содержащим структуры мономеров: анилина, пиррола, тиофена и их производных. Исчерпывающая библиография содержится в [1-3]. Однако, данные последних лет показывают, что активно продолжают исследования новых полимерных пленок, содержащих тиофен [4]. Представленный подробный анализ региоселективной полимеризации тиофеновых производных сопоставлен с электрохимическим методом. Обсуждаются механизмы превращений, влияние структурных особенностей на физические свойства и электропроводность. С практической точки зрения исследуется использование новых полимерных пленок, полученных из тиофена и его производных в электронных устройствах при определении качества оливковых масел.

Ссылки

- [1] Belobrzejcka Larissa. Sintesi e studio della relazione proprietà-struttura di politiofeni coniugati // Dissertazione, Milan: Università degli studi di Milano, 1997.- P. 1-41.
- [2] Rita Stella; Joseph N., Barisci; Giorgio Serra, Gordon Wallace, Danilo De Rossi, Sensors and Actuators B 63, Elsevier — 2000. - P. 1-9.
- [3] Сотникова. Ю. А., Синтез и исследование краунсодержащих полигетероциклических производных// Диссертация, Москва: МГУ им. М. Ломоносова, 2015. - С. 126-132.
- [4] Коста-Белобржецкая Л. Н., Дел Борги А., «Нанозифика и наноматериалы» // сборник трудов, посвященный 15-летию работы международного симпозиума, СПб: Санкт-Петербургский Горный Университет, 2018. - С. 101-104.

УДК 541.66

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ СТАТИСТИЧЕСКИХ, ГРАДИЕНТНЫХ И ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Кравченко В.С.^{1, 2}, Потёмкин И.И.²

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова,
ул. Вавилова 28, г. Москва, 119334*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991
E-mail: igor@polly.phys.msu.ru*

Амфифильные сополимеры, благодаря своей способности к самоорганизации в агрегаты различной структуры и формы, находят широкое применение в адресной доставке лекарств, при создании каталитических нанореакторов и для эффективной стабилизации дисперсионных систем. Наиболее известными и часто используемыми являются агрегаты из диблок-сополимеров, представляющие собой мицеллы со структурой ядро-оболочка. В таких мицеллах нерастворимое ядро может аккумулировать гидрофобные вещества (например, лекарства), а растворимая корона будет обеспечивать термодинамическую и механическую стабильность агрегатов. Однако из-за того, что размеры короны зачастую бывают велики, а ядро - слишком плотным, проникновение молекул лекарства внутрь ядра таких агрегатов оказывается затруднено. Данная проблема может быть решена путем выбора сополимеров с отличной от блочной архитектуры, например, статистических или градиентных сополимеров. Сформированные агрегаты таких макромолекул будут иметь рыхлую структуру, что позволит молекулам лекарства быстрее диффундировать внутрь ядра. Кроме того, статистические и градиентные сополимеры легче синтезировать.

В данной работе с помощью компьютерного моделирования был проведен сравнительный анализ мицелл, образованных сополимерами разных типов. Было показано, что агрегаты, образованные из разных сополимеров при одинаковых параметрах системы, значительно отличаются не только внутренней структурой, но и размерами с формой. Было показано, что агрегаты статистических сополимеров будут иметь всегда форму близкой к сферической, а в их структуре разделение на ядро и корону будет отсутствовать. В то же время, агрегаты диблок-сополимеров в режиме «стриженных» мицелл (когда лиофильная часть сополимера значительно короче, чем лиофобная) имели форму отличную от сферической, а внутренняя структура мицелл оставалась неизменной и имела тип ядро-оболочка. Наибольшее разнообразие форм агрегатов было показано для случая градиентных сополимеров: были получены как сферические, так цилиндрические мицеллы, а также сетки и везикулы.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-43-06306. Все моделирования производились на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 541.64; 539.199

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИ-2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА НА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК

Красова А.С.¹, Фатуллаев Э.И.², Соколова Е.В.³, Тарабукина Е.Б.¹, Курлыкин М.П.¹,
Теньковцев А.В.¹, Филиппов А.П.¹

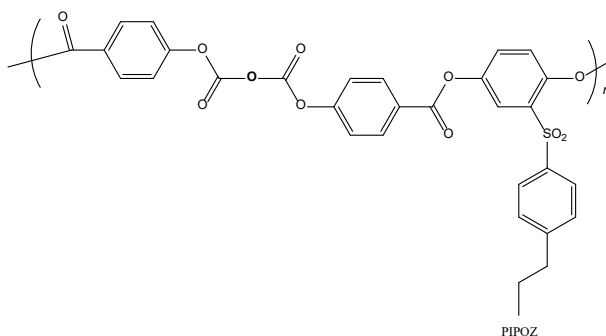
¹ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²ФГАУ ВО Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³ФБГОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: krasova_anna@bk.ru

Свойства амфифильных полимерных щеток, состоящих из гидрофобной основной цепи и гидрофильных термочувствительных привитых цепей в значительной степени определяются химическим строением блоков и структурными параметрами. В настоящей работе изучено влияние длины боковых цепей на конформацию и термочувствительность молекулярных щеток АПЭ-прив-ПИПОЗ с основной цепью ароматического полиэфира (АПЭ) и боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина (ПИПОЗ):



Методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния определены гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики макроинициатора АПЭ и сополимеров АПЭ-прив-ПИПОЗ с различной длиной $L_{\text{бц}}$ боковых цепей. Проведена оценка влияния $L_{\text{бц}}$ на равновесную жесткость привитых сополимеров. Для водных растворов АПЭ-прив-ПИПОЗ получены зависимости интенсивности рассеяния света, оптического пропускания, гидродинамических радиусов и состава рассеивающих частиц от температуры. Определены температуры фазового расслоения. Показано, что длина термочувствительной боковой цепи оказывает влияние на процессы самоорганизации АПЭ-прив-ПИПОЗ водных растворах как при низких температурах, так и при нагревании.

Благодарность

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования (гос. контракт 14.W03.31.0022).

УДК 54.056

МУЛЬТИЛИПОСОМАЛЬНЫЕ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ КОНСТРУКЦИИ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Кузнецов В. В., Спиридонов В. В.

*Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, 119991 Ленинские горы, 1-3*

E-mail: valik-kuzia@mail.ru

Разработка новых магнитоуправляемых полимерных композиционных материалов с контролируемым комплексом свойств является перспективным направлением для решения проблемы адресной доставки лекарств и биологически активных молекул. Системы на основе таких материалов позволяют обеспечить локализованное применение лекарственных препаратов и, как следствие, снизить их дозировку и суммарный токсический эффект. Липосомы являются классическими контейнерами для лекарственных веществ и биологически активных молекул. Они нетоксичны, биоразлагаемы, биосовместимы и хорошо растворимы в водных средах. Их уникальная структура позволяет загружать, как гидрофильные соединения - во внутреннюю полость липосомы, так и липофильные - в липидный бислой. Мультилипосомальные магнитоуправляемые системы позволяют транспортировать лекарственное вещество непосредственно в область его применения, одновременно предотвращая изменение его структуры в процессе транспортировки и взаимодействие со здоровыми органами и тканями организма. А также позволяют применить комплексный подход при лечении заболеваний благодаря адсорбции нескольких видов липосом (по типу загруженного вещества) на одном носителе.

В работе были получены положительно заряженные липосомы. Данные липосомы были адсорбированы на полученном ранее [1] магнитоуправляемом композите анионный полисахарид – маггемит. Положительно заряженный комплекс композит – липосомы был покрыт линейным полианионом. Количество связанных липосом и устойчивость комплекса были определены методом флуориметрии. Полученная магнитоуправляемая мультилипосомальная композиция чувствительна к внешнему магнитному полю.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-01024)

Ссылки

[1] В.В. Спиридонов, И.Г. Панова, А.В. Сыбачин и др. Магниточувствительные мультилипосомальные контейнеры для иммобилизации и контролируемой доставки биологически активных веществ // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2019. – Т. 61, №3 – С. 232 – 243.

УДК 541.64:539.2

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV) С ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Сень В.Д., Козуб Г.И., Балакина А.А., Терентьев А.А.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,

г. Черноголовка, Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Амфифильные полимеры сложной архитектуры нерегулярного строения являются отличной основой для создания гибридных материалов биомедицинского назначения [1] и представляют интерес как носители и средства доставки комплексов Pt(IV) с противоопухолевой активностью [2]. К их числу относятся сополимеры N-винилпирролидона нового поколения; их достоинствами является простой способ синтеза, широкие возможности управления мономерным составом, молекулярной массой, содержанием ответвлений и размерностью термочувствительных наночастиц.

В работе обсуждаются вопросы создания стабильных водорастворимых форм липофильных комплексов платины(IV) – *e*-амин-*d*-(4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил)-*a,f*-бис(октаноато)-*b,c*-дихлороплатина(IV) (1) и *цис*-[бис-нитроксиэтил изоникотинамид-*N*]тетрахлор платины(IV) (2) путем их инкапсулирования в полимерные наночастицы N-винилпирролидона с (ди)метакрилатами различного состава, молекулярной массы и топологии, результаты исследования строения и физико-химических свойств гибридных наноструктур в водных средах и биоконпозиций. Представлены данные по цитотоксичности относительно опухолевых клеток *HeLa* и *A-172*. Показано, что исходные полимерные частицы не оказывают существенного влияния на жизнеспособность клеток во всех исследуемых концентрациях и являются биосовместимыми. Установлена зависимость цитотоксичности инкапсулированного комплекса 1 от мономерного состава наночастиц и времени инкубации. Его цитотоксичность для клеток *HeLa* выше, чем для известного противоопухолевого препарата *цисплатин*.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что амфифильные сополимеры N-винилпирролидона нового поколения являются перспективными носителями и средствами доставки в клетки органических комплексов платины(IV). Предполагается, что при исследовании *in vivo* инкапсулированные комплексы платины(IV) покажут снижение общей токсичности по сравнению со свободными.

Благодарность

Работа выполнена по темам государственного задания АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А19-119071890015-6.

Ссылки

- [1] Zhou, Y. Self-Assembly of hyperbranched polymers and its biomedical applications / Y. Zhou, W. Huang, J. Liu, X. Zhu, D. Yan // *Adv. Mater.* – 2010. Vol. 22. – P. 4567-4590.
- [2] Oberoi, H. S. Nanocarriers for delivery of platinum anticancer drugs / H. S. Oberoi, N. V. Nukolova, A. V. Kabanov, T. K. Bronic // *Adv. Drug Delivery Revs.* – 2013. Vol. 65. P. 1667-1685.

УДК 691.175.5/.8

ТРЕХМЕРНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭПИТЕЛИАЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

Курьянова А.С.^{1,2}, Демина Т.С.^{1,3}, Акопова Т.А.³, Тимашев П.С.^{1,2}, Соловьева А.Б.²

¹Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Россия, Москва, Ул. Трубецкая 8, стр. 2

²Отдел полимеров и композиционных материалов, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, Москва, Ул. Косыгина, д.4

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Россия, Москва, Ул. Профсоюзная 70
E-mail: kuryanovaanastasi@gmail.com

Потребность в создании материалов, способных имитировать структуру и функции внеклеточного матрикса, постоянно привлекает внимание учёных, работающих в области тканевой инженерии и регенеративной медицины. Создание трехмерных волокнистых материалов на основе синтетических и природных полимеров, а также их сополимерных систем, возможно методом электроформования (ЭФ). Ввиду простоты способа изготовления ультратонких волокон (нано- и микроразмерных) с регулируемой геометрической укладкой, такие материалы находят широкое применение в качестве сосудистых графтов, раневых повязок, каркасов для тканевой инженерии и т. д. В данной работе методом ЭФ получены волокнистые каркасы на основе хорошо изученного полилактида (ПЛА) и новых сополимеров ХОК (хитозан / олиголактид / коллаген в процентном соотношении по массе 46,5/50/3,5) и ХПЖ (хитозан / полилактид / желатин в процентном соотношении по массе 35/25/13), полученных методом твердофазной реакционной экструзии. Соотношение сополимеров подбирали таким образом, чтобы создать материал, обладающий хорошими механическими и высокими адгезивными свойствами для клеточных культур. Готовили 10 мас. % раствор композиций ПЛА с ХОК и ХЖП (9,5/0,5 г/г) в хлороформе при комнатной температуре. Получены следующие физико-химические параметры формовочных растворов: вязкость (от 340 до 670 мПа*сек), электропроводность (от 0,010 до 0,126 мкСм/см) и поверхностное натяжение (от 23 до 48,5 мН/м). Процесс ЭФ проводили на установке NanoNC (Модель ESR100D). Бездефектные волокнистые материалы получены при напряжении $U=+23-27,5$ кВ, которое подавалось на одиночное сопло (внутр. диаметр 0,337 мм), при скорости подачи раствора 0,75-1 мл/ч. Расстояние между иглой и стальной пластинкой (300x300 мм) варьировали от 18 до 22 см. Морфологию полученных материалов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX. Анализ СЭМ изображений показал, что волокнистые материалы на основе ПЛА и сополимерных систем имеют анизотропную структуру со средними размерами диаметра волокон 4 – 7 мкм. Эксперименты по биосовместимости полученных волокнистых материалов показали, что они потенциально пригодны для решения задач тканевой инженерии и регенеративной медицины.

Благодарность

Работа проведена при поддержке РФФИ, грант 18-29-17050.

УДК 54.056

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИПАМ-ПАК И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ДОКСОРУБИЦИНОМ ДЛЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ

Кусая В.С.¹, Спиридонов В.В.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Москва, Ленинские горы, д. 1

E-mail: kusaya.vika@yandex.ru

В настоящее время лечение различных тяжелых заболеваний, таких как рак, болезнь Альцгеймера является актуальным направлением в медицине и химии. Многие препараты, которые используются для лечения, рассеиваются, пока достигают нужного органа и тем самым наносят вред здоровым органам и тканям [1]. Для уменьшения воздействия используют адресную доставку лекарственных препаратов.

В данной работе рассматривается получение магниточувствительного наноконтейнера по оригинальной методике [2] матрицей которого является гель на основе НИПАМ-ПАК, в качестве наночастиц используется β -FeOОН с различным содержанием наночастиц.

Содержание железа было определено спектрофотометрическим методом, наиболее наполненный композит содержит 10% Fe^{3+} по массе.

С помощью метода ПЭМ был определен размер наночастиц, который составляет 8-22 нм. Установлены ферромагнитные свойства неорганической фазы.

Показано, что нанокompозит может связывать доксорубицин, при иммобилизации в наноконтейнер лекарство не теряет свою противоопухолевую активность. Также показано, что сам наноконтейнер не является токсичным.

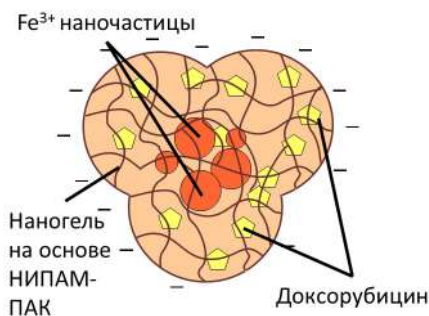


Рисунок 1. Схема наноконтейнера на основе НИПАМ-ПАК и железосодержащих наночастиц

Ссылки

[1] Alexiou C. et al. Targeting cancer cells: magnetic nanoparticles as drug carriers //European biophysics journal. – 2006. – Т. 35. – №. 5. – С. 446-450.

[2] Spiridonov V. V. et al. The one-step synthesis of polymer-based magnetic γ -Fe₂O₃/carboxymethyl cellulose nanocomposites //Carbohydrate polymers. – 2017. – Т. 177. – С. 269-274.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01024 А)

УДК 544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ДЕКАПСУЛИРОВАНИЯ рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ

Локова А.Ю., Степанова Д.А., Новоскольцева О.А., Сыбачин А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3

E-mail: nasta906@rambler.ru

Липосомы – бислойные везикулы, состоящие из липидов – природных соединений, входящих в состав клеточной мембраны. Благодаря своей уникальной структуре липосомы успешно используются в качестве контейнеров для доставки биологически активных веществ. Инкапсулирование веществ в липосомы увеличивает растворимость веществ и время жизни в кровотоке, уменьшает скорость деградации и токсичность веществ.

В данной работе были рассмотрены особенности формирования комплексов синтетических полиэлектролитов- поликатионов и полианионов- и липосом, содержащих рН-чувствительный липид, способный изменять свою конформацию при понижении протонирования при уменьшении рН среды в диапазоне 7,4 – 5,5. Изменение конформации липида-переключателя приводит к дестабилизации липидного бислоя и образованию дефектов, через которые возможно высвобождение внутреннего содержимого липосомальных наноконтейнеров. В то время как полиакриловая кислота (ПАК) не взаимодействует с липосомами, сформированными из смеси электронейтрального и рН-чувствительного липида, при нейтральном рН, закисление среды приводит к формированию комплексов. Полилизин (ПЛ) в свою очередь не взаимодействует с такими липосомами в широком диапазоне рН. Для того чтобы обеспечить комплексообразование с ПЛ, в состав липосомальной мембраны был дополнительно включён анионный липид.

Было обнаружено, что формирование комплексов рН-чувствительных липосом с полиэлектролитами существенно влияет на эффективность высвобождения инкапсулированного в липосомы низкомолекулярного вещества. Продemonстрировано, что взаимодействие рН-чувствительных липосом с полиэлектролитами приводит как к ускорению, так и к более полному вытеканию содержимого. На модельных липидных мембранах было показано, что заряд индивидуальной липосомы или комплекса полиэлектролит/липосома оказывает существенное влияние на взаимодействие с клеточной мембраной. Это в свою очередь определяет место высвобождения переносимого липосомами препарата – в межклеточном пространстве или внутри клетки.

Таким образом, используя различные полиэлектролиты можно управлять как эффективностью декапсулирования липосомальных наноконтейнеров, так и местом, где это декапсулирование может быть осуществлено.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-02080)

УДК 541.64:547.538.141

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЛАКТИДА И ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИЭТИЛБОРАНА И *n*-ХИНОНОВ

Лудин Д.В.¹, Voitovich Yu.V.^{2,3} Зайцев С.Д.², Федюшкин И.Л.^{1,4}

¹ Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина, Нижний Новгород, 603005, пл. Минина и Пожарского, д. 7

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, д. 23

³ Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, 63005, Rue Montalembert, 58

⁴ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, 603137, ул. Троицкая, д. 49

E-mail: dymass@rambler.ru

Стремительное развитие различных способов полимеризации с обратимой деактивацией цепи открывает уникальные возможности управления процессами синтеза полимеров самой разной структуры. Особое место среди агентов контролируемой полимеризации занимают борорганические соединения в комплексе с *n*-хинонами. Системы триалкилборан/*n*-хинон были успешно вовлечены в синтез различного типа сополимеров, в том числе и гибридных с природными полисахаридами. В настоящей работе было проведено исследование модификации полилактида путем блок-сополимеризации с различными синтетическими мономерами (стирол, метилакрилат, метилметакрилат). Предлагаемый подход включает две стадии: борирование терминальных гидроксильных групп полилактида, блок-сополимеризация за счет S_N2-замещения, протекающего между концевой диэтилбороксильной группой полилактида и макрорадикала синтетического полимера. Схема реакций, протекающих в ходе синтеза, приведена на рисунке 1. Для реализации стадии блок-сополимеризации были использованы *n*-хиноны различного строения: 2,5-ди-*tert*-бутилбензохинон, duroхинон, 2,3-диметилбензохинон, нафтохинон-1,4.

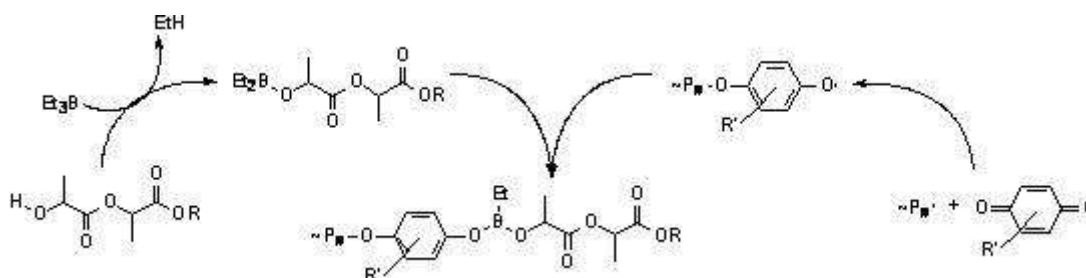


Рисунок 1. Схема реакций синтеза гибридных сополимеров полилактида

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства Высшего Образования и Науки РФ (№ 075-03-2020-147/1)

УДК 615.46

ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ПОЛИЛАКТИДА

Луканина К.И.^{1,2}, Загоскин Ю.Д.^{1,2}, Васильева И.А.¹, Токаев К.В.¹, Зюзя Ю.Р.¹,
Севастьянов В.И.¹, Григорьев Т.Е.², Токаев Т.К.¹, Токаев В.К.³

¹ФГБУ «НМИЦ Фтизиопульмонологии и инфекционных заболеваний»

Минздрава России, Москва, ул. Достоевского, д. 4, кор. 2, 127473, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

³МНИОИ им. П.А. Герцена МЗ РФ, 125284, г. Москва, 2-й Боткинский пр., д.3

E-mail: Lukanina.k@gmail.com

Внедрение в повседневную терапевтическую практику современных биотехнологических методов является одной из актуальных задач биомедицины. Одной из актуальных проблем торакальной хирургии является разработка биорезорбируемого пористого материала для интра – или экстраплевральной имплантации и формирования *in situ* «биологической пломбы» как альтернативного метода коррекции объема плевральной полости при хирургических вмешательствах на легких.

В рамках этой задачи разработаны несколько типов лабораторных образцов высокопористых объемных матриц с разным соотношением полилактид /поликапролактон (3/1; 1/3 и 1/1) и с различной пористостью от 96 до 98%. Образцы получены методом лиофильной сушки в условиях высокого вакуума [1]. Для оценки функциональных свойств проводили исследования: контактного угла смачивания, влагопоглощения, изменения прочностных свойств в водной среде в течение 3 месяцев в процессе деструкции. Показано, что физико-механические характеристики материалов изменяется в широком диапазоне величин от 0,1 до 1,8 МПа для модуля Юнга. Также проведены ограниченные испытания *in vitro* и *in vivo* при подкожной имплантации крысам. Сроки эксплантации образцов полилактид /поликапролактон достигали 14 недель, что позволило пролонгировано оценить скорость биорезорбции разработанных материалов.

Гистологические исследования свидетельствуют о невыраженной воспалительной реакции на имплантацию всех разработанных образцов с последующей деструкцией материала имплантата и замещением его фиброзной тканью.

Таким образом, проведенные исследования показывают высокую биосовместимость пористых матриц на основе смеси полилактида/поликапролактона и их функциональную пригодность в качестве материалов для плевральных имплантатов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания МЗ РФ.

Ссылки

[1] Севастьянов В.И., Григорьев А.М., Басок Ю.Б., Кирсанова Л.А., Василец В.Н., Малкова А.П., Духина Г.А., Григорьев Т.Е., Загоскин Ю.Д., Токаев К.В., Токаев Т.К. Биосовместимые и матричные свойства полилактидных губок // Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2018. V. 20, № 2. Р. 82-90.

УДК 541.64

АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ЗВЕНЬЕВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Левина Ю.В.,¹ Плуталова А.В.,² Зайцев С.Д.,³ Томс Р.В.,¹ Серхачева Н.С.,¹
Лысенко Е.А.,² Черникова Е.В.²

¹*МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского, 86*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3*

³*Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

E-mail: calysenko@rambler.ru

Предложена методика направленного «внедрения» небольших количеств (до 10 мол.%) неполярных звеньев *n*-бутилакрилата в цепочку полиакриловой кислоты посредством радикальной сополимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) с использованием симметричных третиокарбонатов. Рассмотрены основные закономерности синтеза, продемонстрирован «живой» механизм полимеризации. Показано, что, используя ОПЦ-агенты различной химической природы и степени полимеризации, можно получать полиэлектролитные цепочки различной микроструктуры, т.е. с разной последовательностью расположения ионогенных и неполярных звеньев. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, определения краевых углов смачивания, турбидиметрии, потенциометрического титрования и динамического светорассеяния исследовано влияние микроструктуры цепи на характеристики сополимеров. Показано, что в твердой фазе свойства сополимеров (температура стеклования, смачиваемость и др.) при близком среднем составе мало зависят от микроструктуры. В то же время в водных средах свойства сополимеров (агрегативное поведение, характер диссоциации электролитных звеньев и др.) заметно дифференцируются. В целом, предложенный нами синтетический подход позволяет тонко регулировать микроструктуру полиэлектролитной цепи и через нее – поведение гидрофобно-модифицированных полиэлектролитов в водных средах, что может открыть новые области практического применения для широко известных и массово выпускаемых полиэлектролитов типа полиакриловой кислоты [1].

Ссылки

[1] Левина Ю.В. Синтез амфифильных сополимеров акриловой кислоты и *n*-бутилакрилата и их свойства // Ю.В. Левина, А.В. Плуталова, С.Д. Зайцев, Р.В. Томс, Н.С. Серхачева, Е.А. Лысенко, Е.В. Черникова // Высокомолек. Соед. Б – 2020. Т. 62. – в печати.

УДК 542.057

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Макаров И.А.¹, Фетин П.А.¹, Сенчукова А.С.², Зорин И.М.¹, Билибин А.Ю.¹.

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический Факультет

²Санкт-Петербургский Государственный Университет, Физический Факультет

198504, С.-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26

e-mail: makarovivan@inbox.ru

Полимеризация в мицеллярных растворах низкомолекулярных ионных амфифильных мономеров представляет мощный инструмент для создания наноструктурированных макромолекулярных объектов. Они представляют собой полимерные ионные ПАВ («полимеризованные мицеллы») и могут существовать в мицеллообразующих полярных растворителях в конформации, подобной по форме мицеллам низкомолекулярных ПАВ, однако отличаются от последних отсутствием динамического обмена между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Напротив, в малополярных средах эти «полимеризованные мицеллы» будут вести себя как обычные гребнеобразные полимеры. Обеспечить большую стабилизацию формы и размеров можно за счет дополнительных связей между фрагментами цепи одной макромолекулы. Этого можно достичь на стадии синтеза полимера, проведением сополимеризации с солюбилизированными в мицеллах мономера гидрофобными молекулами (т.н. «сшивателями»), имеющими несколько полимеризуемых групп.

В данной работе обсуждаются макромолекулярные нанообъекты, полученные мицеллярной полимеризацией 11-акрилоиламиноундеканоата натрия (ААУNa). Молекулярно-массовые характеристики, форма и поведение объектов как в водных средах, так и в органических растворителях были исследованы различными методами, среди которых вискозиметрия, ГПХ, динамическое светорассеяние и АСМ. Использование в качестве «сшивателей» производных антрацена позволило контролировать его количество методами фотометрии и флуориметрии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-18-03-00629

УДК 544.77.051

МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА

Малышев М.Д.¹, Бабуркин П.О.¹, Жеренкова Л.В.¹, Пахомов П.М.¹, Комаров П.В.^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь, Садовый пер. 35

² ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»,
Москва, Вавилова 28

E-mail: bggf@bk.ru

Супрамолекулярные гидрогели (СГГ) и продукты на их основе широко используются в повседневной практике и различных технологических процессах. По сути, СГГ представляют собой системы, образованные за счет межмолекулярных связей, благодаря чему они способны менять и восстанавливать свою структуру при изменении внешнего воздействия. Благодаря этому свойству СГГ рассматриваются как перспективная основа для построения т.н. «умных» материалов.

Интересным примером СГГ является система, получаемая на основе водного раствора L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР). Ее отличительными особенностями являются простота получения и способность к гелеобразованию при достаточно низком содержании дисперсной фазы (~0.01%). Согласно результатам динамического светорассеяния и потенциометрии, на стадии «созревания» ЦСР формируются заряженные кластеры меркаптида серебра (МС) с различными радиусами инерции (1-600 нм). После завершения процесса «созревания» при добавлении различных солей металлов раствор желируется в результате формирования супраполимерных цепочек из кластеров МС (по данным ПЭМ). Измерения вязкости образующегося СГГ методом вибрационной вискозиметрии показывают постепенное нарастание и падение модуля накопления и модуля потерь, что характерно для супрамолекулярных систем.

В настоящей работе выполнено построение многомасштабной компьютерной модели с целью исследования механизма гелеобразования в ЦСР. В рамках квантово-механических расчетов были выявлены особенности структуры формирующихся кластеров МС. Затем с помощью атомистического моделирования удалось явно пронаблюдать формирование как самих кластеров МС, так и цепочечных агрегатов на их основе. Полученная информация была использована для параметризации мезоскопической модели ЦСР. Построенная крупномасштабная модель позволяет учитывать влияние солей металлов на структурообразование в системе.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00146 мол_а) с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».

УДК 543.442.3;547.1'13;547.564;547.897;678

НОВЫЕ ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛЛИЯ

Манкаев Б.Н.¹, Гасанова Л. Ф.¹, Карлов С. С.¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет.*

Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.

E-mail: mankaev.badma@gmail.com

В последнее время химия галлия привлекает к себе все больший интерес со стороны как ученых, занимающихся фундаментальными исследованиями, так и со стороны промышленности. Ввиду общей малоизученности производных галлия, которые, однако, демонстрируют ряд полезных свойств, находящих практическое применение. Важно отметить, что соли Ga (III) обладают низким профилем токсичности, поскольку они не метаболизируются живыми организмами при проглатывании или вдыхании [1]. Невысокая токсичность производных галлия открывает новые горизонты применения этих веществ. Одно из подобных применений – синтез биоразлагаемых полимеров с использованием комплексов металлов в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла (ROP) циклических сложных эфиров.[2] На сегодняшний день дизайн структуры и получение менее токсичных инициаторов на основе комплексов непереходных металлов (по сравнению с используемыми в настоящее время на основе олова), проявляющих в то же время высокую каталитическую активность в синтезе указанных полимеров, является одной из важных задач современной химии. Производные галлия весьма привлекательны с этой точки зрения, так как являются кислотами Льюиса, и благодаря степени окисления 3+ и координационному числу, достигающему 6, обладают богатым структурным разнообразием. Варьирование структуры лиганда позволяет менять как эффективный заряд на атоме металла, так и стерическую доступность этого атома, что оказывает решающее влияние на каталитические свойства комплекса.

В ходе данной работы был осуществлен поиск новых каталитических систем на основе галлия, эффективных в синтезе биоразлагаемых полимеров методом ROP.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-17029 мк).

Ссылки

[1] Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M. // Handbook on the Toxicology of Metals (4th edition). – 2015.- P. 537.

[2] Basiak D., Dobrzycki Ł., Socha P., Rzepiński P., Plichta A., Bujnowski K., Synoradzki L., Orłowska N., Ziemkowska W. Aminophenolates of aluminium, gallium and zinc : Synthesis, characterization and polymerization activity. // Appl Organometal Chem.- 2017. Vol. 31.- P. 3748-3759.

УДК 541.64:539.199:532.72

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦЕРОЛОВ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ГИДРОДИНАМИКА

Микушева Н.Г., Перевязко И.Ю., Губарев А.С., Лезов А.А., Михайлова М.Е., Цветков Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Кафедра молекулярной био-физики и физики полимеров, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9

E-mail: nina.mikusheva@yandex.ru

Серия сверхразветвленных полиглицеролов в широком диапазоне молекулярных масс была исследована методами молекулярной гидродинамики и оптики (скоростная седиментация, динамическое и статическое рассеяние света, изотермическая диффузия, эксклюзионная хроматография, вискозиметрия, денситометрия). Определено значение гидродинамического инварианта. Скейлинговые построения показывают, что сверхразветвленные полиглицеролы имеют наиболее компактную макромолекулярную конформацию в растворе среди всех известных гиперразветвленных полимерных систем – конформацию сферы. В то же время фрикционные отношения по данным седиментации указывают на то, что исследованные макромолекулы в растворе сильно гидратированы.

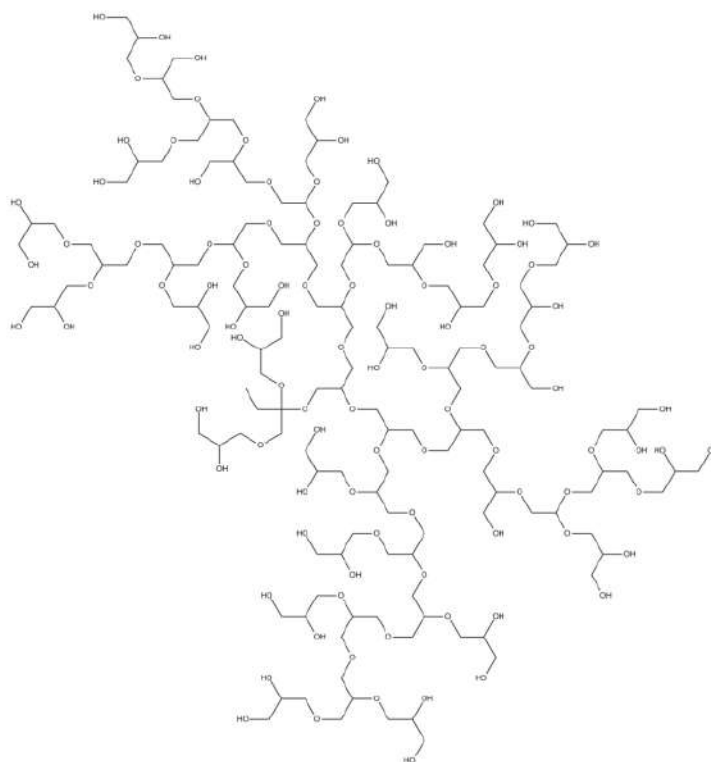


Рисунок 1. Структура сверхразветвленного полиглицерола.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ проект 18-33-20013)

УДК 541.64

ТОНКАЯ НАСТРОЙКА СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ХОДЕ СИНТЕЗА АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОПЦ-ПОЛМЕРИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ ПАРЫ АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА-СТИРОЛ

Минеева К.О.¹, Осипова Н.И.², Меденцева Е.И.¹, Плуталова А.В.¹, Черникова Е.В.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

² *МИРЭА – РТУ, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Москва, проспект Вернадского, 86
E-mail: komineyeva@ya.ru*

Актуальной задачей полимерной химии является поиск инструментов регулирования строения, а, следовательно, и свойств получаемых сополимеров в ходе синтеза. Широкие возможности для этого представляют системы, состоящие из полярного и малополярного мономеров, особенно в условиях полимеризации с обратной передачей цепи (ОПЦ). Было обнаружено, что для таких систем характерно не только образование композиционно-однородных сополимеров с узким ММР, но и строгий контроль со стороны условий синтеза на распределение звеньев вдоль цепи полимерных продуктов. Такой контроль достигается варьированием: 1) полярности полимеризационной среды, 2) природой и 3) молекулярной масса полимерного агента ОПЦ. В настоящей работе проводилось исследование закономерностей сополимеризации акриловой кислоты и стирола под действием симметричных тритиокарбонатов разной природы – низкомолекулярного дибензилтритиокарбоната и двух полимерных – гидрофильной полиакриловой кислоты (ПАКТК) и гидрофобного полистирола (ПСТК). Для всех полимерных систем доказан живой характер полимеризации. Обнаружено влияние условий синтеза на относительную активность мономеров в сополимеризации (таблица). Установлено, что разная микроструктура цепи (статистическая и блок-статистическая) влияют на свойства полученных сополимеров в блоке и в водных дисперсиях.

Таблица 1. Относительные активности акриловой кислоты и стирола в ОПЦ-сополимеризации

Среда	ОПЦ-агент	г _{АК}	г _{Ст}
В массе	БТК	0.15	0.25
1,4-диоксан	БТК	0.23±0.05	0.32±0.03
ДМФА	ПСТК (M _n = 4100)	0.11±0.01	0.54±0.03
	БТК	0.08±0.01	0.85±0.03
	ПАКТК (M _n = 8900)	0.08±0.04	3.03±1.78

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90096).

УДК 541.64:546.56

НАНОЧАСТИЦЫ НУЛЬ-ВАЛЕНТНОЙ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИ-4-АКРИЛОИЛФОРМОЛИНОМ

Митусова К.А., Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Назарова О.В.

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской Академия Наук,

Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., д. 31

E-mail: mitusova.kseniya@mail.ru

Наночастицы металлов (НЧ) являются объектами активного изучения в связи с их малыми размерами и большим соотношением площади поверхности к объему частицы. В настоящее время, перспективным биогенным элементом является медь, поскольку находясь в нуль-валентном (Cu^0) состоянии обладает важными биологическими свойствами: антибактериальными, противораковыми и фунгицидными [1]. Необходимость стабилизации НЧ объясняется их кинетической неустойчивостью в водных растворах, а также тенденцией к агрегации и окислению. В качестве стабилизатора НЧ Cu^0 был выбран гидрофильный полимер – поли-4-акрилоилморфолин (4-АкМф), который проявляет противоопухолевую активность.

Наносистемы $\text{Cu}^0/(4\text{-АкМф})$ были синтезированы в процессе окислительно-восстановительной реакции между пентогидратом сульфата меди и гидразином с предварительным образованием аммиачного комплекса меди в присутствии 4-АкМф. Полученные наносистемы были охарактеризованы методами УФ/видимой спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ). На спектрах поглощения (Рисунок 1а) виден пик при $\lambda=580\text{-}600$ нм, что свидетельствует об образовании Cu^0 [1]. На основании данных АСМ (Рисунок 1б), можно сделать вывод, что в результате синтеза формируются сферические наноструктуры диаметром 100-200 нм.

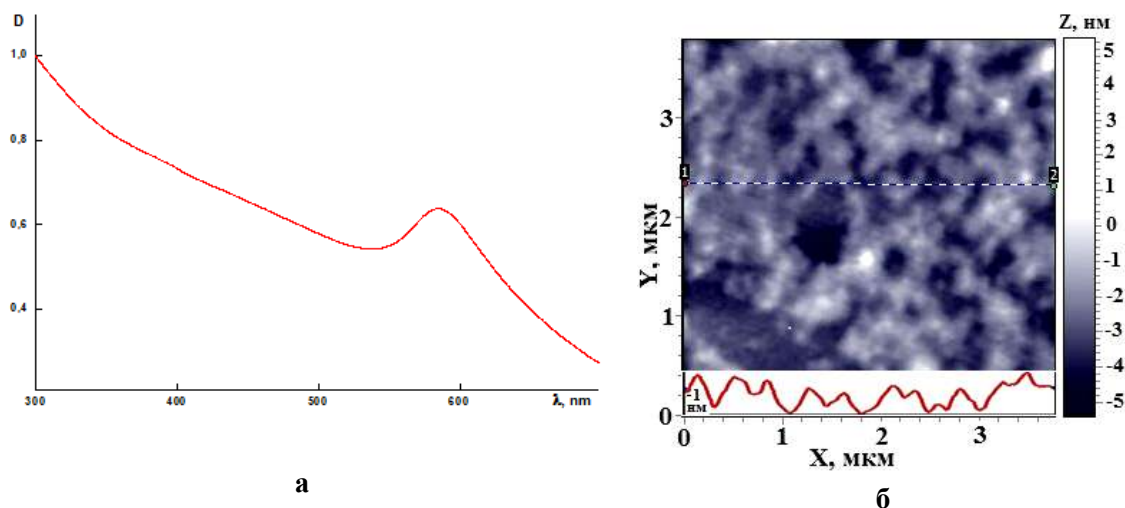


Рисунок 1. а – спектр поглощения наносистемы $\text{Cu}^0/(4\text{-АкМф})$; б – АСМ-изображение поверхности пленки, полученной из водного раствора $\text{Cu}^0/(4\text{-АкМф})$.

Ссылки

[1] Валуева С.В. Медьсодержащие наносистемы на основе высокомолекулярных гидрофильных стабилизаторов/ С.В. Валуева, О.В. Назарова, М.Э. Вылегжанина, Л.Н. Боровикова, Ю.И. Золотова, Е.Ф. Панарин// ДАН. – 2019. –Т. 489, № 3. – С. 254-257.

УДК 547-386

КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ МЕМРИСТИВНЫХ УСТРОЙСТВ И МЕЖКЛЕТОЧНОЙ КОММУНИКАЦИИ

Михайлова М.А., Морозова С.М., Колчанов Д.С., Илларионов Г.А., Кучур О.А.,
Криштоп В.В., Морозов М.И., Виноградов А.В.

*Национальный исследовательский университет ИТМО,
191002, Санкт-Петербург, улица Ломоносова, 9
E-mail: mikhailova@scamt-itmo.ru*

Исследование влияния управляющих электрических импульсов на биологические объекты является одним из актуальных направлений электрофизиологии, перспективным для поиска новых подходов в терапии различных заболеваний путем электрохимической регуляции межклеточной коммуникации. К настоящему моменту разработаны первые прототипы комбинированных и гибридных устройств с использованием нейрональных клеточных ансамблей и мемристоров [1,2].

В данной работе предложен вариант гибридного устройства с использованием полиэлектролита (ПЭ) в качестве ионообменного слоя, связывающего поверхность матрицы мемристивных элементов с биологической средой клеток соединительной ткани (Рис.1). Для реализации прототипа были синтезированы кальциевые соли полиакриловой кислоты и полисульфостирола. Строение ПЭ подтверждено методами ИК, ЯМР и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (содержание Ca^{2+} составляет не менее 36%).



Рисунок 1. Схема биофункционализации мемристивного элемента

Адаптированы технологии нанесения тонких пленок материала на поверхность мемристивного устройства с последующим осаждением культуры фибробластов на ионообменных интерфейсах. Цитотоксичность установлена с помощью МТТ-теста.

Полученные результаты позволяют оценить перспективы использования ПЭ в качестве ионообменных интерфейсов для биогибридных мемристивных устройств.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 19-19-00433).

Ссылки

- [1] Gater D. Connecting spiking neurons to a spiking memristor network changes the memristor dynamics / D. Gater, A. Iqbal, J. Davey, E. Gale // IEEE. – 2013. – P. 534-537.
- [2] Roncador A. Primary cortical neurons on PMCS TiO_2 films towards bio-hybrid memristive device: A morpho-functional study / A. Roncador // Biophysical Chem. – 2017. № 229. P. 115-122.

УДК 541.64:546.18

ГИДРОФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, МОДЕЛИРУЮЩИЕ ФРАГМЕНТЫ КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН

Назарова О.В., Чернова Е.О., Некрасова Т.Н., Чеснокова Е.Б.,
Добродумов А.В., Безрукова М.А., Золотова Ю.И., Панарин Е.Ф.

ФБГУН Институт высокомолекулярных соединений РАН,

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

E-mail: nazaro@hq.macro.ru

Один из подходов к улучшению антитромбогенных свойств материалов основан на принципе «биомимикрии», т.е. в воспроизведении поверхностных свойств клеточных мембран. Это достигается за счет введения в их структуру остатков фосфорилхолина, главной липидной головной группы, присутствующей во внеклеточном липидном бислое. В данной работе синтезированы новые водорастворимые статистические сополимеры 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина (МЭФХ) с 2-деокси-2-метакриламидо-*D*-глюкозой (МАГ), N-винилпирролидоном (ВП), N-винил-N-метилацетамидом. Варьирование природы сомономера и условий синтеза сополимеров (использование вещественных инициаторов или γ -излучения, варьирование концентрации мономеров и инициатора/поглощенной дозы, природы растворителя, температуры) позволило получить сополимеры, содержащие 10-50 мол.% фосфорилхолиновых групп с молекулярной массой $(105-440) \cdot 10^3$.

Определены относительные активности сомономеров МАГ и МЭФХ. Показано, что на начальных стадиях сополимеризации образующиеся сополимеры обогащены звеньями МЭФХ.

Синтезированы люминесцентно меченые сополимеры, содержащие антраценовую метку, и методом поляризованной люминесценции исследовано поведение полученных сополимеров в водных растворах. Найдено, что для сополимеров МАГ-МЭФХ, в отличие от сополимеров ВП-МЭФХ подвижность цепей снижается по сравнению с соответствующими гомополимерами.

Показано, что с помощью метода радиационной полимеризации возможно осуществление прививки исследованных полимеров к поверхности углеродистого гемосорбента «Карбопон В». Оценка способности «Карбопона В» сорбировать тромбоциты показала, что в отличие от необработанного гемосорбента, образцы с привитыми полимерами не связывают тромбоциты и не выделяют в водных растворах частицы волокон.

Таким образом, полученные сополимеры перспективны для разработки антитромбогенных покрытий, контактирующих с кровью материалов.

УДК 541.64

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ЦЕПИ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В МАССЕ И В РАСТВОРЕ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Dušička E.,¹ Никитин А.Н.,² Lacík I.¹¹ *Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, 845 41 Bratislava, Dúbravská cesta 9, Slovakia*² *ИПЛИТ РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
г. Шатура 140700, ул. Святоозерская, д. 1, Московская область, Россия**E-mail: anatoly_nikitin@mail.ru*

В настоящее время полиакриловая кислота широко применяется в медицине, промышленности и сельском хозяйстве. При этом физико-химические свойства этой кислоты в сильной степени зависят от условий полимеризации акриловой кислоты. Выбор условий зависит от реакций, протекающих при этой полимеризации, и от констант этих реакций. В этой работе представлены результаты [1] определения константы скорости роста цепи (k_p) по лазерному (PLP-SEC) методу для полимеризации акриловой кислоты в массе и в растворе пропионовой кислоты при температуре 25 °С. Константа определена в различных условиях полимеризации (для разных концентраций инициатора, значений энергии и частоты следования лазерного излучения).

В данной работе впервые определена k_p ($= 30500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) для полимеризации акриловой кислоты в массе при температуре 25 °С. И подобраны условия полимеризации, при которых можно определить k_p для полимеризации этого соединения при других температурах. Обнаружено, что константа сильно зависит от конверсии мономера в полимер. Для выяснения причины такой зависимости подготовлена программа для 3D моделирования процессов полимеризации на основе подхода, изложенного в работе [2]. Расчеты показали, что частично эта зависимость обусловлена увеличением температуры среды при полимеризации. Также существует другая причина неясного происхождения, приводящая к этой зависимости. Предложена процедура нахождения k_p , значение которой не зависит от причин, приводящих к указанной зависимости. Определено предельное значение конверсии мономера, ниже которых PLP-SEC метод может быть уверенно применен для нахождения k_p . Получено, что в присутствии пропионовой кислоты значение k_p для полимеризации акриловой кислоты уменьшается. И это уменьшение тем больше, чем больше концентрация растворителя.

Ссылки

- [1] Dušička E., Nikitin A. N., Lacík I. Propagation rate coefficient for acrylic acid polymerization in bulk and in propionic acid by PLP-SEC method: experiment and 3D simulation // Polym. Chem. □ 2019. Vol. 10. □ P. 5870-5878.
- [2] Nikitin A.N., Lacík I., Hutchinson R. A. A 3D simulation investigation of the influence of temperature increases on the accuracy of propagation rate coefficients determined by Pulsed-Laser Polymerization // Macromolecules. □ 2016. Vol. 49. □ P. 9320-9335.

УДК 541.135.541.64

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ И ГРАНУЛЬНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ, ИМПРИНТИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ ХОЛЕСТЕРИНА

Осипенко А.А., Писарев О.А.

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31.
e-mail: osipeno4kalexa@mail.ru*

С целью создания сорбентов для селективной сорбции холестерина из крови и плазмы крови были синтезированы и исследованы сорбционные свойства полимерных и гранульных органо-неорганических сорбентов поверхностно импринтированных молекулами холестерина.

Методом радикальной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) при их соотношении 80:20 моль % и введении темплатов холестерина в количестве 2; 4 и 6 моль % по отношению к массе сомономеров, были синтезированы полимеры серии 1 – МИП-1х2, МИП-1х4 и МИП-1х6, соответственно. Контрольный полимер (КП-1) был синтезирован в аналогичных с МИПами-1 условиях, но без введения темплатных молекул холестерина.

Методом сополимеризации в эмульсии Пикеринга были синтезированы гранульные гибридные органо-неорганические полимеры серии 2 типа «оболочка-ядро», в которых наночастицы красного аморфного Se, стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП), формировали ядро. Далее на стабилизированных наночастицах осуществляли сополимеризацию ГЭМА и ДМЭГ при соотношении 80:20 моль % и введении холестерина в количестве 2; 4 и 6 моль % по отношению к массе сомономеров. В водный раствор сомономеров вводили бутиловый спирт для формирования трехфазной эмульсии Пикеринга. В результате были синтезированы сорбенты: МИП-2х2, МИП-2х4 и МИП-2х6. Полимер сравнения – КП-2 был синтезирован аналогично МИПам, но без введения темплатов холестерина.

Равновесная сорбция холестерина из модельного однокомпонентного раствора на полимерных сорбентах серии 1 при 293 К на КП-1 и МИП-1х2 характеризовалась изотермами с максимумом. При 310 К рост емкостей сорбции наблюдался для всех сорбентах серии 1, и на молекулярно импринтированных полимерах формировались изотермы с насыщением. Максимальные значения сорбционных емкостей достигались на МИП-1х6. На гранульных гибридных органо-неорганических сорбентах изотерма с максимумом формировалась при сорбции холестерина на КП-3 при 293 К. Во всех остальных случаях матрица была проницаема для широкого диапазона концентраций. Показана применимость бидисперсной модели сорбции к описанию кинетики сорбции холестерина молекулярно импринтированными органо-неорганическими сорбентами.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 19-33-90003).

УДК 54-123

БИОСОВМЕСТИМЫЙ КЛЕЙ, НА ОСНОВЕ ЗАРЯЖЕННЫЙ ПОЛИПЕПТИДОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Петровский В.С.,¹ Chao Ma,² Kai Liu,² Потемкин И.И.,^{1,2} and Andreas Herrmann²

¹ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119234

² DWI – Leibniz Institute for Interactive Materials,
Germany, Aachen, Forckenbeckstr. 50, 52056
E-mail: vladislavpetrovsky93@gmail.com

Биоразлагаемые адгезивы, обладающие хорошей биосовместимостью, являются хорошей заменой шовных материалов в хирургии и тканевой инженерии [1,2]. Наибольшей проблемой подобных медицинских клеев является малая сила адгезии по сравнению с цианоакрилатными клеями. Пептид, используемый в данной работе, содержит повторяющуюся последовательность (Val-Pro-Gly-Lys-Gly). При добавлении анионных поверхностно-активных веществ получается клей, сравнимый по прочности с клеем на основе цианоакрилата.

В экспериментальной части будут показаны результаты по скорости восстановления тканей с использованием различных средств, среди которых используется полипептидный клей. Также проведены эксперименты по силе адгезии к различным поверхностям. С помощью полноатомного моделирования показаны механика образования коацервата из катионного полипептида и анионного ПАВ, важность наличия ароматических групп в ПАВ и их взаимодействие с лизином в полипептиде. Показано, что катион-ароматическое взаимодействие между пептидом [3,4] и ПАВ и ароматическое взаимодействие между молекулами ПАВ играет ключевую роль в прочность клея. Установлена зависимость прочности клея от концентрации ПАВ. Результаты моделирования находятся в хорошем соответствии с экспериментом.

Благодарность

Моделирование выполнено при поддержке грантов РФФИ № 19-33-90121. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

- [1] Brennan M. J. et al. A bioinspired elastin-based protein for a cytocompatible underwater adhesive //Biomaterials. – 2017. – Т. 124. – С. 116-125.
- [2] Zhong C. et al. Strong underwater adhesives made by self-assembling multi-protein nanofibres //Nature nanotechnology. – 2014. – Т. 9. – №. 10. – С. 858.
- [3] Ma J. C., Dougherty D. A. The cation– π interaction //Chemical reviews. – 1997. – Т. 97. – №. 5. – С. 1303-1324.
- [4] Kumar K. et al. Cation– π interactions in protein–ligand binding: Theory and data-mining reveal different roles for lysine and arginine //Chemical science. – 2018. – Т. 9. – №. 10. – С. 2655-2665.

УДК 544.777

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И УСЛОВИЙ КРИОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Подорожко Е.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН.

119991 Москва, ул. Вавилова, 28. Email epodorozhko@mail.ru

Криогели поливинилового спирта (ПВС) формируются в результате замораживания его растворов в воде (либо в ДМСО), выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания системы. Данные криогели являются физически сшитыми, так как аморфная сетка криогеля фиксируется множественными замыканиями водородных связей между гидроксильными группами ПВС с образованием микрокристаллитов в узлах сетки геля. Механические свойства таких криогелей не всегда удовлетворяют требуемому уровню прочности материалов из них для ряда случаев использования. Однако свойства криогелей ПВС могут быть улучшены путем регулирования условий криогенного воздействия при их формировании и введением в полимерную систему различных модификаторов до замораживания. Очевидно, что гидрофильные наполнители, имеющие в химической цепи различные функциональные группы и способные образовывать водородные связи с ОН-группами поливинилового спирта, являются наиболее перспективными при создании композитных криогелей ПВС с повышенными прочностными и теплофизическими свойствами.

На основании проведенных экспериментов в данной работе приведены сравнительные данные влияния гидрофильных дисперсных наполнителей (отличающихся природой, пористостью, размером частиц, содержанием и способом введения в композит) на морфологию и физико-механические, теплофизические свойства композитных криогелей. Для исследований были использованы минеральные (кальцийсодержащие), органические (целлюлозосодержащие, разные формы хитозана) дисперсные наполнители. Методами световой и электронной микроскопии было показано, что морфология сформированной сетки криогелей ПВС в значительной степени зависит от размеров и пористости частиц наполнителей. Все приведенные здесь дисперсные наполнители являются активными, о чем свидетельствует повышение термостойкости и жесткости композитных криогелей по сравнению с ненаполненным криогелем ПВС. При прочих равных условиях наибольший рост упругости и термостойкости композитных криогелей происходит при уменьшении размера, увеличения пористости частиц наполнителя, а также было показано, что наибольшее влияние на повышение прочностных показателей оказывает варьирование температуры замораживания и числа циклов замораживания-оттаивания.

УДК 541.64

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ (СО)ПОЛИМЕРОВ

Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Кузнецова Н.П., Прозорова Г.Ф.

*ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1, E-mail: pozdneyakov@irioch.irk.ru*

Создание перспективных форм лекарственных/диагностических препаратов и систем их целенаправленной доставки стимулировало интерес к нанокапсулированию антибактериальных наночастиц в полимерные структуры. Иммобилизация ионов металлов в полимерные матрицы с их последующим восстановлением является перспективным подходом для получения металлосодержащих нанокмпозитов с различной пространственной организацией наночастиц. В синтезе таких нанокмпозитных материалов основными проблемами являются сложность контролируемой сборки и стабилизации металлической нанопазы, которая стремится к агрегации и окислению. Задачи полимерной составляющей сводятся к предотвращению этих процессов, как правило, путем взаимодействия функциональных групп с поверхностью наноразмерных частиц.

Перспективными полимерами способными обеспечить эффективную стабилизацию металлических наночастиц являются (со)полимеры N-винилимидазола и 1-винил-1,2,4-триазола, которые обладают комплексом ценных свойств: гидрофильность, биосовместимость, нетоксичность, термостойкость, химическая стабильность, способность к комплексообразованию и кватернизации и т.д. Тип и эффективность стабилизации обеспечиваются сомономерным составом стабилизирующей матрицы и условиями формирования наноструктур [1, 2].

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-43-383004.

Ссылки

- [1] Pozdneyakov A.S. Synthesis and Characterization of silver containing nanocomposites based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Acrylonitrile Copolymer / Pozdneyakov A.S., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T. I., Prozorova G.F. // Journal of Nanomaterials. 2019. V. 2019. P. 4895192 (1-7).
- [2] Pozdneyakov A.S. Nontoxic hydrophilic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles with strong antimicrobial activity / Pozdneyakov A.S., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Fadeeva T.V., Sosedova L.M., Prozorova G.F. // International Journal of Nanomedicine. 2016. V. 11. P. 1295-1304.

УДК 541.64:547.458.87

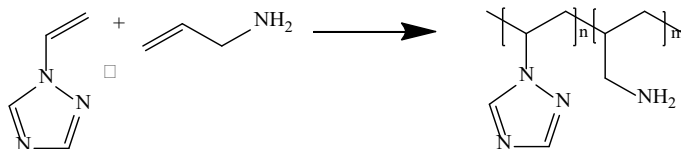
РАДИКАЛЬНАЯ И РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛТРИАЗОЛА С АЛЛИЛАМИНОМ

Прозорова Г.Ф.¹, Емельянов А.И.¹, Зезина Е.А.², Зезин А.А.², Поздняков А.С.¹

¹ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия.

² Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, 119991, Москва, Россия.
E-mail: prozorova@irioch.irk.ru

С целью разработки новых функциональных полимерных материалов исследованы процессы сополимеризации 1-винил-1,2,4-триазола, обладающего гидрофильностью, химической и термической стабильностью, биосовместимостью, и аллиламина, обладающего фунгистатическим и фунгицидным действием. Соплимеризацию проводили в условиях радикального инициирования и под действием ионизирующего излучения.



Варьированием условий реакции, соотношения исходных мономеров, природы растворителя, интенсивности радиационного излучения синтезированы новые функциональные сополимеры разного состава. Методами турбидиметрического титрования, ИК и ЯМР спектроскопии, динамического светорассеяния, гельпроникающей хроматографии, термогравиметрического анализа исследованы структурные особенности и физико-химические свойства сополимеров. Полученные сополимеры хорошо растворяются в воде и биполярных органических растворителях, характеризуются молекулярной массой в диапазоне 21000-57000 Д, термостойкостью до 250-280°C и проявляют свойства высокоомных органических полупроводников. Проанализированы особенности радикальной и радиационно-химической сополимеризаций. Синтезированные новые гидрофильные функциональные сополимеры являются перспективными для разработки нетоксичных биологически активных материалов и систем направленной доставки лекарственных средств.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00168).

УДК 542.06

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ L-ЛАКТИДА: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пучков А.А.¹, Седуш Н.Г.¹, Камышинский Р.А.¹, Гомзяк В.И.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, 1.

² МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, пр-т. Вернадского, 86.

E-mail: Puchkov_AA@nrcki.ru

Одними из наиболее перспективных кандидатов для создания систем адресной доставки лекарственных средств являются звездообразные амфифильные биоразлагаемые блок-сополимеры на основе лактида. Благодаря своей природе, такие блок-сополимеры способны к самоорганизации в наноразмерные частицы в водной среде, которые могут выступать «контейнерами» для противораковых лекарственных средств. Такой комплекс препарата с полимерными наночастицами обеспечивает стабильность лекарственному соединению и его селективное действие *in vivo* [1]. Изменение длины и числа гидрофильных и гидрофобных блоков в структуре сополимера открывает возможность регулирования характеристик образующихся на их основе наночастиц.

В данной работе была изучена кинетика реакции полимеризации L-лактида в присутствии различных мультифункциональных гидроксилсодержащих инициаторов, показано влияние исходного соотношения реагентов и структуры инициатора на скорость реакции. На основе полученных данных были синтезированы 3-х, 4-х и 6-ти лучевые звездообразные поли-L-лактиды и их амфифильные блок-сополимеры с метиловым эфиром полиэтиленгликоля. Структура синтезированных соединений была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, ИК-спектроскопии. Показано, что звездообразные амфифильные блок-сополимеры способны образовывать в водной среде устойчивые наночастицы, размер и морфология которых была исследована с помощью динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-73-10079)

Ссылки

[1] Ventola, C. L. Progress in Nanomedicine: Approved and Investigational Nanodrugs / C. L. Ventola // P&T. – 2017. Vol. 42, № 12. – P. 742-755.

УДК 539.199

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИИЗОПРОПИЛОКСАЗОЛИНА

Родченко С.В.¹, Амирова А.И.¹, Миленин С.А.², Курлыкин М.П.¹, Теньковцев А.В.¹,
Филиппов А.П.¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Профсоюзная ул., 70
E-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Цель работы – анализ самоорганизации в водных растворах термочувствительных цилиндрических щеток на основе полидиметилсилоксана с боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина (ПДМС-прив-ПИПОЗ). Изучены два образца, различавшихся длиной боковых цепей при одинаковой плотности их прививки $z = 0.6$.

Значения молекулярных масс M и гидродинамических радиусов макромолекул определены методами молекулярной гидродинамики и оптики в растворителях, в которых дифильные ПДМС-прив-ПИПОЗ растворяются молекулярно: $M = 400000$ и 720000 г/моль для образца № 1 и № 2, соответственно. Методами турбидиметрии и светорассеяния определены температуры T_1 начала спада оптического пропускания I^* (рис. 1). Зависимости T_1 от концентрации представлены на рис. 1. Видно, что скорость изменения T_1 с концентрацией больше для образца с меньшей M . Следовательно, НКТР для него ниже, чем для второго образца. Учитывая, что НКТР зависит от M и доли гидрофобного компонента, можно заключить, что значение T_1 определяется в основном гидрофобностью макромолекул.

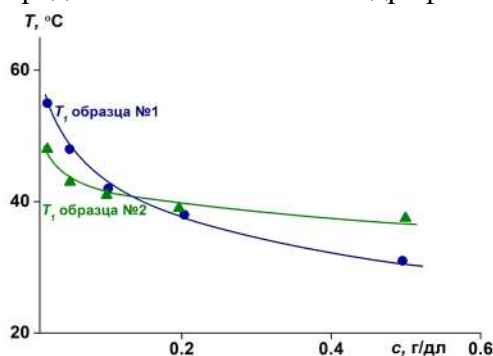


Рисунок 1. Температуры начала фазового расслоения для изученных сополимеров.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90104.

УДК 54.057, 547-313

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТИДА КСАНТАТАМИ КАЛИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОКСИПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-*b*-ПОЛИЛАКТИД

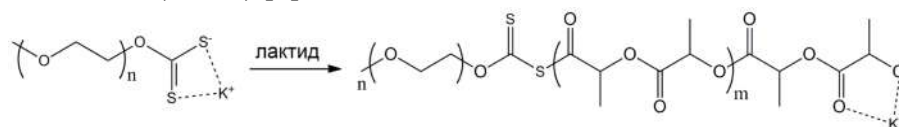
Румянцев М.С., Румянцев С.С., Казанцев О.А., Калагаев И.Ю.

Нижегородский государственный технический университет

им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, ул. Минина, 24

E-mail: rumih@mail2k.ru

Для эндосомальных/лизосомальных зон опухолей и воспаленных тканей характерна повышенная кислотность (рН в интервале 4.5-6.6). Одним из методов селективной доставки терапевтических молекул к таким зонам является использование амфифильных полимеров, образующих с одной стороны устойчивые супрамолекулярные ансамбли мицеллярного типа в растворах с нейтральным значением рН, а с другой – способных к ускоренному высвобождению переносимых лекарств при попадании в более кислую среду. В рамках этого подхода нами был разработан метод синтеза сополимеров метоксиполиэтиленгликоль-*b*-полилактид, основанный на использовании предварительно полученного в одну стадию ксантат функционального метоксиполиэтиленгликоля (МПЭГ) в качестве макроинициатора полимеризации лактида (схема) [1].



Помимо доступности реагентов, необходимых для синтеза макроинициатора, основными технико-экологическими преимуществами предложенного метода являются возможность проведения синтеза без применения растворителя и катализатора, что исключает их попадание в продукт, а также отсутствие образования побочных продуктов полимеризации лактида. Ключевым же структурным и функциональным отличием предложенных блок-сополимеров от аналогов, получаемых традиционными методами является наличие ксантатного мостика, связывающего гидрофильный (МПЭГ) и гидрофобный блоки. С применением метода динамического рассеяния света было установлено, что в отличие от нейтральных растворов (рН=7), в кислых средах (рН=4 и 5) происходит быстрое изменение распределения размеров частиц в растворе, что объясняется гидролизом ксантатных групп, приводящих к разрушению сополимеров и перестроению супрамолекулярных структур. Таким образом, обладая повышенной гидролитической лабильностью по сравнению с традиционной для полимеров этого класса эфирной связью, ксантатная группа способна обеспечить решение одной из главных проблем в этой области – управляемому разрушению мицелл при попадании в целевую область с сопутствующим массивным высвобождением переносимых ими лекарственных веществ.

Ссылки

[1] М. Rumyantsev, S. Rumyantsev, S. I. Kamorina, I. Yu. Kalagaev, O. A. Kazantsev // *Reactive and Functional Polymers*. – 2019. Vol. 141. – P. 33-41.

УДК 544.723

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Северин А.В.¹, Калмыкова Т.П.¹, Гопин А.В.¹, Костина Ю.В.², Ильин С.О.²,
Иванов П.Л.³

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-1.

² ИНХС имени А. В. Топчиева РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 29.

³ ФГБУН ИСПМ РАН, Москва

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru

Гидроксиапатит (ГАП) гиалуроновая кислота давно и успешно используются в медицинской практике как индивидуальные вещества, так и в виде совместных композитов. В данной работе в качестве технологии создания подобного типа материалов используется синтез ГАП в активной среде биополимера. Как было показано ранее, такой способ позволяет специфически связывать полимерные молекулы ГК с формирующимися наночастицами ГАП за счет хемосорбции и при этом происходит структурная и морфологическая модификация последнего. В зависимости от условий проведения синтеза можно варьировать размер частиц и степень кристалличности ГАП. Возможным направлением применения ГАП-ГК является лечение парадонтоза и парадонтита. Для этих целей чистый и синтезированный золь-гель методом ГАП в среде 0,1%-ного раствора ГК смешивали с растворами ГК. Особенности реологических свойств подобных смесей позволяют предположить, что ГК адсорбируется на частицах ГАП, препятствуя их агрегации, при этом одна молекула ГК может адсорбироваться на 2-х частицах, связывая их вместе, и образуя таким образом трехмерную пространственную структуру. С полученными препаратами был проведен эксперимент, в котором при моделировании патологии пародонтита у крыс изучались регенеративные процессы после инъекционного введения в десну композитов ГАП-ГК. Было показано, что препарат стимулирует процессы регенерации раны и сокращает сроки заживления тканей за счет сокращения фазы воспаления и ускорения созревания грануляционной ткани. Другое направление применения композитов ГАП-ГК – лечение кариеса на ранних стадиях. Основные требования для подобных препаратов – возможность проникать в микроканалы и последующее встраивание материала реминерализующей композиции в структуру зубной эмали. Для создания такой композиции был использован струйный растворный метод синтеза ГАП в растворе 0,1% ГК. Полученный материал обладал меньшими размерами частиц и большей аморфностью, по сравнению с чистым ГАП. В ходе тестирования *in vivo* на образцах зубов методами СЭМ и эмалевой резистентности показана перспективность использования ГАП-ГК для лечения кариеса.

УДК 543.442.3;547.1'13;547.564;547.897;678

ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ Al, Ti, Sn КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Серова В.А.¹, Манкаев Б.Н.¹*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет.**Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.**E-mail: Valerieserova17@mail.ru*

В последнее время были достигнуты большие успехи в области синтеза, производства и всестороннего изучения биоразлагаемых полимеров. Особое положение среди них занимают полимеры на основе циклических сложных эфиров, например, полилактид, полигликолид, поликапролактон. Биоразлагаемые полимеры нашли свое применение в медицине и повседневном бытовом использовании [1]. Наиболее подходящим способом синтеза таких полимеров является полимеризация с раскрытием цикла (ROP), которая проходит в присутствии комплексов металлов. В промышленности в настоящее время в основном используется бисоктаноат олова. Однако данный инициатор относительно малоактивен и токсичен. В последние несколько лет идет интенсивное исследование комплексов различных металлов (цинка, алюминия, титана и других с полидентатными лигандами), проявляющих каталитическую активность в ROP [2].

В данной работе был осуществлен синтез новых комплексов алюминия, титана и олова на основе пиридинсодержащих лигандов O,N,O-типа и тестирование их в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона и *rac*-лактида.

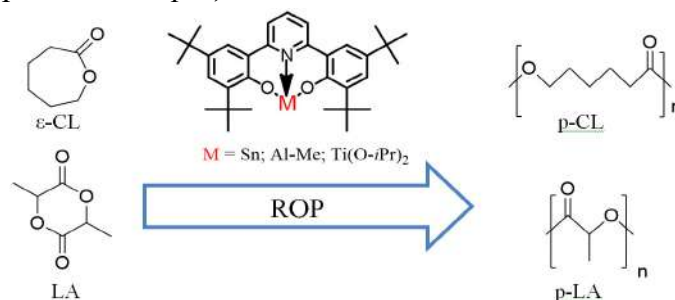


Рисунок 1. Общая схема синтеза полимеров.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-17029).

Ссылки

- [1] Asghari, F.; Samiei, M.; et. al. Biodegradable and biocompatible polymers for tissue engineering application: a review // *Artif. Cells, Nanomed. Biotechnol.* – 2017. Vol. 45, №2. – P. 185–192.
- [2] Klitzke, J.S., Roisnel, T., et. al. Yttrium– and Aluminum–Bis(phenolate)pyridine Complexes: Catalysts and Model Compounds of the Intermediates for the Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Racemic Lactide and β -Butyrolactone // *Organometallics* – 2014. Vol. 33, № 1. – P. 309–321.

УДК 541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ Н-БУТИЛАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОПОЛИМЕРА Н-БУТИЛАКРИЛАТА И Н-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

Серхачева Н.С.¹, Балашов М.С.¹, Черникова Е.В.², Прокопов Н.И.¹, Плюснина И.О.¹

¹ *Российский технологический университет - МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3*

E-mail: natalia-serkhacheva@yandex.ru

Сегодня одним из перспективных направлений развития полимерной науки является синтез термочувствительных сополимеров. Для синтеза таких сополимеров широко используют различные методы контролируемой радикальной полимеризации. Дисперсии термочувствительных амфифильных блок-сополимеров могут быть получены гетерофазной полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ), для этого проводят полимеризацию мономера в присутствии полимерного ОПЦ-агента, способного стабилизировать образующиеся ПМЧ [1].

В настоящей работе в качестве полимерного ОПЦ-агента использовали статистический сополимер *n*-бутилакрилата (*n*-БА) и *N*-изопропилакриламида (НИПАМ) с третиокарбонатной группой. Для синтеза блок-сополимеров *n*-БА и НИПАМ проводили дисперсионную ОПЦ-полимеризацию. Навеску ДАК (0.75-1.5 % масс.) и сополимера (5 % масс.) растворяли в метаноле, загружали в стеклянную колбу (65 °С). Далее загружали 15 % *n*-БА от общего объема, через 5 минут остальной объем *n*-БА (об. соотношение *n*-БА : среда = 1 : 7.5). Полимеризацию проводили в течение 5 ч. Для исследуемых систем наблюдали увеличение скорости полимеризации с увеличением концентрации ДАК. Индукционный период составил примерно 7 минут. При отборе пробы реакционная смесь была полностью прозрачная, при охлаждении до комнатной температуры пробы приобретали белую окраску. Средний диаметр частиц суспензии при 65 °С не превышал 20 нм, при понижении температуры до 45 °С диаметр частиц увеличивался до 80 нм, визуально прозрачная жидкость становилась слегка мутной. Дальнейшее понижение температуры привело к росту частиц до 2 мкм. Полученные дисперсии блок-сополимеров НИПАМ и *n*-БА открывают перспективы их дальнейшего использования в качестве затравочных частиц.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3358.2019.3).

Ссылки

[1] Charleux, B. Polymerization-Induced Self-Assembly: From Soluble Macromolecules to Block Copolymer Nano-Objects in One Step / B. Charleux, G. Delaittre, J. Rieger, F. D'Agosto // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45. – P. 6753–6765.

УДК 539.199

САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕРМО- И pH ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИ -N-[3-(ДИЭТИЛАМИНО)ПРОПИЛ]МЕТАКРИЛАМИДОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Тюрина В.О., Филиппов А.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

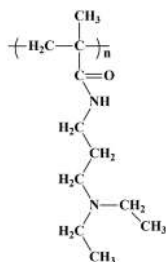
Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук, Санкт-Петербург, Большой пр., 31

E-mail: mariasimonova1983@mail.ru

В последние десятилетия стимулчувствительные («умные») полимеры вызывают большой интерес благодаря способности резкого обратимого изменения их химических или физических свойств при незначительных изменениях в свойствах окружающей среды. Особое внимание привлекают полимеры, сочетающие термо- и pH-чувствительные свойства, комбинация которых открывает новые возможности по применению полимеров, особенно в области доставки лекарств. В то время как полимеры на основе N-алкилакриламидов являются одним из самых исследуемых и применяемых классов термочувствительных полимеров, аминоксодержащие производные (мет)акриламидов изучены гораздо меньше. Наиболее известным и коммерчески доступным представителем этого класса соединений является N-диметиламинопропилметакриламид (ДМАПМА). Известно, что увеличение углеводородного радикала приводит к увеличению гидрофобности полимера.

В работе представлены результаты исследований термо- и pH-чувствительных гомополимеров на основе N-[3-(диэтил)аминопропил]метакриламидов обладающих различной молекулярной массой, и степенью полидисперсности, полученных (методом радикальной полимеризации и RAFT полимеризацией). Эксперименты проводились в широком диапазоне pH и концентраций. В качестве методов исследования были выбраны статическое динамическое рассеяние света, турбидиметрия, вискозиметрия и рефрактометрия.



В ходе работы установлено, что на температуры фазового перехода в растворах ПДЭАПМА влияют степень полидисперсности и молекулярные массы образцов, а также pH среды и концентрации раствора. Установлено, что с увеличением концентрации, pH раствора, степени полидисперсности полимеров и молекулярной массы температуры интервала фазового расслоения уменьшаются.

УДК 547.995.15+546.11.027*3

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЧЕННОЙ ТРИТИЕМ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Синолиц А.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

E-mail: mighty-mouser@yandex.ru, chernysheva@radio.chem.msu.ru

Гиалуроновая кислота (ГК) активно применяется в биомедицинских технологиях [1], например, может быть использована для улучшения средств адресной доставки лекарственных препаратов с помощью наночастиц [2]. Определение содержания ГК в составе биологических жидкостей затруднено и для решения этой задачи перспективным является использование радиоактивных меток.

В данной работе предложено использовать тритий как радиоактивную метку ГК и метод термической активации газообразного трития на вольфрамовой проволоке как способ его введения. Ранее этот метод успешно применили для получения меченого хитозана [3]. Однако различие в свойствах ГК и хитозана потребовало существенной модификации методики для достижения приемлемого результата по радиохимической чистоте и удельной радиоактивности меченых препаратов.

В работе использовали набор препаратов гиалуронат натрия со средней молекулярной массой от 0,1 до 1,8 МДа. Все препараты были охарактеризованы с помощью ВЭЖХ. После введения трития препарат растворяли в воде, удаляли лабильную метку упариванием растворов досуха, затем проводили диализную очистку через мембраны 8-10 кДа в течение 3-30 сут. Для определения чистоты и удельной радиоактивности [^3H]ГК использовали эксклюзионную хроматографию (ВЭЖХ-система Waters).

Определено влияние молекулярной массы ГК, условий подготовки к эксперименту, условий обработки атомами трития на радиохимический выход меченого продукта и его удельную радиоактивность. Показано, что использованный способ введения метки не приводит к существенному изменению молекулярной массы полимера. В докладе рассматриваются примеры использования [^3H]ГК.

Благодарность

Выражаем признательность д.х.н. Н.С. Мелик-Нубарову, д.б.н. И.Д. Гроздовой, к.х.н. С.Н. Морозкиной за предоставления препаратов и полезное обсуждение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 19-33-90151).

Ссылки

- [1] Хабаров В.Н., Иванов П.Л. Под общей редакцией Хабарова В.Н. Биомедицинское применение гиалуроновой кислоты и ее химически модифицированных производных. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2020. – 228 с.
- [2] d'Amora, M. Supramolecular functionalization of carbon nano-onions with hyaluronic acid-phospholipid conjugates for selective targeting of cancer cells / M. d'Amora at al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces - 2020. Vol. 188. - 110779.
- [3] Gallyamov, M.O. Collagen tissue treated with chitosan solutions in carbonic acid for improved biological prosthetic heart valves / M.O. Gallyamov at al. // Mater. Sci. Eng. C. - 2014. Vol. 37, № 1. - P. 127–140.

УДК 541.64;539.199

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИ-2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Смирнова А.В., Кирилэ Т.Ю., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.

Институт Высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: av.smirnova536@gmail.com

Поли-2-оксазины являются биосовместимыми, нетоксичными, термочувствительными полимерами и имеют хорошие перспективы применения в медицинских приложениях для адресной доставки лекарств [1,2]. В данной работе проанализировано поведение водных растворов звездообразного четырехлучевого поли-2-этил-2-оксазина с калекс[4]ареновым ядром (КА-(ПЭОЗи)₄) и его линейного аналога поли-2-этил-2-оксазина (ПЭОЗи). Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных образцов определены методами светорассеяния в хлороформе: ММ = 7100 Да и 4300 Да, гидродинамический радиус макромолекул составил $R_{h-D} = 3.0$ нм и 2.4 нм для звездообразного и линейного образцов соответственно. Процессы самоорганизации в водных растворах КА-(ПЭОЗи)₄ и ПЭОЗи изучались методами светорассеяния при варьировании концентрации полимера в широком интервале температур. Получены температурные характеристики фазового расслоения исследованных образцов (Рис.1). Показано, что при переходе от линейного к звездообразному полиэтилосказину происходит снижение температуры фазового расслоения за счет наличия в последнем гидрофобного ядра.

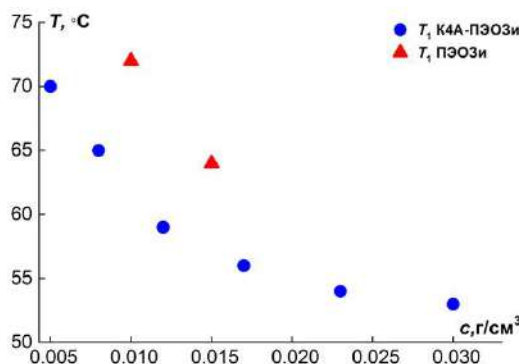


Рисунок 1. Концентрационная зависимость температуры начала фазового расслоения для КА-(ПЭОЗи)₄ и ПЭОЗи.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90085

Ссылки

- [1] Sedlacek, O., Hoogenboom, R. Drug Delivery Systems Based on Poly(2-Oxazoline)s and Poly(2-Oxazine)s /Adv. Ther. – 2019 – 1900168.
- [2] Bloksma M.M, Paulus R.M., van Kuringen H.P.C., et al. Thermoresponsive Poly(2-oxazine)s / Macromol. Rapid Commun. – 2012. V.33. – P. 92 – 96.

УДК 541.64:542.06

СИНТЕЗ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С *N,N*-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА «ПАКЛИТАКСЕЛЬ»

Сорокин А.В., Лавлинская М.С.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Университетская пл., 1

E-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

Радикальной полимеризацией в водном растворе в присутствии окислительно-восстановительного инициатора церий-аммоний нитрата получены графт-сополимеры натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с *N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА) с различным содержанием последнего. Состав и некоторые характеристики полученных графт-сополимеров определены с помощью ИК и ^1H ЯМР спектроскопии.

Сополимеры, полученные в ходе исследования, являются водорастворимыми. Методами лазерного доплеровского электрофореза и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что частицы сополимеров в одном растворе представляют собой агрегаты нескольких макроцепей, имеющих сферическую форму, и характеризуются отрицательной величиной электрокинетического потенциала. Гидродинамический радиус агрегатов составляет 118 – 133 нм и возрастает с увеличением доли ДМАЭМА в сополимере. Кроме того, водные растворы сополимеров обладают стимулочувствительными свойствами и нижней критической температурой растворения, значения которой находятся в физиологическом интервале (37–44 °C), и зависят от доли ДМАЭМА в сополимере и pH среды. Исследование зависимости размеров частиц сополимеров в водном растворе от присутствия 0.15 М раствора NaCl методом динамического рассеяния света позволило заключить, что размер агрегатов практически не изменяется в указанных условиях.

Исследование взаимодействия синтезированных графт-сополимеров с противоопухолевым препаратом «Паклитаксел» осуществлено методами ИК спектроскопии и ПЭМ. Установлено, что между компонентами образуется конъюгат за счет сил электростатического притяжения и гидрофобных взаимодействий. Исследование кинетики высвобождения «Паклитаксела» в условиях *in vitro* выполнено в кислой и нейтральных средах при 38 °C. Процесс высвобождения описывается кинетической моделью Корсмейера-Пеппаса и лимитируется молекулярной диффузией молекул препарата.

УДК 544

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ АНИОННЫХ рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЛИПОСОМ СО ЗВЕЗДООБРАЗНЫМ ПОЛИКАТИОНОМ

Степанова Д.А., Имельбаева К.М., Новоскольцева О.А., Сыбачин А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3

E-mail: dasha552010@gmail.com

Липосомы - универсальные наноконтейнеры для доставки фармакологически активных соединений к клеткам - мишеням. Модификация мембран липосом позволяет придавать таким контейнерам способность контролируемо высвобождать инкапсулированные соединения. Так введение в липидный бислой транс-4,5-дидодецилкарбонил-2-морфолиноциклогексанола позволило получить рН-чувствительные липосомы. При этом липидный состав мембраны оказывает значительное влияние на скорость и полноту высвобождения инкапсулированного в такие липосомы соединения. Также ранее было продемонстрировано, что электростатическая самосборка анионных рН-чувствительных липосом на звездообразном поликатионе способна существенно повысить эффективность высвобождения гидрофильного содержимого внутреннего объема липосом.

В данной работе рассмотрен вопрос применения липидов с разными температурами фазовых переходов на формирование и свойства комплексов рН-чувствительных анионных липосом со звездообразным поликатионом на основе политриметиламиноэтилметакрилат йодида. Для решения этих проблем в данной работе были получены малые моноламеллярные липосомы, в которых в качестве анионного липида был использован пальмитоилолеилфосфатидилсерин, а в качестве электронеutralного компонента был использован диолеилфосфатидилхолин либо дипальмитоилфосфатидиохолин. Доля рН-чувствительного липида составляла 0.3. Формирование комплексов регистрировали методами динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза. Для количественной оценки связывания «звезд» комплексы различного состава флуоресцентно меченых липосом с поликатионными звездами были отделены от раствора путем центрифугирования, а супернатант проанализирован на наличие липосом методом флуоресцентной спектроскопии. Контроль рН-чувствительного высвобождения гидрофильного содержимого из липосом был осуществлён методом кондуктометрии.

В работе были установлены количественные составы насыщенных комплексов звездообразный поликатион/липосомы и продемонстрирована роль электронеutralного липида на эффективность стимул-чувствительного высвобождения гидрофильного содержимого липосом.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-02080)

УДК 539.3+54.08

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МИКРОКАПСУЛ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДОМ СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Стрельцов Д.Р.^{1,2}, Борисов К.М.^{1,3}, Калинина А.А.¹, Музафаров А.М.³

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, ул. Профсоюзная 70*

² *НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова 1*

³ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, ул. Вавилова 28*

E-mail: streltsov.dmitry@gmail.com

На сегодняшний день потенциальные области применения капсул субмикронных размеров (микрокапсул) достаточно широки и включают в себя инкапсуляцию биологически активных веществ и адресную доставку лекарств, косметологию, плазмонику и катализ, сенсорные покрытия для визуализации повреждений, самозалечивающиеся покрытия и др. Для практических применений крайне важны механические характеристики (модуль упругости, прочность) микрокапсул, которые можно варьировать изменяя природу, толщину и структуру их оболочки. Методы измерения механических свойств микрокапсул можно разделить на две группы: методы измерения ансамбля микрокапсул (например, создавая высокие сдвиговые напряжения или с помощью экспериментов по измерению осмотического давления) и методы измерения свойств единичных микрокапсул (с помощью оптических или магнитных пинцетов, микропипеток, различных микроманипуляторов, а также с помощью атомно-силовой микроскопии и силовой спектроскопии). Преимуществами первой группы методов является возможность проведения измерений одновременно на большом количестве микрокапсул, второй – возможность с высокой точностью и в широком диапазоне контролировать уровень механических напряжений и деформаций.

В докладе представлены результаты измерения механических свойств индивидуальных микрокапсул с кремнеземной оболочкой методом силовой спектроскопии. Обсуждается влияние различных факторов, таких как радиус кривизны зонда, силовая константа кантилевера, величина приложенных сил и частота снятия силовых кривых на точность измерений.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-13028 мк).

УДК 544.723.21 + 773.432

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Сустановова Т.А., Липин В.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,

Высшая школа технологии и энергетики

E-mail: sustebrother@mail.ru

Полиамфолитные гидрогели являются перспективными материалами для медицины, фармакологии, биоинженерии и др. Традиционные методы синтеза гидрогелей амфотерного типа характеризуются сложным синтезом с использованием большого числа исходных реагентов, включая иницирующую систему и сшивающий агент [1]. Для решения проблемы упрощения технологии получения полиамфолитных гидрогелей ставилась задача использования для синтеза сильного органического основания и слабой поликислоты без применения инициатора и сшивающего агента. Таким образом, целью работы являлось получения полиамфолитного гидрогеля по более простой технологии.

В работе были поставлены следующие основные задачи:

1. Синтез полиамфолитных гидрогелей с использованием органических оснований, взятых в гомологическом ряду.
2. Исследование влияния рН и ионной силы среды на степень набухания полиамфолитных гидрогелей.
3. Исследование сорбционных свойств полиамфолитных гидрогелей с использованием водного раствора индигокармина в качестве модельного раствора окрашенных органических примесей.
4. Изучение образования комплексного соединения между ионами двухвалентного металла и полимерными сетками гидрогелей.

В результате выполненной работы были получены гидрогели амфотерного типа по более простой технологии по сравнению с имеющимися аналогами за счет исключения использования инициатора и сшивающего агента. Было установлено, что наибольшая степень набухания полиамфолитных гидрогелей наблюдается в щелочной среде. Увеличение ионной силы раствора не оказывает значительного влияния на степень набухания гидрогелей. Сорбционная емкость полиамфолита увеличивается с одновременным увеличением концентрации окрашивающих примесей (индигокармина). Наилучшими сорбирующими свойствами полученный гидрогель обладает при рН=4 и выше рН=8. При приближении к изоэлектрической точке сорбционная емкость полиамфолита уменьшается. Исследование комплексообразующих свойств с двухвалентными металлами показало, что синтезированные полиамфолитные гидрогели можно использовать для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Ссылки

[1] Henry K. Agbovi, Lee D. Wilson Design of amphoteric chitosan flocculants for phosphate and turbidity removal in wastewater // Carbohydrate Polymers. – 2018 – V. 189. – P. 360-370

УДК 539.199

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ РАЗЛИЧНОЙ ЖЕСТКОСТИ

Тарабукина Е.Б.¹, Фатуллаев Э.И.², Курлыкин М.П.¹,
Теньковцев А.В.¹, Филиппов А.П.¹

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Большой пр., д. 31

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: len.ta@mail.ru

Изучены конформационные характеристики и процессы самоорганизации в водных растворах термочувствительных поли-2-алкил-2-оксазолиновых (ПАОз) щеток с основными цепями ароматических полиэфиров (АПЭ) различной жесткости. Равновесную жесткость основной цепи варьировали путем введения в химическую структуру АПЭ алкиленовой цепочки с различным числом звеньев $-CH_2-$, кислородного мостика или пара-ароматического радикала. Боковыми цепями являлись поли-2-изопропил-2-оксазолин или поли-2-этил-2-оксазолин. Плотность прививки боковых цепей варьировали от 0.5 до 0.7.

Методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния определены гидродинамические и молекулярные характеристики и длина сегмента Куна макроинициаторов АПЭ, а также синтезированных на их основе молекулярных полиаксазолиновых щеток. Установлено влияние химического строения АПЭ и его блок-сополимеров с ПАОз и параметров архитектуры (молекулярные массы основной и боковых цепей и плотность прививки последних) на равновесную жесткость как АПЭ, так и молекулярных цилиндрических щеток с цепями ПАОз.

В водных растворах графт-сополимеров АПЭ-ПАОз в широком интервале температур и концентраций измерены значения интенсивности рассеянного света I , оптического пропускания I^* , гидродинамических радиусов R_h и доли S_i присутствующих в растворах частиц, а также определены значения температур фазового расслоения $T_{ph.tr.}$. Установлены зависимости $T_{ph.tr.}$ от концентрации раствора. Проанализировано влияние химической структуры блок-сополимеров АПЭ-ПЭОз и плотности прививки боковых цепей ПЭОз на термочувствительность цилиндрических щеток и характер процессов самоорганизации в их водных растворах.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект № 14.W03.31.0022).

УДК 539.216.1

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОЦЕССА ИХ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Тенчури́н Т.Х.¹, Белоусов С.И.¹, Шариков Р.В.¹, Чвалун С.Н.¹

¹НИИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

E-mail: tenchurin.timur@mail.ru

Гиалоурановая кислота (ГК) входит в состав многих органов и тканей, функцией этого гликозаминогликана (ГАГ), является заполнение межклеточного пространства и удержание воды. Кроме того, совмещение ГАГ с коллагеном существенно улучшает рост и регенерацию ткани. Вязкость растворов ГК является важнейшим параметром в методе электроформования (ЭФВ), определяющей в конечном итоге производительность процесса, диаметр и морфологию получаемых волокон. Для проведения реологических исследований были приготовлены растворы гиалуроната натрия ($M_w \sim 1.2-2.2$ МДа) концентрацией от 1% до 2.5% в различных растворителях. Растворы ГК в воде имеют высокую вязкость (рис. 1), что вызвано образованием водородных связей между ацетидамогруппой -NH и карбоксилатной группой, а также гидродинамическим размером молекулярного клубка ГК ($\sim$ от 210 до 410 нм). С целью разрушения водородных связей проводили зашлачивание растворов с помощью гидрата аммиака различной концентрации, а для снижения поверхностного натяжения и электропроводности вводили апротонные растворители N,N-диметилформамид (ДМФА) или N-метилпирролидон (НМП). Проведенные исследования показали, что наименьшей вязкостью растворы ГК обладают в 10% гидрате аммиака в диметилформамиде в воде, а их поведение отклоняется от закона Ньютона. Однако при получении волокнистых материалов необходимо учитывать гидролиз ГК (рис.2). С помощью специальной прядильной ячейки, рассчитанной на высокие давления, и тонкой фильеры удалось получить нановолокна методом ЭФВ.

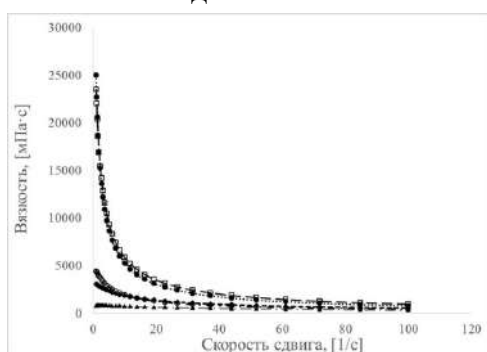


Рис.1 Зависимость вязкости 1% раствора гиалуроната натрия от состава растворителя: ●- H_2O ; □- $NH_3 \cdot H_2O$ (33%)+НМП (2:1); ○- $NH_3 \cdot H_2O$ (33%)+ ДМФА (2:1); ◆- $NH_3 \cdot H_2O$ (10%)+НМП (2:1); ▲- $NH_3 \cdot H_2O$ (10%)+ ДМФА (2:1)

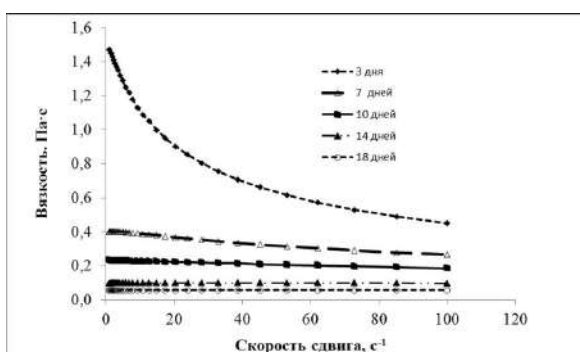


Рис.2 Зависимость вязкости 1% раствора гиалуроната натрия в $NH_3 \cdot H_2O$ (10%)+ ДМФА (2:1) от времени.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-70071\19 мол_а_мос) и Правительства города Москвы.

УДК 541(127+64):542.952

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИДИАЛЛИЛАМИНОВ: ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫЙ БАЛАНС И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ

Тимофеева Л.М.¹, Симонова Ю.А.¹, Шлеева М.О.², Никитушкин В.Д.², Бондаренко Г.Н.¹
Капрельянц А.С.²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

² ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук,
119071 Москва, Ленинский пр., 33, с.2
E-mail: timofeeva@ips.ac.ru

Целью работы было исследование влияния гидрофильно-гидрофобного баланса протонированных диаллиламмониевых полимеров (ПДАА) [1] на их антибактериальную активность, а также выявление механизма биоцидного действия ПДАА. Этот вопрос важен в том числе для понимания принципов дизайна антимикробных полимеров. Принято полагать, что увеличение гидрофобных свойств поликатиона ведет к увеличению его антибактериальной эффективности благодаря усилению мембранотропных свойств [2]. Работы 2000-х годов показали, что протонированные полиамины могут обладать антибактериальной эффективностью, в отличие от их кватернизованных аналогов [2,3]. Исследования взаимодействия полимеров ряда ПДАА с микобактериями *M. smegmatis* и *M. tuberculosis* обнаружили сильное биоцидное действие ПДАА, в отличие от кватернизованных поликатионов; показали ключевую роль протонированных аммониевых групп в микобактерицидном действии, вопреки ожиданиям роста эффективности полимеров с усилением их гидрофобных свойств в ряду N-замещенных ПДАА [3]. Это подтверждают результаты спектральных исследований механизма взаимодействия ПДАА и их кватернизованного аналога ПДАДМАХ с ДНК *M. Tuberculosis*, белками и модельными соединениями.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Ссылки

- [1] Simonova Y.A., Filatova M.P., Timofeeva L.M. Radical Polymerization of Protonated Diallylammonium Monomers in Bidistilled Aqueous Solution: Kinetic Study. // Polym. Sci. Ser. B. – 2018. Vol. 60, № 4. – P. 445-454.
- [2] Timofeeva L.M., Kleshcheva N.A. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2011. Vol.89, № 3. – P.475-492.
- [3] Timofeeva L., Kleshcheva N., Shleeva M., Filatova M., Simonova Yu., Ermakov Yu., Kaprelyants A. Nonquaternary poly(diallylammonium) polymers with different amine structure and their biocidal effect on Mycobacterium tuberculosis and Mycobacterium smegmatis. // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2015. Vol. 99, № 6. – P. 2557-2571.

УДК 541.64

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНА С МЕТАЛЛАМИ

Тюбаева П. М.^{1,2}, Ольхов А.А.^{1,2,3}, Карпова С.Г.², Лобанов А.В.³, Попов А.А.^{1,2}¹ ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», Москва, Стремянный переулок, 36² ФГБУН «ИБХФ им. Н.М. Эмануэля» РАН, Москва, ул. Косыгина, 4³ ФГБУН «ИХФ им. Н.Н. Семенова» РАН, Москва, ул. Косыгина, 4E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

Высокопористые полимерные носители биологически активных веществ в настоящее время находят широкое применение в биологии и медицине в качестве матриц пролонгированного действия, матриц для клеточной инженерии, антибактериальных терапевтических систем, матриц контролируемого высвобождения лекарственных веществ и др. [1]. Для создания антибактериальных полимерных систем используют различные функциональные добавки, в том числе комплексы порфиринов с различными металлами [2]. Целью работы являлось изучение влияния комплексов тетрафенилпорфирина цинка, марганца и железа (рис. 1 А, Б, В) на надмолекулярную структуру и эксплуатационные свойства ультратонких волокон, полученных методом электроформования на основе поли-(3-гидроксипропирата) волокон (рис. 1, Г).

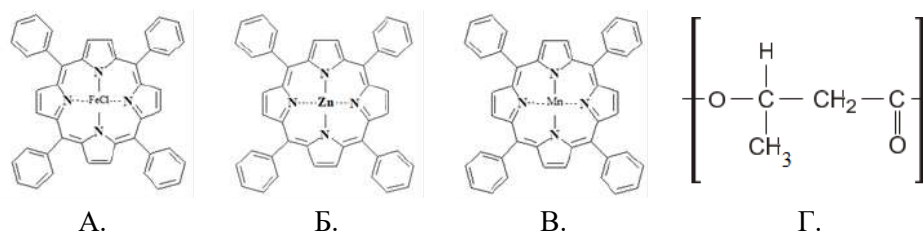


Рисунок 1. Металлопорфирины, использованные в работе: А – железо-порфирин (FeTPP); Б – цинк-порфирин (ZnTPP); В – марганец-порфирин (MnTPP); Г – мономерное звено биополимера поли-(3-гидроксипропирата) (ПГБ).

В работе установлены существенные различия в структуре ПГБ с 1-5 масс. % комплексов FeTPP, ZnTPP, MnTPP, установлено их влияние на морфологию полимерного волокна, комплекс физико-механических и диффузионных свойств, кинетику биodeградации нетканого материала и изделий медицинского назначения на их основе. Предложен подход к решению актуальной проблемы формирования волокон определенной морфологии, с набором необходимых эксплуатационных свойств, в том числе материалов обладающих антимикробным и гомеостатическим эффектом.

Ссылки

- [1] Poulos, T. L. Heme Enzyme Structure and Function. / T. L. Poulos // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114, № 7. – P. 3919–3962.
- [2] Kong, L. Role of Molecular Entanglements in Starch Fiber Formation by Electrospinning. / L. Kong, G. R. Ziegler // Biomacromolecules. – 2012. – V. 13. – P. 2247–2253.

УДК 577.114.4

ЭФФЕКТИВНЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

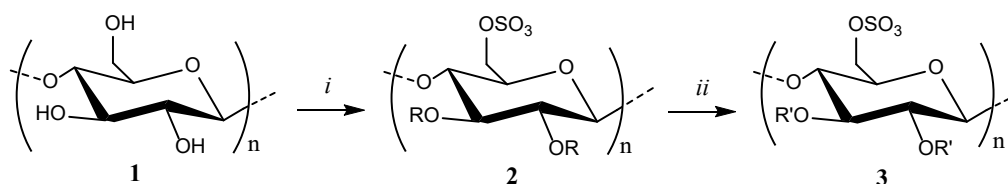
Удоратина Е.В.¹ Торлопов М.А.¹, Шевченко О.Г.²

¹ Институт химии, ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

² Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Использование метода закрепления алкилфенолов на гидрофильных макромолекулярных матрицах – действенный метод качественного улучшения свойств имеющихся и получения новых биосовместимых антиоксидантов. Природные и синтетические сульфатированные полисахариды представляют собой перспективную платформу [1] для создания полимерных антиоксидантов с конъюгированными диалкилфенолами, с дальнейшей возможностью применения в изделиях, контактирующих с человеком, а также в области медицины. Сульфат целлюлозы в виде тетрабутиламмониевой соли использован в качестве основы для синтеза в гомогенной среде эфира, содержащего ковалентно связанные фрагменты 2,6-диизоборнилметилфенола. Выявлены оптимальные условия синтеза амфифильных макромолекул, содержащих до 6 % мас. гидрофобных терпенофенольных фрагментов (рис.).



$R = SO_3^-$ или H ; $R' = SO_3^-$ или терпенофенольный фрагмент или H

Рисунок. Схема синтеза сульфатированных производных целлюлозы, содержащих терпенофенольные фрагменты: 1 – целлюлоза; 2 – сульфат целлюлозы; 3 – смешанный эфир, содержащий терпенофенольный фрагмент. Условия: *i* - $ClSO_3H$ -ДМФА, 3 ч, 20 °С. *ii* - алкилирование, ДМСО, 6 ч, 35 °С.

Методом динамического светорассеяния показано формирование надмолекулярных ассоциаций в растворах синтезированного амфифильного конъюгата. Синтезированные конъюгаты сульфата целлюлозы с различным содержанием алкилфенола отличаются низкой цитотоксичностью и высокой антиоксидантной и мембранопротекторной активностью в биологической модельной системе. Они способны эффективно защищать клетки в условиях острого окислительного стресса. Амфифильные конъюгаты в виде тетрабутиламмониевой соли сульфата целлюлозы в низкой концентрации оказались более эффективными, чем конъюгаты терпенофенолов с натриевой солью сульфата целлюлозы.

Благодарность

Работа выполнена в рамках ГЗ ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Рег. №. АААА-А18-118012390189-3.

Ссылки

[1] Chukicheva I.Yu., Buravlev E.V., Torlopov M.A., et.al. Ionic conjugates of sulfate carboxymethyl cellulose with dialkylaminomethyl derivatives of 2-isobornyl-4-methylphenol: synthesis and study of anti-inflammatory and analgesic activity // Rus. J. of Bioorganic Chem. – 2012. Vol. 38, №. 6. - P. 647–651.

УДК 541.18

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Уродкова Е.К.^{1,2}, Урюпина О.Я.¹, Жаворонок Е.С.², Тихонов В.Е.³, Высоцкий В.В.¹, Сенчихин И.Н.¹

¹ ИФХЭ РАН, Москва, 119071, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

² РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, пр. Вернадского, д.86

³ ИНЭОС РАН, Москва, 119071, ул. Вавилова, д.28

E-mail: urodkovakatja@mail.ru

Синтезу наночастиц (НЧ) серебра в настоящее время уделяется значительное внимание, вместе с тем, всё чаще стараются обращаться к «зеленым» методам, в среде природных полимеров. Хитозан прекрасно подходит в качестве такой среды, он биосовместим, биоразлагаем, нетоксичен, самостоятельно может восстанавливать ионы серебра и стабилизировать НЧ. При этом зачастую усилия их авторов сфокусированы на получении систем с частицами небольшого размера, в то время как для ряда медицинских задач требуются достаточно крупные (≈ 70 нм) частицы.

Ранее мы синтезировали серебряные НЧ в растворах хитозана со среднемассовой молекулярной массой $M_w = 311$ кДа [1]. В результате были подобраны оптимальные условия формирования НЧ серебра со средним размером 65 нм. При этом определенный интерес представляет зависимость стабильности нанодисперсий от молекулярной массы биополимера. В связи с этим целью нашей работы являлась разработка метода синтеза устойчивых дисперсий НЧ серебра заданного размера в водных растворах хитозанов различной молекулярной массы.

В настоящей работе синтез НЧ серебра проводился в растворах олигомеров $M_w = 6$ и 12 кДа, синтезированных в [2]. Как и предполагалось, синтез в растворах таких олигохитозанов оказался сложнее, и мономодальные распределения НЧ по размеру были получены в очень узком диапазоне соотношения концентраций реагентов. Средний размер НЧ, синтезированных в олигомерах, составил также 65 нм.

Было установлено, что характер взаимодействия олигомеров с ионами и НЧ серебра, судя по данным ИК-спектроскопии, аналогичен таковому для высокомолекулярного хитозана: в процессах восстановления и стабилизации участвуют гидроксильные и аминогруппы олигохитозанов.

Ссылки

- [1] Uryupina O.Ya. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles in chitosan solutions / O.Ya. Uryupina, E.K. Urodskova, E.S. Zhavoronok, V.V. Vysotskii, I.N. Senchikhin // Coll. J. 2019. V. 81. № 2. P. 194-198.
- [2] Blagodatskikh I.V. / Short-chain chitosan solutions: self-assembly and aggregates disruption effects / I.V. Blagodatskikh, E.A. Bezrodnykh, S.S. Abramchuk, A.V. Muranov, O.V. Sinitsina, A.R. Khokhlov, V.E. Tikhonov // J. Polym. Res. 2013. V. 20. № 2. Article number: 73.

УДК 541.64:539.2

НАНОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИКСЫ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ БИОМОЛЕКУЛ

Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Курмаз С.В.

*Институт проблем химической физики Российской академии наук,
г. Черноголовка, Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.*

E-mail: natali-vi@inbox.ru

Создание синтетических рецепторов биомолекул является актуальной задачей. Новые возможности для их получения открывает метод молекулярного импринтинга. Однако применение в качестве шаблонов биомолекул с молекулярной массой выше 1-1.5 кДа, например, белков и др. ограничено из-за проблем стабильности их нативной структуры, образования четкого отпечатка, обеспечения доступности сайтов связывания [1]. В связи с этим используют устойчивые при полимеризации модельные объекты, близкие к шаблону по химической природе, размеру и пр.

Цель настоящей работы – синтезировать нанопористые полимерные матриксы на основе биосовместимого N-винилпирролидона (ВП) с помощью темплатной методологии [2] и оценить импринтинг-фактор для олигопептида меланотана-II (МТП) – синтетического аналога гормона, влияющего на пигментацию кожи и пр. В качестве модели шаблона биомолекулы и одновременно порогена использовали термически и химически стабильный разветвленный сополимер ВП. В результате, по данным БЭТ, получали мезопористые полимерные сетки с удельной площадью поверхности 26.2 м²/г и объемом пор 0.21 см³/г, способные избирательно сорбировать ПВП из смеси макромолекул [3]. Методом электронной абсорбционной спектроскопии изучали процессы сорбции МТП из водного раствора мезопористым матриксом и его непористым аналогом. Найденное значение импринтинг-фактора указывало на высокий потенциал матрикса, настроенного на молекулы олигопептида.

Таким образом, в работе предложен оригинальный подход для создания полимерных матриксов на основе N-винилпирролидона – потенциальных рецепторов биомолекул, полезных для решения разнообразных биомедицинских и биотехнологических задач.

Благодарность

Работа выполнена по теме Госзадания АААА-А19-119032690060-9.

Ссылки

- [1] Дмитриенко Е.В., Пышная И.А., Мартыанов О.Н., Пышный Д.В. Молекулярно импринтированные полимеры для биомедицинских и биотехнологических применений // Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – С. 513-536.
- [2] Kurmaz, S. V. Promising macromolecular nanoobjects for the template synthesis of network copolymers with mesoporous structures / S. V. Kurmaz, G. A. Grubenko, E. I. Knerelman, G. I. Davydova, V. I. Torbov, N. N. Dremova // Mendeleev Commun. – 2014. – Vol. 24. – P. 125-127.
- [3] Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Грищук А.А., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И. Нанопористые полимерные сетки N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля и сорбция макромолекул // Высокомолек. соед., сер. А. – 2019. – Т. 61, № 2. – С. 163-171.

УДК 60-7

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ТКАНЕВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

Фетисова В.Э., Тетерина А.Ю., Баранов О.В., Комлев В.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 49, 119334
E-mail: victoria.phetisova@yandex.ru*

Современное консервативное лечение хронических раневых дефектов, в частности использование алло – и ауто- трансплантатов не является эффективным и актуальным в современной медицине. В настоящее время стало очевидным, что наилучшие результаты в оптимизации процессов реорганизации тканевых дефектов позволяет получить использование природных полимеров, способных осуществлять контроль синтеза и ориентации волокнистых структур [1]. Одним из перспективных материалов для замещения кожных покровов является полисахарид растительного происхождения – альгинат натрия [2]. Поражения кожных покровов, особенно в случае диабетических и трофических язв практически всегда сопровождаются развитием инфекций. Возможность функционализирования тканевого эквивалента и приданию ему антибактериальных свойств является важной задачей современного материаловедения и восстановительной медицины. Подобные задачи можно решить включением противомикробных препаратов в состав раневого покрытия, чаще всего для этих целей используют антибиотики широкого спектра. В данной работе, в качестве носителей активных лекарственных компонентов использовали разработанные пористые биосовместимые двухслойные матриксы на основе альгината натрия. Двухслойная структура скаффолда с разной архитектурой поверхностей позволяет воссоздать основные функции кожного покрова. Создание функциональных тканевых эквивалентов позволит, наряду с прямым регенерирующим действием, осуществить адресную доставку в зону раны антибактериального препарата и снизить риск возникновения инфекции, чтобы избежать хирургического вмешательства.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 19-33-70042 мол_a_мос).

Ссылки

- [1] Lin H.Y., Chen H.H., Chang S.H., Ni T.S. Pectin-chitosan-PVA nanofibrous scaffold made by electrospinning and its potential use as a skin tissue scaffold // J Biomater. Sci. Polym. 2013. Vol. 24. P.470-484.
- [2] Quraishi S., Martins M., Barros A.A., Gurikov P., Raman S., Smirnova I., Duarte A.R.C., Reis R.L. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications // J. Supercrit. Fluids. 2015.

УДК 544.032.2: 544.23.022.524: 547-31

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЙОДСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Хавпачев М.А.^{1,2}, Трофимчук Е.С.¹, Никонорова Н.И.¹, Москвина М.А.¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, ул. Ленинские горы, 1*

² *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,
Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: mukhamed_hav@mail.ru*

Одним из перспективных направлений современной медицины является получение биологически активных шовных материалов с прогнозируемыми сроками разложения. В данной работе, используя метод структурно-механической модификации по механизму крейзинга, были получены композиционные волокнистые материалы на основе полилактида (ПЛ) с наночастицами йода. Ранее в работе [1] были подобраны оптимальные условия для реализации процесса деформации ПЛ волокон в водно-этанольных смесях по механизму крейзинга. Для получения наполненных образцов исходные изотропно-аморфные волокна диаметром 700-750 μm одноосно деформировали при комнатной температуре (20-25°C) на 350% в 10%-ном водно-этанольном растворе йода. Структурно-морфологические исследования композиционных волокон методами электронной микроскопии показали, что дискретные частицы йода обнаруживаются во всем объеме полимерной матрицы, образуя своеобразные цепочечные структуры. Размеры частиц йода составили от 3 до 14 нм, которые склонны формировать более крупные агрегаты до 100 нм. Полученные материалы демонстрировали бактериостатическое поведение по отношению к грамположительной актинобактерии *Rhodococcus erythropolis* X5 – диаметр зоны подавления роста микроорганизмов составил 4 мм. Обнаружен эффект ускоренного гидролиза для волокон, содержащих йод, по сравнению с исходными недеформированными, а также ненаполненными волокнами, деформированными по механизму крейзинга. Полученные композиционные волокнистые материалы на основе ПЛ могут быть перспективными для использования в качестве биорезорбируемых шовных материалов с биологической активностью и программируемыми сроками разложения и выделения функциональной добавки.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 18-29-17016.

Ссылки

[1] Khavpachev, M.A. A new approach to the production of bioresorbable suture materials with biological activity / M.A. Khavpachev, E.S. Trofimchuk, N.I. Nikonorova // Materials Science Forum. — 2018. — Vol. 935. — P. 94-99.

УДК 544.476:661.183.123.2

ВОЗДЕЙСТВИЯ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОЛИЗ-ЭКСТРАКЦИИ КОРЗИНКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА НА ВОДОПОГЛОЩАЮЩИЕ СПОСОБНОСТИ ПЕКТИНОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Бабаджанова Г.Н., Мухидинов Д.С., Халикова С., Горшкова Р.М., Халиков Д.Х.

*Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан
734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии АН РТ
E-mail: dkhalikov@rambler.ru*

Цель работы - изучение воздействия скорости потока, pH и концентрации фонового электролита на выход, набухаемость и молекулярную массу (ММ) пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию КП в динамическом режиме (ДР) проводили в колончатом экстракторе, собирая экстракт по 50мл, выделяя из них фракции водонабухающего микрогеля (МГ), водорастворимых пектиновых веществ (ПВ) и низкомолекулярных олигосахаридов (ОС). Полученные компоненты характеризовали по выходу, содержанию галактуроновой кислоты (ГК) и степени их этерификации, содержанием ионов кальция. Увеличение скорости потока элюента от 3 до 6 мл/мин, при постоянстве pH и T, приводит к пропорциональному увеличению выходов всех компонентов реакции – МГ, ПВ и ОС. Содержание основных компонентов МГ и ПВ в фракции близки между собой, их суммарное содержание достигает от 20 до 30 процентов, что значительно больше, чем выход пектиновых полисахаридов в статическом режиме (СР), а доля ОС практически (около 20%) остается постоянным. Другая особенность ДР заключается в том, что с ростом скорости потока максимум выхода МГ смещается в сторону меньшего объема достигая 150 мл, а ПВ (более 300 мл) в сторону большего объема, т.е. совмещаются процессы гидролиз-экстракции и фракционирования продуктов реакции. При изменении pH (pH от 1.05 до 2.0) происходит пропорциональное снижение выходов компонентов (МГ, ПВ, ОС). В этой области pH, выход МГ в ДР более чем в 3 раза, а ПВ 1.5 раза больше, чем в условиях СР. Важно, что содержание ГК в МГ больше, чем в ПВ и в области pH от 1.05 до 3.5 происходит возрастание значения этого параметра от 53 до 74%. Увеличение концентрации NaCl в растворе гидролизата приводит к снижению выхода МГ с одновременным увеличением выходов водорастворимых ПВ. При этом в области pH 1.05 до 2.0 выход МГ снижается от 16 до 6%, а выход ПВ возрастает от 12-16 до 19%, одновременно возрастает содержание звеньев ГК достигая более 80% в МГ и в ПВ до 75%. Предварительная обработка раствором NaCl приводит к возрастанию степени этерификации, как МГ, так и ПВ, достигая соответственно до 40 и 53%. Механизм воздействия концентрации неорганических ионов заключается в ускорении реакции не только под действием кислоты, но и ему способствуют анионы и молекулы недиссоциированных кислот. Набухание пектинового гидрогеля в воде при различных pH происходит очень быстро, достигая наименьшего значения в нейтральной области, а максимальное – в щелочной. Начальная область кинетики набухания описывается уравнением первого порядка, что следует из данных достоверности аппроксимации прямых линий (R^2), которые во всех случаях составляют величины более 0.95, при величине постоянного набухания $k_{\text{наб}} = 0,1042 \pm 0,0278$. При титровании МГ раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилона Б.), по мере удаления ионов кальция из МГ, его набухаемость резко возрастает, достигая предельного значения при соотношении компонентов, близком к единице.

УДК 691.17

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА В ОЛИГОМЕРАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Хасанова Р.Р.^{1,2}, Жаворонок Е.С.¹, Сенчихин И.Н.²

¹Лаборатория физикохимии коллоидных систем, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

²РТУ МИРЭА, 119571 Москва, проспект Вернадского, 86

E-mail: khasanova_r@mail.ru

Одним из интересных видов нанокompозитов являются нанодисперсии частиц серебра в полимерных матрицах, которые могут быть получены *in situ*, путем восстановления ионов серебра из прекурсора в среде олигомера или полимера. Механизм и закономерности этого процесса изучены недостаточно, поэтому в данной работе проведен комплексный анализ влияния природы, молекулярной массы и функциональности олигомеров на кинетику восстановления серебра из его нитрата. В качестве олигомеров использовали эпоксидные олигомеры (ЭО) – ароматический (диановый) Epikote 828 ($M_n=376$, $f_{OH}=0.13$) и алифатические (глицидиловые эфиры олигооксипропиленполиолов) Лапроксид 702 ($M_n=961$, $f_{OH}=0.01$) и Лапроксид 703 ($M_n=732$, $f_{OH}=0.57$). Для сравнения исследовали простые эфиры – олигооксипропилендиол Лапрол 502 и олигооксипропилентриол Лапрол 503 с $MM = 500$. Синтез наночастиц серебра в среде указанных олигомеров проводили при постоянной температуре в диапазоне 25 – 145 °С. Полученные таким образом дисперсии наночастиц серебра в ЭО и их смесях отверждали олигооксипропилендиамином при 60 °С в течение не менее 1.5 часов (в случае Epikote 828 с последующим термическим доотверждением при 90 °С в течение 2 часов) с получением пространственно-сшитых металлополимерных композитов.

Наблюдения за кинетикой восстановления вели с помощью рефрактометрии, динамического светорассеяния (ДРС), а также оптической спектрофотометрии. Методом рефрактометрии получены кинетические зависимости показателя преломления n_D . Для всех исследованных систем с различным содержанием нитрата серебра выявлено экстремальное изменение n_D , что связано нами с растворением исходной твердой соли в олигомере и последующим восстановлением ионов металла. Появление пика в области 420–425 нм на спектрах поглощения и нарастание его интенсивности свидетельствует об образовании наночастиц серебра. Методом ДРС установлено, что в условиях наблюдения распределения интенсивности рассеяния, объема и числа частиц по размеру достаточно узки и практически совпадают между собой, что свидетельствует об отсутствии крупных агрегатов наночастиц. Среднечисловой размер частиц составил 10 – 50 нм, в зависимости от состава системы и условий синтеза. Под данным ДРС оценено изменение относительной численной концентрации наночастиц в олигомерах и их смесях. Определены временная и температурная стабильность дисперсий с различной долей НЧ. На основании анализа полученных кинетических данных предложен вероятный механизм восстановления Ag^+ и формирования НЧ. Показана бактерицидная активность отвержденных систем и прослежена ее зависимость от концентрации наночастиц, а также степени восстановления серебра в матрице.

УДК 534.6.08; 57.088.52; 57.012.3; 57.018.58; 54-126

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИОСОВМЕСТИМЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Храмцова Е.А.¹, Мороков Е.С.¹, Загоскин Ю.Д.², Григорьев Т.Е.^{2,3}, Левин В.М.¹

¹ *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*

² *Национальный научно-исследовательский центр «Курчатовский Институт», Москва*

³ *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, Москва*

E-mail: alyonushk@gmail.com

В данной работе представлены результаты неинвазивных ультразвуковых исследований гидрогелевых матриц на основе L-полилактида, строения (L-ПЛА)_m–ПЭГ_n–(L-ПЛА)_m ($n = 136, 272$; $m = 95, 151, 210, 361$). Гидрогели получали тремя различными способами: 1) диализ с «быстрой» сменой качества растворителя; 2) диализ с «медленной» сменой качества растворителя 3) температурно-индуцированное микрофазное расслоение. С использованием различных типов формования на основе полимеров с одинаковой молекулярной массой и составом были получены гидрогели с различной внутренней архитектурой и физическими свойствами. В работе представлены акустические изображения пористых и монолитных гидрогелей, изготовленных по методике 1 и 2 соответственно. С помощью акустической микроскопии была определена объемная микроструктура гидрогелей, оценена равномерность распределения пор в неоднородном образце и измерены упругие характеристики.

Благодарность

Данная работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 20-33-70095.

УДК 577.152.321+675.043.42

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИЗОЦИМА С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ЛЕКАРСТВЕННЫМИ СРЕДСТВАМИ

Чернышева М.Г., Касперович А.В., Скребкова А.С., Шнитко А.В., Бадун Г.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

E-mail: chernysheva@radio.chem.msu.ru

Лизоцим выполняет антибактериальную функцию в живых организмах. При попадании в организм чужеродных веществ, в том числе компонентов косметики, средств гигиены и лекарственных средств, они могут взаимодействовать с лизоцимом. В данной работе проведено *in vitro* исследование взаимодействия лизоцима с ионогенными и неионогенным поверхностно-активными веществами (бромиды алкилтриметиламмония (алкил - гексадецил, тетрадецил и додецил); Бридж-35; плуроники F127, P123 и L121), и лекарственными средствами (мирамистин, амикацин, даларгин) с помощью спектрометрических и радионуклидных методов. Такой комплексный подход позволяет исследовать систему в широком диапазоне концентраций, включая те, в которых вещества могут контактировать в организме.

С помощью метода термической активации трития во все исследованные вещества была введена радиоактивная метка. Используя меченные тритием соединения и жидкостную сцинтилляционную спектрометрию в варианте «сцинтиллирующей фазы» [1], удалось определить состав образующихся комплексов и их поведение в системе водный раствор–органическая жидкость, моделирующей липидную мембрану клеток. Константы связывания лизоцима с лигандами определены с помощью данных флуоресцентного и УФ-спектрометрического анализа растворов.

Будучи ферментом класса гидролаз, лизоцим проявляет активность в отношении грамположительных микроорганизмов. В данной работе активность лизоцима в присутствии вышеотмеченных добавок исследовали по отношению к *M. luteus*. Обнаружено влияние лекарственных средств как на поверхностно-активные, так и на ферментативные свойства лизоцима.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-20147-мол-а-вед.

Ссылки

[1] Chernysheva, M.G. Lysozyme-surfactant adsorption at the aqueous-air and aqueous-organic liquid interfaces as studied by tritium probe. / M.G. Chernysheva, G.A. Badun, A.V. Shnitko, V.I. Petrova, A.L. Ksenofontov // Colloids Surf. A. - 2018. - V. 537. - P. 351-360.

УДК 544.72.023.2

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСИ ДНК И ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Чирков Н.С.¹, Лин Ш.-Ю.², Власов П.С.¹, Носков Б.А.¹

¹ Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26

² Национальный Тайваньский университет науки и технологии,
Тайбэй, 43 Keelung Road, Section 4, 106
E-mail: jinnhut@gmail.com

Взаимодействия нуклеиновых кислот с противоположно заряженными макромолекулами приводят к образованию хроматина в природе и используются для компактизации ДНК с целью направленной доставки лекарств и генов в медицине. Поскольку монослои амфифильных молекул на поверхности жидкости могут рассматриваться в качестве физических моделей биологических мембран, большое число публикаций посвящено смешанным монослоям ДНК и катионных ПАВ на водной поверхности. В то же время лишь в нескольких работах рассматриваются смешанные нанесённые монослои ДНК и противоположно заряженных макромолекул на границе раствор-воздух. Насколько известно из литературы, адсорбционные слои комплексов ДНК/полиэлектrolит на водной поверхности до сих пор не исследовались.

В данной работе определялись динамические поверхностные свойства растворов смеси ДНК и хлоридов полиалкилметилдиаллиламмония (ПАМДААХ) на границе раствор - воздух [1]. Комплексы ДНК и хлорида полидиметилдиаллиламмония (ПДМДААХ) не проявляют значительной поверхностной активности. В то же время комплексы ДНК и хлорида полигексилметилдиаллиламмония (ПГМДААХ) характеризуются значительной поверхностной активностью: поверхностное давление их растворов может достигать 16 мН/м, а динамическая поверхностная упругость – 58 мН/м. Применение метода атомно-силовой микроскопии позволяет обнаружить жёсткую сетку нитеобразных агрегатов ДНК/полиэлектrolит на межфазной границе при условии, что молярное отношение азота к фосфору N/P лежит в интервале от 0,6 до 3. Полученные результаты показывают, что гидрофобизация полиэлектролитов в ДНК-содержащих комплексах может быть использована для создания жёстких пленок на границе раствор-воздух. В то же время адсорбция компактных полиплексов не происходит на этой границе.

Благодарность

Данная работа была поддержана совместным грантом Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства науки и технологии Тайваня (проект № 19-53-52006 МНТ_a).

Ссылки

[1] Chirkov N. S., Akentiev A. V., Campbell R. A., Lin S.-Y., Timoshen K. A., Vlasov P. S., Noskov B. A. // *Langmuir*. – 2019. Vol. 35, № 43. – P. 13967-13976.

УДК 38.9, 539.199

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ССП ЗАРЯЖЕННЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С АСИММЕТРИЕЙ ВЕТВЛЕНИЯ

О.В.Шавыкин¹, И.М.Неелов¹, О.В.Борисов^{2,3}, Е.Б.Жулина², А.А.Даринский²¹Университет ИТМО, Кронверкский пр. 49, Санкт-Петербург, 197101, Россия²Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Большой пр. 31, В.О., Санкт-Петербург, 199004, Россия³Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux / UMR 5254,
64053 Pau, FranceE-mail: kupala-89@mail.ru

Полиэлектrolитные дендримеры представляют большой интерес и находят множество применений в промышленности и медицине. В большинстве теоретических работ и в моделировании рассматриваются дендримеры с симметричным ветвлением, где все спейсеры имеют одинаковую длину. В наших работах рассматриваются дендримеры с несимметричным разветвлением [1-4]. В таких дендримерах спейсеры, исходящие из одной и той же точки ветвления, имеют разную длину. Используя численный метод самосогласованного поля, мы изучили влияние асимметрии разветвления на структурные свойства таких заряженных дендримеров в растворах при различных концентрациях соли. Были выделены три режима: осмотический, солевой и квазинейтральный, и для них были проверены соответствующие теоретические зависимости. Было показано, что крупномасштабные конформационные свойства не имеют существенной зависимости от асимметрии ветвления, но в осмотическом режиме радиус инерции слабо зависит от нее. Однако, асимметрия ветвления проявляется во внутренней структуре дендримеров, в частности, в радиальном распределении мономерных звеньев, точек ветвления и концевых сегментов. Асимметрия ветвления также существенно влияет на электростатические свойства дендримеров в режиме слабой соли. В то время как симметричный дендример ведет себя как однородно заряженная сфера с максимумом электростатического поля на его границе, асимметричный дендример ведет себя как сфера с затухающей локальной плотностью заряда. Эффективный радиус эквивалентной заряженной сферы увеличивается, а поверхностный электростатический потенциал (дзета-потенциал) уменьшается с увеличением асимметрии.

Благодарность

Работа поддержана Российским Научным Фондом (РНФ), грант № 19-13-00087.

Ссылки

- [1] Falkovich, S.; Markelov, D.; Neelov, I.; Darinskii, A. J. Chem. Phys. 2013, 139, 064903.
- [2] Markelov, D.; Falkovich, S.; Neelov, I. et al, A. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 3214-3226.
- [3] Okrugin, B.; Neelov, I.; Leermakers, F.; Borisov, O. V. Polymer, 2017, 125, 292-302.
- [4] Shavykin, O.; Mikhailov, I.; Darinskii, A.; Neelov, I.; Leermakers, F. Polymer 2018, 146, 256–266.

УДК 547.458:[544.122+615.31]

ХИРАЛЬНЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПЛЕМЕНТАРНО-СЕЛЕКТИВНЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ

Шиповская А.Б., Журавлева О.Н., Малинкина О.Н., Гегель Н.О.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, ул. Астраханская, 83*

E-mail: shipovskayaab@yandex.ru

В работе обсуждаются особенности взаимодействия компонентов хиральной донорно-акцепторной системы при солеобразовании хитозана (поли- β -1,4-*D*-аминоглюкана) с диастереомерами аскорбиновой кислоты для получения биоматериалов с комплементарно-селективными функциональными свойствами [1-3].

Проведены: 1) исследования влияния *L*- и *D*-изомерной формы аскорбиновой кислоты, используемой в качестве донора протона при получении солевой формы хитозана, на структуру, свойства и надмолекулярное упорядочение диастерео-обогащенных полисолей в растворе, гидрогеле и твёрдом состоянии (пленки, порошки); 2) оценка асимметричного влияния хирального лиганда на конформационные особенности макромолекул *L*- и *D*-аскорбата хитозана; 3) сравнительный анализ биологической активности *L*- и *D*-диастереомерных форм солей хитозана на широком круге биообъектов (одноклеточные водоросли, планктонные ракообразные, аэробные бактериальные микроорганизмы, культуры клеток, животные модели). Установлено, что пространственная структура, свойства и биологическая функциональность солевой формы полимера определяется, в первую очередь, конфигурацией хирального лиганда. При этом, несмотря на небольшую разницу в энергии взаимодействия антиподов, значительно более высокую биологическую активность проявляют соли хитозана не с фармакологически активной *L*-аскорбиновой кислотой (витамин С), а с ее *D*-изомером.

Полученные результаты открывают новые подходы в создании хитозансодержащих субстрат-специфичных материалов с управляемой стереоструктурой, прежде всего, с пространственным сродством, возможно комплементарностью, с активными сайтами биомишеней. В большинстве опубликованных работ для получения хиральных солей хитозана используется только природный *L*-изомер кислоты, в то время как присущие биосистемам гомохиральные конфигурации с *D*-аминоглюканом формирует ее *D*-антипод.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-73-10076 и госконтракта ФСИ № 3161ГС1/48642 (2019/2020).

Ссылки

- [1] Gegel N.O., Zhuravleva Yu.Yu., Shipovskaya A.B., Malinkina O.N., Zudina I.V. // Polymers. – 2018. – Vol. 10, No. 3: 259. – Doi:10.3390/polym10030259
- [2] Malinkina O.N., Gegel N.O., Shipovskaya A.B. // J. Mol. Liq. – 2019. – Vol. 284. – P. 75-81.
- [3] Shipovskaya A.B., Zhuravleva Yu.Yu., Khonina T.G., Malinkina O.N., Gegel N.O. // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2019. – Vol. 92, No. 2. – P. 349-358.

УДК 577.151.45

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛЮРОНИКА P123 С КЛЕТКАМИ *Micrococcus luteus*

Шнитко А.В., Петрова В.И., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

E-mail: alshnit@mail.ru

Триблок-сополимеры этиленгликоля (ЕО) и пропиленгликоля (РО) состава $\text{EO}_a\text{PO}_b\text{EO}_a$, называемые полуксамеры или плюроники, применяются для доставки лекарственных средств, а также как противоопухолевые препараты и модификаторы поверхностей для предотвращения адсорбции на них белков. Ранее мы показали, что плюроники уменьшают бактериолитическую активность лизоцима по отношению к *Micrococcus luteus* в ряду $\text{F127} < \text{P123} < \text{L121}$ при концентрации субстрата 0,15 мг/мл [1]. Предполагается, что плюроники способны связываться с лизоцимом, что было также показано с помощью анализа флуоресценции и тритиевой планиграфии [2].

В настоящей работе исследовано взаимодействие плюроника P123 с клетками *Micrococcus luteus* для чего определены кинетические параметры скорости лизиса клеток лизоцимом в присутствии плюроника P123 в диапазоне концентраций субстрата от 0,02 до 0,4 мг/мл. Для изучения адсорбции P123 на поверхности клеток использовали меченный тритием препарат плюроника.

Обнаружено, что влияние P123 на лизис клеток зависит от их концентрации и может быть разнонаправленным: при концентрации субстрата менее 0,25 мг/мл бактериолитическая активность лизоцима снижается в присутствии плюроника, при более высокой концентрации субстрата максимальная скорость реакции и кажущаяся константа Михаэлиса превышают значения, полученные для системы без плюроника.

Для определения связывания P123 к навеске лиофилизированных клеток добавляли раствор [^3H]плюроника, инкубировали при 37°C в течение суток, затем центрифугировали и измеряли радиоактивность осадка и раствора над осадком.

Найдено, что адсорбция P123 возрастает с ростом концентрации плюроника в растворе, достигает значения 2 мкмоль/г при концентрации около 1 мкМ и далее не меняется. Особенности взаимодействия плюроника с лизоцимом и субстратом обсуждаются в докладе.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (18-33-20147-мол_а_вед).

Ссылки

- [1] Шнитко, А.В. Плюроники и Бридж-35 уменьшают бактериолитическую активность лизоцима / А.В. Шнитко, М.Г. Чернышева, С.А. Смирнов, П.А. Левашов, Г.А. Бадун // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2020. Т. 61 № 2 – С. 114–118.
- [2] Chernysheva, M.G. Lysozyme-surfactant adsorption at the aqueous-air and aqueous-organic liquid interfaces as studied by tritium probe / M.G. Chernysheva, G.A. Badun, A.V. Shnitko, V.I. Petrova, A.L. Ksenofontov // Colloids Surf. A. – 2018. V. 537. - P. 351–360.

Заочное участие

УДК 541.64:536.7

НОВЫЙ ТИП ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

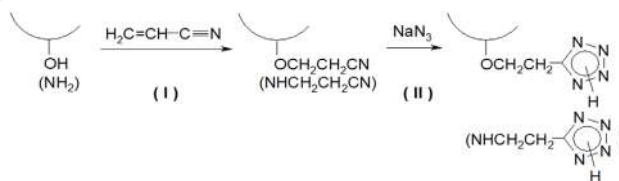
Акамова Е. В., Покатилов Ф. А., Кижняев В.Н.

Иркутский государственный университет. 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1

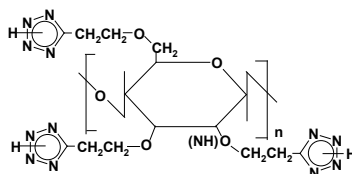
E-mail: helen.akamova@gmail.com

Одним из способов расширения спектра практически ценных свойств высокомолекулярных соединений является их модификация. В настоящей работе представлен вариант функционализации полисахаридов, таких как целлюлоза, крахмал, арабиногалактан и хитозан за счет введения в их структуру NH-незамещенного тетразольного цикла. Учитывая уникальность тетразольного цикла, такой подход позволяет создавать на базе доступного природного сырья новые полимерные материалы.

Введение тетразольного цикла в молекулу полисахарида основано на двух последовательных модификационных превращениях: цианоэтилирование гидроксил(амино)содержащих соединений акрилонитрилом (I), с последующей трансформацией нитрильных фрагментов в тетразольные циклы (II):



Природа полисахарида оказывает влияние на течение реакции цианэтилирования, при этом степень замещения лежит в пределах от 1,6 до 2,9. Реакция биполярного циклоприсоединения азид-аниона к введенным нитрильным фрагментам проходит практически нацело и не зависит от природы объектов исследования. Общая структура полученных тетразолсодержащих полисахаридов с предельной степенью замещения представляет собой:



Полученные тетразолсодержащие производные полисахаридов проявляют свойства слабых полимерных кислот ($pK_0 5,8 \div 6$), в неионизованном состоянии ограниченно набухают в воде, тогда как в ионизованном состоянии растворимы в ней. Высокая реакционность тетразольного цикла открывает широкие возможности в области модификации полученных соединений. Использование различных сшивающих агентов позволяет создавать трёхмерные сетчатые системы. Применяя высокомолекулярные сшивающие агенты, делает возможным получение различных амфифильных парных полимеров. Комплексообразование тетразольного цикла с различными ионами металлов способствует созданию металлсодержащих наноконструкций. Таким образом получение искусственных тетразолсодержащих полимерных систем является перспективным направлением в области создания полимеров многоцелевого назначения.

УДК 661.728

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПЕРИОДАТНОМ ОКИСЛЕНИИ

Атаханов А.А., Мамадиёров Б., Эргашев Д., Карева Н.Д., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, г. Ташкент, ул. А.Кадыри 7б

E-mail: polymer@academy.uz

Надмолекулярная структура, содержание и природа функциональных групп, а также их поверхностная площадь являются определяющими факторами реакционной способности целлюлозы и ее производных.

Целью работы явилась сравнительные исследования реакционной способности хлопковой целлюлозы (ХЦ), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и наноцеллюлозы (НЦ) при периодатном окислении.

Показано, что при процессе кислотного гидролиза целлюлозы протекают окислительно-гидролитические процессы, приводящие к снижению размера частиц, степени полимеризации и образованию новых функциональных групп, прежде всего, альдегидных и карбоксильных. Кроме этого, в случае НЦ, выявлено, что при ее получении путем кислотного гидролиза с высококонцентрированным раствором гидролизующего агента протекает реакция частичной этерификации целлюлозы, с образованием сульфоцеллюлозы. Функциональные группы, образующиеся при гидролизе, повышают реакционную активность целлюлозы, что позволяют проводить реакции окисления, этерификации и др. при более мягких условиях.

Изучены кинетики реакций окисления ХЦ, МКЦ и НЦ по расходу окислителя IO_4^- . Экспериментальные исследования избирательного окисления целлюлозы, МКЦ и НЦ ионами IO_4^- показали, что количество альдегидных групп всегда меньше чем количество поглощенных ХЦ, МКЦ и НЦ ионов IO_4^- .

Кинетические кривые поглощения ионов IO_4^- из раствора окислителя ХЦ, МКЦ и НЦ показали, что при 22°C скорость образования комплексов IO_4^- на начальных стадиях достаточно велика в случае НЦ и МКЦ, и сорбция окислителя за 2 часа составляет 90% и 50% соответственно.

Проведены исследования по определению времени предельного окисления образцов ХЦ, МКЦ и НЦ, подвергнутых периодатному окислению и выявлено, что скорость периодатного окисления НЦ 8-10 раз выше, чем ХЦ, которая обратно пропорциональна времени предельного окисления.

Экспериментально установлено, что образцы МКЦ практически количественно подвержены периодатному окислению за 5-8 часов при $22-25^\circ\text{C}$, а образцы НЦ подвержены окислению за 0.5–1 час.

УДК 677.469

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ТАЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННГА

Ашуров Н.Ш., Шахабутдинов С.Ш., Югай С.М., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз. 100128, г.Ташкент, ул.Кадыри 7^б.

Эфиры целлюлозы, в частности триацетат целлюлозы (ТАЦ), относятся к классу крупнотоннажных искусственных полимеров, получаемых из возобновляемого источника сырья. По комплексу ценных свойств и, особенно, по масштабу применения в различных отраслях промышленности они уступают, наверное, только самой целлюлозе и крахмалу. Вследствие высокой температуры плавления, значительно превышающей температуру термического разложения, материалы из эфиров целлюлозы формуют из растворов полимера [1].

Структура и физико-химические свойства волокон зависит от условия формования, термодинамических свойств системы полимер растворитель – осадитель, гидродинамических параметров процесса и т.д. [2].

В настоящей работе был проведен анализ физико-химических свойств, структурных характеристик нановолокон ТАЦ, полученных методом электроспиннинга в зависимости от условия формования [3].

Изучена надмолекулярная структура нановолокон на основе ТАЦ методом рентгеноструктурного анализа, а также изучены сорбционные характеристики, термодинамические параметры и структурные характеристики нановолокон ТАЦ.

Рентгеноструктурный анализ показал, что у нановолокон появляются области когерентного рассеяния при $2\theta = 10 \div 15^\circ$ и $20 \div 25^\circ$, которое может быть связано переходом в упорядоченное состояние цепей макромолекул при электроформовании. Изотермы сорбции нановолокон ТАЦ имеют S-образную форму. Размер пор у нановолокон уменьшается относительно исходного образца, но удельная поверхность увеличивается и химический потенциал переходит через минимум, который может быть связано с поверхностной энергией нановолокон. Показано, что в процессе электроспиннинга важную роль играют термодинамические свойства системы полимер: растворитель, которая влияет на характеристики полученных нановолокон.

Ссылки

- [1] Аким Э.Л., Перепечкин Л.П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы Изд. 2-е, испр. и доп. - М. : Лесная пром-сть, 1971. - 232 с
- [2] Папков С.П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М. Химия. 1972, - 312 с.
- [3] N.Sh.Ashurov, S.M.Yugay, S.Sh.Shahobutdinov, A.A.Atkhanov, N.R. Ashurov, S.Sh.Rashidova. Nanofibers based on chitosan bombyx mori: fabrication and structural characteristics // American journal of research 2019 №11-12. p. 24-31

УДК 539.21

ПРИРОДОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕКОМБИНАНТНЫХ СПИДРОИНОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Богуш В.Г.¹, Давыдова Л.И.¹, Михайлова М.М.², Соловьева Е.В.², Сытина Е.В.²,
Сидорук К.В.¹, Пантелеев А.А.², Дебабов В.Г.¹

¹НИИ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

²НИИ "Курчатовский институт"- ГосНИИгенетика, г.Москва, 1-й Дорожный проезд, 1
E-mail: vlbogush@mail.ru

Одно из перспективных направлений регенеративной медицины - использование для создания матриксов, имитирующих естественный внеклеточный матрикс ткани, рекомбинантных фибриллярных белков. Для этих целей были использованы рекомбинантные аналоги спидроинов 1 и 2 каркасной нити паутины – белки rS1/9 и rS2/12, выделяемые из дрожжевых клеток-продуцентов. Они имеют периодическую структуру, Мол. массы, соответственно, 94 и 113 кДа, несут положительный заряд во всем физиологическом диапазоне pH (pI 10,3-10,4) и характеризуются амфифильностью. Кроме того, rS1/9 содержит 18 повторов последовательности GRGGL, являющейся сигнальной для нейрональных клеток, а в вариант rS2/12-RGDS введена последовательность RGDS, узнаваемая интегринами большинства клеток. Благодаря способности к самосборке, из них были получены разнообразные изделия медицинского назначения – пленки и 3D-матрикс: губки, получаемые личингом, гидрогели, нетканые материалы, формируемые с помощью электроспиннинга. Материалы характеризуются прочностью, эластичностью, пористостью, высокой биосовместимостью, низкой иммуногенностью и медленной биорезорбцией. Было установлено, что добавление спидроинов к коллагеновым гелям тормозит их контракцию фибробластами *in vitro* (кроме rS2/12-RGDS, который способен плотно взаимодействовать с клетками), что свидетельствует о потенциале этих материалов для разработки методов борьбы с рубцовыми осложнениями. 3D-пористые матриксы и микрогели (размерами 50-250 мкм) на основе рекомбинантных спидроинов имплантировали подкожно мышам линии SCID. Гистологическая оценка матриксов показала их способность к васкуляризации, низкую степени биорезорбции и высокую биосовместимость. Все матриксы хорошо воспринимались окружающими тканями реципиента, не вызывая выраженных воспалительных реакций и не провоцируя фиброза. Обладая амфифильностью, спидроины также способны образовывать тонкие пленки (покрытия) практически на любых поверхностях, включая гидрофобные и органические. Было показано, что на вставках, покрытых rS1/9, происходит активный рост аксонов сенсорных нейронов из дорсальных ганглиев лабораторных мышей, существенно превышающий аналогичный рост на вставках, покрытых поли-L-лизинном.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (договор № 18-29-17071/19 мк) и внутреннего финансирования Курчатовского института.

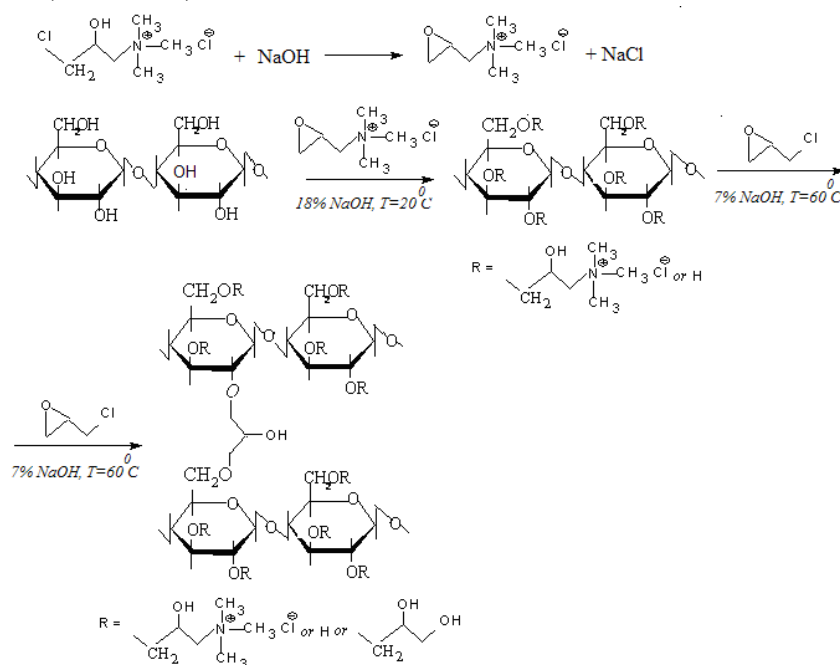
УДК 661.728.892:544.773.432

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СШИТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАТИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л.

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
г. Минск, ул. Ленинградская, 14
E-mail: butryms@bsu.by

Разработан метод последовательной гетерогенной катионизации сульфитной древесной и хлопковой целлюлоз под действием 3-хлор-2-гидроксипропилтриметил-аммоний хлорида и сшивки эпихлоргидрином в присутствии NaOH, позволяющий получать биodeградируемые гидрогели на основе катионной целлюлозы со степенями замещения 0,24 - 0,84 и высоким водопоглощением (до 136 г/г) согласно схеме:



Строение катионных целлюлоз подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Установлено, что степень кристалличности катионных целлюлоз, полученных в гетерогенных условиях, уменьшается с увеличением степени катионизации целлюлозы, а дифрактограммы имеют рефлексы, характерные для полиморфной модификации целлюлозы II. Показано, что степень набухания (свободная абсорбционная емкость и удержание) сшитой эпихлоргидрином катионной целлюлозы в воде увеличивается, а в 1%-ном водном растворе хлорида натрия остается практически неизменной с уменьшением концентрации катионной целлюлозы на стадии сшивки, при этом водопоглощение в дистиллированной воде в 3 - 4 раза выше, чем в 1% -ном водном растворе NaCl. Данные материалы являются перспективными в качестве загустителей и стабилизаторов для использования в косметической, фармацевтической и химической отраслях промышленности, как альтернатива синтетическим загустителям, не обладающим биodeградируемыми свойствами.

УДК 541.64+544.723

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ХИМИОТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ

Бычковский П.М.^{1,2}, Юркштович Т.Л.², Соломевич С.О.^{1,2}, Юркштович Н.К.^{1,2},
Голуб Н.В.²

¹ Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ»,
Минск, ул. Курчатова, 1

² НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, ул. Ленинградская, 14
E-mail: bychkovsky@tut.by

Повышение эффективности лечения злокачественных новообразований, выбор средств и способов увеличения избирательности химиотерапевтического воздействия на опухоль при минимальном повреждении здоровых тканей является одной из основных задач современной онкологии. Для решения данной проблемы предлагается создание и применение полимерных систем для адресной доставки противоопухолевых веществ и их контролируемого выделения в очаге патологического процесса. Такие системы доставки позволяют осуществлять направленный транспорт лекарства непосредственно в орган-мишень, обеспечивать пролонгацию его действия при одновременной минимизации побочных эффектов, увеличивать биодоступность и т.д. Наиболее перспективными полимерами для создания систем адресной доставки цитостатиков являются полисахариды, методами структурной и химической модификации которых могут быть получены функционально активные производные, отвечающие критериям биосовместимости и биodeградации. В работе рассматриваются особенности производства, результаты доклинического изучения, клинических испытаний и последующего применения производимых в УП «УНИТЕХПРОМ БГУ» инновационных противоопухолевых лекарственных препаратов Цисплацел, Темодекс, предназначенных для локальной химиотерапии опухолей области головы и шеи, головного мозга, а также препарата Проспиделонг, разрабатываемого в качестве средства для химиотерапии рака желудка. Местное применение Цисплацела обеспечивает сокращение количества рецидивов и значительный рост числа полностью излечившихся пациентов с нерадикально удаленными первичными и рецидивными опухолями головы и шеи, достоверно увеличивает продолжительность безрецидивного периода и продолжительность жизни больных с низкодифференцированными глиомами головного мозга (Grade III-IV). Темодекс – первый в мире гидрогелевый препарат, содержащий темозоломид и предназначенный для локальной химиотерапии злокачественных опухолей головного мозга. В ходе клинических испытаний показано, что применение препарата для лечения пациентов с высокозлокачественными опухолями головного мозга приводит к достоверному увеличению кумулятивной выживаемости пациентов различных возрастных категорий, уменьшению в разы рецидива опухоли после ее тотального и субтотального удаления. Приводятся результаты доклинических испытаний лекарственного средства Проспиделонг. На моделях саркомы-М, саркомы Йенсена и гепатомы Зайдела показана дозозависимая противоопухолевая активность, обеспечивающая значительный рост излечиваемости животных-опухоленосителей, его полная элиминация при однократном внутрибрюшинном введении, отсутствие токсических проявлений и нежелательных реакций.

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ АМФИФИЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЩЕТКИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСИСТЕМ

Валуева С.В., Митусова К.А., Вылегжанина М.Э., Иванов И.В.

Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,

Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., д. 31

E-mail: svalu67@mail.ru

Амфифильные молекулярные щетки (АМЩ) эффективно используют в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных лекарственных препаратов или агентов и их адресной доставки. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали гидрофобные наночастицы селена в нуль-валентной форме (Se^0), обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств [1]. Были изучены новые селенсодержащие наносистемы на основе полиимидных «щеток» с варьируемой степенью полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты (плотность прививки оставалась неизменной и составляла 100%). Из **рисунка 1** видно, что во всех случаях сформировались сферические наноструктуры. Однако, распределение наноструктур в полимерной матрице и параметры шероховатости (R_a и R_q) зависят от топологии АМЩ, кроме того четко прослеживается тенденция уменьшения размеров наноструктур при увеличении m : $D_{\text{АСМ}} = 100\text{-}200$ нм ($m = 112$), $D_{\text{АСМ}} = 70\text{-}100$ нм ($m = 120$) и $D_{\text{АСМ}} = 50\text{-}100$ нм ($m = 270$). При варьировании параметра m изменяется так же форма спектров поглощения наносистем $\text{Se}^0/\text{АМЩ}$ и величина оптической плотности D в диапазоне длин волн $\lambda = 200\text{-}400$ нм. Совокупность полученных данных свидетельствует о различии в механизме встраивания наночастиц Se^0 в АМЩ.

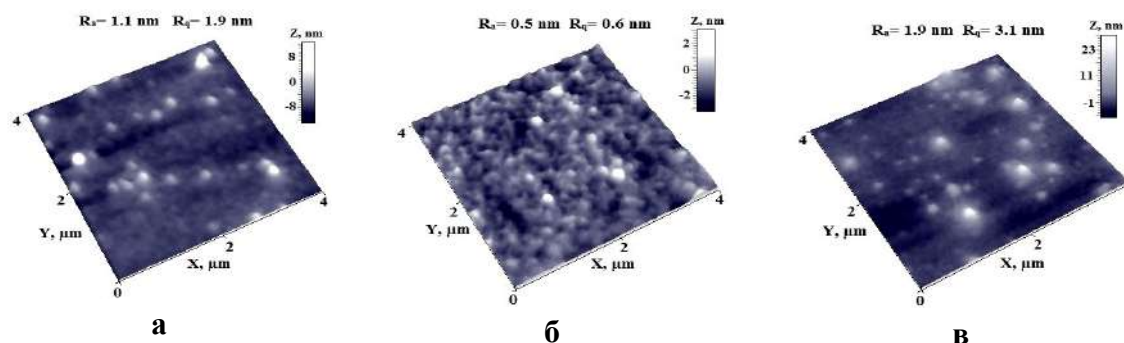


Рисунок 1. АСМ-3D изображения (размер скана 4x4 мкм) поверхности пленок, полученных из водных растворов селенсодержащих наносистем с различной степенью полимеризации m боковых цепей АМЩ: $m = 112$ (а), $m = 120$ (б) и $m = 270$ (в).

Ссылки

[1] Валуева, С.В. Селенсодержащие биоактивные наносистемы на основе полимерных молекулярных щеток с варьируемой плотностью прививки/ С.В. Валуева и др. // Сб. материалов V междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – Москва. – 2019. – Т. 1. – С. 468-474.

УДК 544.72

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ МИКРООРГАНИЗМОВ *PSEUDOMONAS SP.*

Вохидова Н.Р.¹, Ашуров Н.Ш.¹, Зайнитдинова Л.И.², Куканова С.И.², Рашидова С.Ш.¹

¹Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, ул. А. Кадыри, 76.

E-mail: noira_vokhidova@yahoo.de

²Институт микробиологии Академии наук Республики Узбекистан, ул. А. Кадыри, 76

Интенсивное развитие исследований по нанотехнологии привело к созданию препаратов, содержащих наночастицы (НЧ) металлов, стабилизированные синтетическими и природными полимерами. В настоящее время известны различные методы получения НЧ, среди которых биосинтез металлических НЧ в присутствии различных микроорганизмов представляет особый интерес. Биосинтез наночастиц может происходить в присутствии различных микроорганизмов, где они выполняют двоякую функцию: как нанореактора, так и стабилизатора НЧ.

В связи с этим, нами получены НЧ серебра в присутствии микроорганизмов и изучены их физико-химические свойства. В качестве питательной среды использовали стандартные элективные среды, характерные для каждого типа микроорганизмов (МПБ, Чапек), а также обедненную синтетическую среду следующего состава (г/л): NH_4NO_3 -1,0; K_2HPO_4 -0,5; MgSO_4 -0,1; NaCl -0,5; пептон-0,5. Смеси клеток и ионов серебра инкубировали на качалке при 150 об/мин и 28°C.

Образование серебряных частиц фиксировали визуально: по окрашиванию растворов в желтый и бурый цвета, характерные для наночастиц серебра. В исследованиях проанализированы 28 микроскопических грибов и 13 бактерий, хранящихся в лаборатории коллекции промышленно-важных микроорганизмов Института микробиологии АН РУз.

Выявлено, что получение НЧ серебра в присутствии микроорганизмов рода *Pseudomonas sp.* является наиболее эффективным. Обнаружено, что в выбранных условиях синтеза («*ex situ*») образуются НЧ в интервале размеров от 20 до 300 нм. Введение в систему макромолекул полисахаридов («*in situ*») способствует формированию сферических НЧ и сужению размера НЧ в диапазоне 5÷15 нм.

Установлено, что с варьированием концентрации ионов серебра в исходной системе, можно регулировать как размер, так и форму получаемых НЧ. Обнаружено, что при $[\text{Ag}^+]=25\text{--}50\text{ мг/л}$ в системе появляются кристаллы несферической формы, т.к. наличие ионов серебра способствует образованию частиц кубической и игольчатой формы.

Таким образом, выявлены оптимальные условия биосинтеза, разработаны инструменты регулирования размера и формы НЧ серебра. Полученные данные представляют интерес в получении материалов с антибактериальной активностью по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам.

УДК 544.77:665.58

ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Шайхутдинова М.Ф., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, 420015, ул. Карла Маркса, 68

E-mail: zulfat.azari@yandex.ru

Полимерные проводящие гидрогели находят применение в медицине и фармацевтике в качестве систем доставки лекарственных средств и биологически активных веществ через кожный покров. Одним из подходов к улучшению механических свойств и электропроводимости гидрогелей является введение и равномерное распределение углеродных нанотрубок (УНТ) в объеме гелевой матрицы. Целью данной работы было получение наномодифицированных гелей редко сшитой полиакриловой кислоты и плёнок на их основе и исследование реологических свойств и электропроводимости в зависимости от содержания УНТ и неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ).

Углеродные нанотрубки введены в гидрогели на основе гелеобразователя Carbomer 141 как компоненты водной фазы. Диспергирование УНТ осуществлялось ультразвуковой обработкой нанотрубок в воде и в мицеллярных растворах НПАВ. Результаты исследования реологических свойств гелевых композиций аппроксимировали уравнениями Гершеля-Балкли и Шведова-Бингама. Установлено, что увеличение содержания УНТ и НПАВ в композиции приводит к возрастанию тиксотропных свойств и снижению динамического предела текучести в 1,3-2,8 раза и в 1,2 раза, соответственно. Показано, что включение гибридных модифицирующих добавок в структуру геля приводит к увеличению пластической вязкости и механической стабильности гелевых систем, что доказывает их участие в перераспределении энергии связи в гелевой матрице. Установлено, что введение УНТ приводит к снижению, а введение НПАВ, напротив, к увеличению времени релаксации, что указывает на структурирующий эффект при введении НПАВ в гелевую систему.

Электропроводимость гидрогелей определялась кондуктометрическим методом. Установлено, что при повышении содержания НПАВ и УНТ удельная электропроводимость гидрогелей возрастает в 1,7-1,9 раза. Значение порога перколяции для гелевых систем с УНТ менее 0,07 % мас., что указывает на развитую сетку углеродных нанотрубок в объеме гидрогеля. Показано, что добавка УНТ в полимерные пленки на основе редко сшитой полиакриловой кислоты приводит к существенному возрастанию поверхностной проводимости. Результаты работы указывают на то, что гидрогели с содержанием УНТ 0,2-0,4% мас., полученные в присутствии НПАВ, могут быть использованы в качестве основы для создания инновационных гибридных гидрогелевых систем доставки лекарственных средств и БАВ с контролируемым высвобождением через эпидермальный барьер.

УДК: 675.043.84 + 675.92.035.3 + 544.228

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СОПОЛИМЕРЕ ДИФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ ПРИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИИ ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА

Градов О.В.¹, Градова М.А.¹, Ольхов А.А.², Кочервинский В.В.³, Козлова Н.В.³,
Шмакова Н.А.⁴

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

³ Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва, ул. Воронцово поле, д. 10

⁴ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

E-mail: kochval@mail.ru

Нетканые волокнистые материалы на базе сегнетоэлектрических полимеров являются перспективными скаффолдами для регенеративной медицины и тканевой инженерии. Методом электроформования получены пленки волокнистого нетканого материала на основе сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом. Методом ИК-спектроскопии были обнаружены конформационные изменения в цепях сополимера при электроформовании. Контрольные пленки, полученные методом полива из ацетонового раствора сополимера, кристаллизуются в смеси α - и γ -фаз. В процессе электроформования обнаружено полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \beta$, о котором судили по изменению соотношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос поглощения при 430 и 440 см^{-1} . Также в электроформованных волокнах повышается доля длинных изомеров в конформации плоского зигзага, что подтверждается повышением интенсивности полос поглощения при 440 и 1275 см^{-1} . По изменению соотношения интенсивностей полос поглощения 2920 и 3022 см^{-1} сделан вывод, что при электроформовании происходит вытеснение дефектов на поверхность кристаллов.

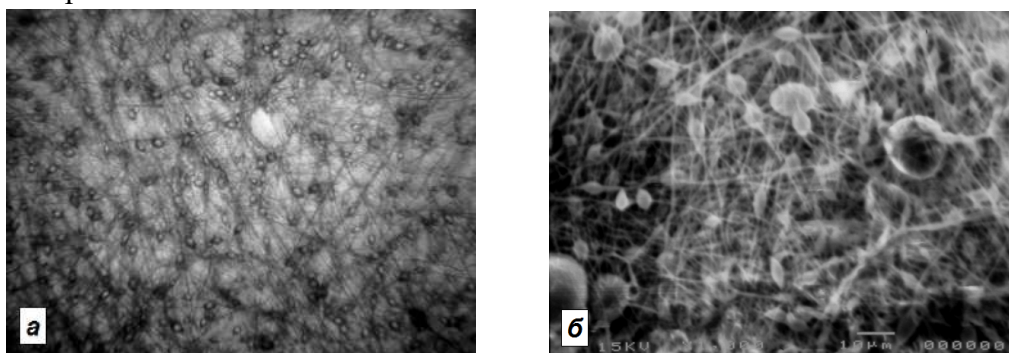


Рисунок 1. Микрофотографии пленки, полученной электроформованием (а – просвечивающая оптическая микроскопия, увеличение $\times 400$, б - сканирующая электронная микроскопия, $\times 1000$).

Благодарность

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00493).

УДК: 551.464.797.9 + 544.777 + 544.525

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТЕТРАПИРРОЛОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Градова М.А.¹, Градов О.В.¹, Бычкова А.В.², Лобанов А.В.¹

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
г. Москва, ул. Косыгина, д. 4*

² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, ул. Косыгин, д.4
E-mail: m.a.gradova@gmail.com*

Тетрапиррольные соединения являются на сегодняшний день наиболее эффективными фотосенсибилизаторами для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии новообразований [1]. Гидрофобная природа тетрапиррольного макроцикла приводит к агрегации молекул фотосенсибилизаторов в биологических средах и, как следствие, снижению их биодоступности и фотохимической активности. Полимерные носители, способные к образованию комплексов с тетрапирролами, могут использоваться для создания их биодоступных лекарственных форм, в частности, как средства адресной доставки препаратов в очаг патологии [2].

В данном докладе рассматривается влияние комплексообразования ряда порфиринов и хлоринов с биосовместимыми макромолекулярными носителями на агрегационное состояние, фотофизические свойства и фотохимическую активность тетрапирролов. Обсуждаются возможные типы межмолекулярных взаимодействий, лежащие в основе стабилизации определенных форм тетрапиррольных соединений в полимерной матрице и обеспечивающие их связывание с биомacroмолекулами. Приводятся результаты исследования полиэлектролитных комплексов и полимерных мицелл, содержащих тетрапирролы, а также полимерных микро- и наночастиц, используемых в качестве средств адресной доставки потенциальных фотосенсибилизаторов. Рассматриваются параметры комплексообразования ряда тетрапиррольных соединений с молекулами сывороточного альбумина и его влияние на флуоресцентную и фотодинамическую активность связанных тетрапирролов. На основании приведенных данных доказываем возможность управления фотофизическими свойствами и преобладающим типом фотохимической активности тетрапиррольных соединений на надмолекулярном уровне за счет изменения локальных параметров микроокружения фотосенсибилизатора в результате связывания с функциональными группами в составе полимерной цепи.

Благодарности

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00539).

Ссылки

- [1] Abrahamse, H. New photosensitizers for photodynamic therapy / H. Abrahamse, M.R. Hamblin // Biochem. J. – 2016. Vol. 473, № 4. – P. 347-364.
- [2] Li, T. Functional polymer nanocarriers for photodynamic therapy / T. Li, L. Yan // Pharmaceuticals. – 2018. Vol. 11, № 4. – P. 133.

УДК 541.64+544.723

СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ ОКИСЛЕННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Дмитрук Е.И.¹, Небытов А.Е.¹, Бычковский П.М.^{1,2}, Соломевич С.О.², Юркштович Т.Л.²,
Голуб Н.В.²

¹ Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ»,
Минск, ул. Курчатова, 1

² НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, ул. Ленинградская, 14

E-mail: egor.dmitruk.97@gmail.com

Окисленная бактериальная целлюлоза (ОБЦ) в виде нановолокнистой салфетки обладает высоким отношением поверхности к объему отдельного волокна, низкой токсичностью, контролируемой скоростью биodeградации. Эти свойства ионообменного биополисахарида определяют возможность применения его в биомедицине, клеточной инженерии, при создании пролонгированных лекарственных форм. Целью настоящей работы являлось изучение сорбции ряда аминокислот на ОБЦ в сравнении с их иммобилизацией на окисленной хлопковой целлюлозе (ОХЦ). Объектами исследования являлись ОБЦ и ОХЦ с содержанием карбоксильных групп в интервале 2,8-3,1 ммоль/г, полученные окислением 20% раствором оксида азота (IV) в хлороформе. В качестве сорбатов были использованы глицин, L-аланин, L-пролин, являющиеся структурными единицами белков. Сорбцию аминокислот образцами окисленной целлюлозы из их водных растворов с концентрацией от 0,001 до 0,10 моль·л⁻¹ проводили в статических условиях в течение 24 часов при 298 К и модуле ванны 200 мл/г. Полученные продукты взаимодействия карбоксилсодержащих целлюлоз с аминокислотами анализировали методами УФ-спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, гравиметрии, титриметрии, рентгеноструктурного анализа.

Установлено, что на обоих катионитах в области pH 3,5-4,1 аминокислоты преимущественно поглощаются по механизму необменной сорбции, при этом роль сорбционных центров при ионном обмене выполняют как карбоксильные группы катионитов, так и карбоксильные группы поглощенных цвиттерионов. На основании рассчитанных значений коэффициентов распределения установлено, что наиболее высокую селективность по отношению к указанным аминокислотам проявляет ОБЦ. Сорбционная емкость ОБЦ по отношению к аминокислотам постепенно увеличивается при переходе от глицина к α-аланину и L-пролину. Напротив, для ОХЦ получен следующий ряд селективности: глицин > L-аланин > L-пролин. Наблюдаемые закономерности сорбции объяснены на основе принципа аддитивности свободной энергии, гидрофобных взаимодействий и ассоциации аминокислот в фазе катионитов и внешнего раствора.

Результаты исследования сорбции аминокислот ОБЦ могут использоваться для разработки способа получения новых систем доставки антибиотиков цвиттерионного характера и биомакромолекул (белки, пептиды).

УДК 57.089.67

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОПОЛИМЕРНЫХ ХИТОЗАНОВЫХ ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ЖИВЫХ ЦИТООБЪЕКТОВ

Захарова В.А.¹, Василенко И.А.^{1,2}, Метелин В.Б.^{1,2}, Сажнев Н.А.¹, Кильдеева Н.Р.¹

¹ *Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина,
117997 Москва, ул. Садовническая, д.33*

² *Московский областной научно-исследовательский и клинический институт имени М. Ф. Владимирского «МОНИКИ», 129110 Москва, ул. Щепкина, д.61/2
E-mail: vasilinaqss@gmail.com*

В последние годы оптические методы исследования широко используются в фармакологии, медицине и биотехнологии для характеристики новых материалов и объектов. Модуляционная сверхразрешающая интерферометрия стала наиболее распространенным и успешно используемым инструментом для исследования свойств поверхности в тканевой инженерии для восстановления поврежденных тканей живого организма. Направленный рост и контролируемое развитие мезенхимальных стволовых клеток осуществляются с использованием матриц и каркасов, способных поддерживать пролиферацию клеток.

Целью данной работы является изучение особенностей структуры и пролиферативных свойств биоразлагаемых полимерных матриц и волокнистых материалов, с противовоспалительной активностью, созданных на основе сшитого дженипином хитозана в сочетании с полипептидами, секретируемыми мезенхимальными стволовыми клетками. Определены оптимальные условия и методы получения биополимерных матриц на основе пленок аминополисахарида хитозана, сшитого в процессе их получения и волокнистых материалов. В настоящей работе проведена неинвазивная оценка структурных особенностей полученных объектов (топография поверхности, характер микрорельефа, неоднородность структуры полимера) и биологических свойств (биосовместимость, адгезивность, иммуногенность, тромбогенность и т.д.) методом интерференционной микроскопии с использованием технологии QPI. Изучено влияние полученных биополимерных композитов на жизнеспособность, морфологию и функциональное состояние клеточного материала (тромбоциты, нейтрофилы, лимфоциты, МСК). Оценены морфоденситометрические показатели интактных живых клеток до и после контакта с биополимерными композитами.

Благодарность

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

УДК 541.68

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗВОРАЧИВАНИЯ АМФИФИЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЩЕТКИ

Иванова А.С., Полоцкий А.А.

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

Современные способы синтеза позволяют создавать полимеры сложной архитектуры, в частности, гребнеобразные сополимеры – полимерные цепи с регулярно привитыми боковыми цепями. Среди них особый интерес представляют амфифильные гребнеобразные сополимеры. Способность к самоорганизации в растворителях различной полярности, а также возможность контролируемо в широких пределах варьировать структурные параметры, делает их перспективными материалами для практического применения в различных областях.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению разворачивания одиночной макромолекулы амфифильного гребнеобразного сополимера с сольвофильной основной цепью и сольвофобными боковыми цепями с помощью численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира. Было исследовано растяжение макромолекулы с фиксированной длиной основной цепи при варьировании длины боковых цепей от 5 до 20 мономерных звеньев, плотности прививки боковых цепей от 2 до 10 и качества растворителя для боковых цепей (параметр Флори взаимодействия полимер – растворитель χ варьировали от 1 до 2 для боковых цепей). В условиях плохого растворителя для боковых цепей такая макромолекула в невозмущенном состоянии формирует унимолекулярную мицеллу с ядром из сольвофобных боковых цепей и “короной” из участков растворимой основной цепи.

Получены равновесные кривые растяжения гребнеобразной макромолекулы в деформационном ансамбле при варьировании архитектурных параметров и качества растворителя для боковых цепей. Было показано, что в условиях сильного осадителя и плотной прививки боковых цепей разворачивание амфифильной гребнеобразной макромолекулы сначала сопровождается микрофазовым разделением на «голову» и «хвост», а затем формированием на «хвосте» небольших глобулярных кластеров из нескольких боковых цепей. Формирование каждого нового кластера сопровождается падением возвращающей силы, поэтому кривая деформации в этих условиях имеет пилообразную форму. Были получены зависимости общего количества кластеров, числа звеньев боковых цепей в большой мицелле (“голове”) и среднего числа боковых цепей в небольших кластерах от степени растяжения макромолекулы.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Договора № 14.W03.31.0022.

УДК 577.114

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ХИТИНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Истомина А.П.^{1,3}, Богданова О.И.^{1,2}, Стрельцов Д.Р.^{1,2}, Крашенников С.В.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, 1

² ИСПМ им. Н.С. Ениколопова, Москва, Профсоюзная ул., 70

³ РТУ МИРЭА, Москва, пр-т Вернадского, 78

E-mail: lina.aspirant@yandex.ru

Хитин и целлюлоза являются самыми распространенными биополимерами, свойства которых делают их перспективными в качестве наполнителей. В данной работе был проведен сравнительный анализ наполнителей на основе хитина, наночастицы которого были получены ТЕМПО-окислением и эксфолиацией в водных растворах акриловой или аскорбиновой кислот, и целлюлозы, полученной ТЕМПО-окислением. Источниками хитина служили гладиусы Командорского кальмара (β -хитин) и панцирь Камчатского краба (α -хитин), целлюлозы – клеточная стенка водоросли Валония.

Для изучения механических свойств и влияния наполнителя методом полимеризационного наполнения синтезировали 5 серий композиционных материалов: ПАК- β -хитин-АскК-Х% – композит с нанопибриллами β -хитина в качестве наполнителя, эксфолиацию которых проводили в водном растворе аскорбиновой кислоты; ПАК- β -хитин-АкрК-Х% – с нанопибриллами β -хитина, эксфолиированных в водном растворе акриловой кислоты; ПАК- α -хитин-Х%, ПАК- β -хитин-ТЕМПО-Х% и ПАК-целл-Х% – с нанокристаллами α -хитина, нанопибриллами β -хитина и целлюлозы, соответственно, выделенными методом ТЕМПО-окисления. Пленки композиционного материала получали методом полива, после высыхания их выдерживали при 140 °С в вакуумном шкафу в течение 4 часов. Данная высокотемпературная обработка приводит к химической сшивке наполнителя и полиакриловой кислоты.

Механические свойства композиционных материалов в сухом виде были изучены методом динамического механического анализа и на универсальной разрывной машине при контролируемой влажности среды.

Исходя из полученных зависимостей механических свойств композитов от концентрации наполнителя и его разновидности, можно сделать вывод о том, что в исследуемом ряду наполнителей β -хитин, полученный эксфолиацией в растворах кислот, обладает наибольшим усиливающим действием на полимерную матрицу, а α -хитин – наименьшим.

Благодарность

Благодарность гранту МК-3627.2019.3.

УДК 541.64:536.7

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА CONETWORKS НА ОСНОВЕ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Акамова Е.В.

Иркутский государственный университет. 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru

В основе реакционного смешения высокомолекулярных соединений лежит ковалентное связывание макромолекул, принадлежащих разным, порой совершенно несовместимым, полимерам. Одним из вариантов подобного смешения является образование парных полимеров, осуществляемое ковалентным связыванием разнородных макромолекул в результате реакций принадлежащих им «якорных» функциональных групп, распределенных в цепях случайным образом. Вследствие термодинамически невыгодных взаимодействий между различными по химической природе сегментами перекрывание макромолекулярных клубков, следовательно, и взаимодействие между функциональными группами происходит в очень небольшом объеме, занимаемом клубком. Пространственное строение получаемого подобным способом парного полимера можно представить, как и для диблок-сополимера, в виде сегрегированной конформации, в которой разные по химической природе, но связанные ковалентными связями в месте взаимопроникновения, макромолекулярные клубки занимают отдельные области в пространстве. Таким образом, в структуре парных полимеров, как и в случае блок-сополимеров, можно сочетать цепочечные фрагменты со свойствами, присущими исходным полимерным прекурсорам, а, следовательно, и ожидать проявления свойств, характерных для блочных сополимеров. К числу гелевых материалов, сочетающих одновременно свойства совершенно разных по природе полимеров, относятся гидрогели на основе сетчатых полимеров амфифильной и полиэлектролитной природы, среди которых особое место занимают макромолекулярные образования, получившие название “amphiphilic conetworks” (амфифильные блок-сополимерные сетки). Фактически они представляют собой сетчатые блок-сополимеры, которые в зависимости от природы составляющих их цепочечных фрагментов обладают различными типами чувствительности к изменению параметров внешней среды, в том числе и pH- и термочувствительностью. К типу “conetworks” можно отнести и сетчатые структуры, представляющие собой парные полимеры, получаемые посредством реакционного смешения высокомолекулярных соединений различной природы, включая и полимеры природного происхождения. В качестве «якорных» групп, обеспечивающих ковалентное связывание разнородных макромолекул, могут служить с одной стороны N-H незамещенные тетразольные циклы или карбоксильные группы, а с другой, оксирановые гетероциклы. Получаемая в результате макромолекулярных реакций трехмерная сетка может объединять цепочечные фрагменты с диаметрально противоположными свойствами: ионизирующийся и неионные, гидрофильные и гидрофобные, гибкоцепные и жесткоцепные блоки. Подобные сочетания структурных фрагментов являются основой концепции создания «умных» полимерных материалов.

УДК 539.1.06; 539.3; 539.5; 544.162

ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТЕЗОВ МАГИСТРАЛЬНЫХ АОРТ

Крашенинников С.В.¹, Городков А.Ю.², Шепелев А.Д.¹, Жоржолиани Ш.Т.²,
Мамагулашвили В.Г.¹, Савинов Д.В.¹, Тенчуриш Т.Х.¹, Чвалун С.Н.¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Курчатова, д. 1

² ФГБУ «НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева», Москва, Рублевское ш., д. 135

E-mail: derevatograf@yandex.ru

Нестационарный режим течения крови требует, чтобы для поддержания необходимой геометрической конфигурации проточного канала, его границы были достаточно подвижны, что возможно только при условии радиальной упругости стенок. В этих условиях поток сохраняет свою структуру без образования застойных и отрывных зон. В ранее проведенных нами исследованиях было показано, что прототипы протезов аорты, полученные методом электроформования из смеси сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом наиболее близки по биомеханическому поведению к нативной аорте. Однако была обнаружена проблема, заключающаяся в низкой механической стабильности этих матриц в условиях живого организма. Исследования, результаты которых приводятся в этой работе, были направлены на устранение этого недостатка.

Недостаточная биомеханическая устойчивость могла быть улучшена путем радиационной сшивки. Были проведены работы по исследованию влияния величины поглощенной дозы на механические свойства и механическую стабильность протезов аорты, полученных методом электроформования, как в условиях стендовых испытаний, так и при имплантации в живой организм (свинья - половозрелая самка породы «Ландрас» весом 45 ± 5 кг).

Было показано, что при поглощенной дозе 0,3 МГр протезы приобретают оптимальные свойства, приближенные к свойствам нативной аорты. Проведенная имплантация в инфраренальный сегмент брюшной аорты свиньи показала, что, вокруг протеза формируется соединительная капсула с признаками более высокой тканевой организации. В ходе хронического эксперимента было показано, что радиационномодифицированные образцы сохраняют свою первоначальную форму, то есть являются механически стабильными.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-15-00109. Стендовые испытания выполнены на оборудовании Ресурсных центров Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий

УДК 541.64:544.777

СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Слепцова О.В., Кущев П.О., Кузнецов В.А., Мешков М.А.

*Воронежский государственный университет,
394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1
E-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com*

Металлсодержащие полимерные материалы вызывают большой интерес в различных областях науки. Для использования в медико-биологических целях интересно сочетание бактерицидной, антивирусной и антигрибковой активности наносеребра, а также биосовместимости и стимулчувствительности поли-N-винилкапролактама.

На основе водной коллоидной дисперсии сетчатого поли-N-винилкапролактама, стабилизированной полимерным поверхностно-активным гидрофобно-модифицированным полиакриламидом [1], осуществлен синтез серебросодержащего нанокompозита в виде агрегативно устойчивой водной дисперсии с полимер-металлическими частицами сферической формы нанометрового размера. Осаждение нанодисперсного серебра в полимерную матрицу осуществляли путем химического восстановления ионов серебра восстановителями различной природы. Образование нанодисперсного серебра, стабилизированного полимерным носителем, подтверждено наличием на оптических спектрах полосы плазмонного поглощения в районе длин волн порядка 400 нм.

В процессе синтеза серебросодержащего нанокompозита методами динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и доплеровского микроэлектрофореза установлено взаимодействие ионов серебра с полимерной матрицей, приводящее к уменьшению размера полимерных частиц при сохранении их формы. Выяснено, что природа восстановителя на изменение размера полимерных частиц в процессе синтеза нанокompозита существенного влияния не имеет, определяющее влияние оказывают ионы серебра.

Измерения электрокинетического потенциала нанокompозитов, полученных с помощью восстановителей различной природы (глюкозы, тартрата К, Na, борогидрида Na, гидразина), показали, что в процессе синтеза положительно заряженные ионы серебра могут адсорбироваться на поверхности полимерных частиц в сверхэквивалентном количестве, вызывая перезарядку дисперсии, но не восстанавливаются полностью слабыми восстановителями, такими как глюкоза и тартрат калия, натрия.

Серебросодержащий нанокompозит на основе сетчатого поли-N-винилкапролактама слабо реагирует на изменения температуры, не проявляя характерной для данного полимера термочувствительности, а это означает, что нанодисперсный металл существенно изменяет физико-химические свойства полимерной матрицы.

Ссылки

[1] Кущев П.О. Свойства водных дисперсий сетчатых полимеров на основе N-винилкапролактама / П. О. Кущев, В. А. Кузнецов, Г. В. Шаталов и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, Вып. 1. – С. 60-66.

УДК 541.64+541.183

ДИФфуЗИЯ ЧАСТИЦ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРА ИЗ КРИОГЕЛЕЙ ПВС, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ

Курская Е.А., Кононова Е.Г., Подорожко Е.А., Аскадский А.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,

Москва, ул. Вавилова, 28.

Email: kurskaya_e@mail.ru

Биосовместимые и нетоксичные макропористые криогели поливинилового спирта (ПВС) часто используются в качестве носителей для доставки лекарств, покрытий на раны. Для этого нужна устойчивость и высокая набухающая способность криогелей в водной среде, низкая адсорбция лекарственных препаратов в макропорах, а также регулируемый уровень диффузии в водную среду. Эти качества во многом зависят от условий формирования криогелей. Мы провели изучение влияния термической предыстории исходных растворов ПВС (8%) на формирование сетки криогелей, наполненных частицами наноразмерного серебра, с целью определения наиболее благоприятных условий для диффузии бактерицидных наночастиц. Частицы наноразмерного серебра были стабилизированы макромолекулами амфифильного сополимера этилена и малеиновой кислоты (AgЭМК). Золь серебра смешивали с растворами ПВС, прогретыми при одной из температур 25, 55 или 85°C. Криоструктурирование растворов проводили при температуре $-13 \pm 2^\circ\text{C}$. В работе был применен процесс циклического замораживания-оттаивания системы (1, 2 и 3 цикла). Было установлено, что в течение 5 дней наблюдался максимальный выход (до 65%) частиц AgЭМК в воду из криогеля, полученного при однократном замораживании-оттаивании растворов ПВС, предварительно прогретых при 85°C. При этом уровень диффузии частиц серебра из криогелей, полученных из растворов, термостатированных при 55 и 25°C, не превышал 40%. Для всех изучаемых систем после проведения 2 циклов криогенного воздействия уровень диффузии наночастиц снижался до 16-20 %, а после трехкратного цикла - диффузия прекращалась. Это могло быть связано с изменением перколяционных свойств наполненных гелей в результате адсорбции наночастиц в макропорах при различной методике получения криогелей. При спектроскопическом исследовании методом НРВО было показано, что для однократно замороженных образцов криогелей (85°C), характеризующихся максимальной диффузией наночастиц серебра, в спектрах выделена более узкая полоса ОН-валентных колебаний (3350 см^{-1}) и высокое значение отношения полос СО-валентных колебаний 1144 и 1090 см^{-1} по сравнению с неоднократно замороженными криогелями с низкой диффузией AgЭМК. Эти данные могут характеризовать высокий уровень упорядоченности в надмолекулярной структуре сетки геля ПВС (85°C). Также было отмечено, что цикличность замораживания криогелей сопровождается усилением водородных связей и снижением содержания воды в спектре (1658 см^{-1}), что может указывать на важную роль воды в организации структуры сетки криогелей ПВС.

УДК 541.64:544.726

ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С 1-ВИНИЛИМИДАЗОМ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИАКРИЛАМИДОМ

Кушев П.О.¹, Кузнецов В.А.¹, Благодатских И.В.²

¹ Воронежский государственный университет, Воронеж, Университетская пл. 1

² ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: peter.kushev@gmail.com

Водные дисперсии редко сшитого поли-N-винилкапролактама представляют интерес для медицины, химии, биотехнологии, так как он отличается низкой цитотоксичностью, биосовместимостью, высокой комплексообразующей способностью и термочувствительностью. Одним из способов получения таких полимерных дисперсий является гетерофазная полимеризация. Известно, что на полярную поверхность капле раствора N-винилкапролактама ПАВ адсорбируются плохо, поэтому был выбран полиакриламид, модифицированный моностеаратом сорбитана (ГМПААм), содержащий функциональные группы, способные образовывать комплексы с функциональными группами мономера и инициатора, для увеличения концентрации ПАВ в адсорбционном слое частиц, чтобы обеспечивать агрегативную устойчивость полимерной дисперсии.

Провести сополимеризацию N-винилкапролактама (ВК) и N,N-метилтен-бис-акриламида оказалось возможно только при очень низком содержании мономера в исходной эмульсии около 1 масс. % [1]. Дисперсии с более высоким содержанием полимера (до 10 масс. %) были получены при сополимеризации ВК с 1-винилимидазолом (ВИ), содержащим функциональные группы способные образовывать комплексы с амидными группами стабилизатора. Полученные сополимерные дисперсии ВК-ВИ должны обладать высокой сорбционной емкостью, благодаря наличию в структуре ВИ высокоосновного гетероатома азота и электрононасыщенного ароматического кольца. Найдено, что дисперсии ВК-ВИ, стабилизированные ГМПААм сохраняют устойчивость в широком диапазоне значений pH и температур, значение ζ -потенциала лежит от -8 до -5.5 мВ. Исследование влияния концентрации солей на сополимерные дисперсии показало, что устойчивость полимерных дисперсий зависит от содержания ВИ в исходной эмульсии. Анализ дисперсности полученных суспензий показал, что диаметр частиц с увеличением концентрации смеси мономеров в исходной эмульсии уменьшается, но распределение частиц по размерам остается узким.

Ссылки

[1] Kuznetsov V. A., Kushchev P. O., Blagodatskikh I. V., Ostankova I. V., Vyshivannaya O. V., Sleptsova O. V. Aqueous dispersions of cross-linked poly-N-vinylcaprolactam stabilized with hydrophobically modified polyacrylamide: synthesis, colloidal stability, and thermosensitive properties // Colloid and Polymer Science. – 2016. – Vol. 294. – № 5. – P. 889-899. DOI 10.1007/s00396-016-3843-5

УДК 541.64:539.199:532.72

КОМПЛЕКСЫ ОЛИГОЭТИЛЕНИМИНОВ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Лезов А.А.¹, Фетина В.И.¹, Фетин П.А.², Мечтаева Е.В.², Билибин А.Ю.², Цветков Н.В.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9

² Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Кафедра химии высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9

E-mail: a.a.lezov@spbu.ru

Были проведены исследования гомологической серии полиакриловой кислоты и полиакрилата натрия (ПА-На) в водно-солевом растворе, а также в фосфатном буфере при температуре 37 С, что моделирует физиологические условия. Исследования проводили при вариации рН среды. Вначале были исследованы конформационные характеристики макромолекул полиэлектролитов в разбавленных растворах NaCl и фосфатном буфере и проанализирована роль эффектов исключенного объема в их формировании.

Детально исследованы процессы комплексообразования полиакрилатов с олигоэтилениминами различной длины, при вариации соотношения компонент и рН среды. Показано, что в кислых рН аминогруппы олигоэтилениминов протонируются, что способствует формированию их комплексов с ПА-На. Исследования комплексообразования с образцами ПА-На различной молярной массы показали, что в растворах всегда присутствуют как индивидуальные макромолекулы, так и их комплексы с диэтилентриамином. При этом, переход к кислым средам во всех случаях способствует комплексообразованию.

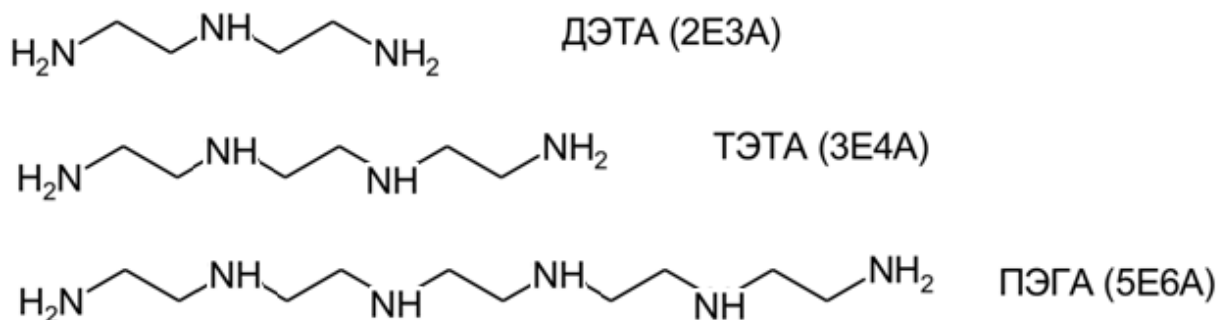


Рисунок 1. Химическая структура олигоэтилениминов использованных для формирования комплексов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ проект 19-03-00512)

УДК

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИОНОВ И ОЛИГОВАЛЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Мечтаева Е.В.¹, Гаврилова Д.А.¹, Зорин И.М.¹, Билибин А.Ю.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург,

Университетская наб. 7/9

E-mail: mechtaeva.lisa@gmail.com

Полиэлектrolитные комплексы используются в качестве флокулянтов, антибактериальных покрытий и носителей в системах для направленно доставки лекарств. Комплексы полимеров с ПАВ, противоположно заряженными полиэлектролитами и неорганическими ионами широко изучены, в отличие от комплексов с низкомолекулярными органическими противоионами.

В данной работе изучается взаимодействие полиакриловой кислоты (ПАК) с низкомолекулярными олигoвалентными катионами. Выбранный полимер не только достаточно простое модельное вещество, но также не токсично, маскирует горечь лекарственных препаратов и может быть использовано в системах направленной доставки лекарств. В качестве противоионов было использовано 2 типа олигoвалентных аминов: 1) олигоэтиленамины с различным количеством аминогрупп, а также их аналоги, такие как спермин и спермидин; 2) би- и тетрафункциональные амфифильные соединения на основе природных аминокислот. Условия формирования нерастворимых в воде комплексов изучались с помощью турбидиметрического и потенциометрического титрования. Полученные комплексы были охарактеризованы такими методами, как ДРС, ЯМР, СЭМ, АСМ.

Ионные комплексы полиэлектролитов с первым типом противоионов демонстрировали реэнтрантное поведение. Комплексы, чувствительные к различным значениям pH, были получены путём изменения количества NH-групп в сшивателе. Изучение взаимодействия полианиона с производными аминокислот, показало, что большое влияние на формирование комплекса оказывает гидрофобность сшивателя. В обоих случаях комплексы были получены в форме плёнок или частиц в зависимости от концентрации и соотношения реагентов.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (18-03-00629) и ресурсных центров СПбГУ: Магнитно-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества, МРЦ по направлению «Нанотехнологии».

УДК 677.21.08

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОХИТОЗАНА *BOMBYX mori*Милушева Р.Ю.¹, Рашидова С.Ш.²^{1,2} *Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, 100128, Кадыри, 7 б**E-mail: rumilusheva@gmail.com*

Получение экспериментальных данных о взаимосвязи биологически активных свойств нанополимерных систем от условий синтеза и модификации, а также механизме действия веществ, полученных на основе природных полисахаридов и их наноструктурированных форм на различные системы живых систем является весьма актуальным и востребованным. Это требует проведения комплексных исследований от синтеза полимерных материалов на основе полисахаридов – хитина, хитозана до изучения физико-химических, морфологических, структурных и биологически активных свойств в зависимости от молекулярных характеристик компонентов, их соотношения и условий получения. Формирование наночастиц на основе хитозана может служить одним из способов его модификации.

Для получения наночастиц хитозана (НХЗ) использован метод дробного осаждения в присутствии и отсутствии модификатора поверхности, метод коацервации при варьировании количественных соотношений осадитель - Na_2SO_4 и раствор ХЗ при концентрации - 2 мг/мл и метод ионотропного гелеобразования. Экспериментальным путем были подобраны оптимальные концентрации раствора хитозана, соотношения осадитель - раствор хитозана, рН, соотношение раствор ХЗ - стабилизатор. При ионотропном гелеобразовании НХЗ получены с использованием ионного сшивающего агента- триполифосфата натрия (ТПФ). Концентрация раствора ХЗ варьировалась от 5 до 10 мг/мл, концентрация раствора $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ сохранялась неизменной при соотношении объемов хитозан- NaTPF = 1:1. Проведены оптические и АСМ - исследования образцов НХЗ. Выявлено, что получены наночастицы ХЗ с размерами 50 - 200 нм упорядоченной структуры высокой интенсивности.

Полученные образцы НХЗ в различной концентрации испытаны на биологическую активность к различным микроорганизмам *in vitro*. При проведении испытаний на антибактериальную активность НХЗ выявлено, что препарат НХЗ оказал выраженное воздействие почти на все группы микроорганизмов: *St.saprofiticus*, *Str.pyogens*, *Ent.faecalis*, *Esch. Coli* ЛП, *Esch. Coli* ЛН, *Prot.vulgaris*, *Klebsiella*, *Actinomicet*, независимо от концентрации.

Изучено влияние нанополимерных систем нанохитозана в различных концентрациях - (0,5%; 1,0%; 2,0%), на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы. Выявлено, при концентрации нанохитозана - 2 %, энергия прорастания пшеницы на 18,5 %, а всхожесть на 7 % выше контроля.

Результаты проведенных исследований позволяют считать, что НХЗ является перспективным для создания на его основе специфических препаратов для широкого использования в медицинской практике и сельском хозяйстве.

УДК 661.728

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Момзякова К.С., Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р., Яковлев И.Д.

ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, ул. Карла Маркса, 68.

E-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru

Проведены структурные исследования порошковой целлюлозы из различных травянистых растений, полученной в результате совместного воздействия давления и сдвига на исходное сырьё различной природы (хлопковое волокно, солома овса, солома люцерны) с использованием оригинальной экструзионной технологии [1].

Как известно[2], в структуре целлюлозы I возможна реализация нескольких типов водородных связей (внутримолекулярные $\text{O}_2\text{H}\dots\text{O}_6$, $\text{O}_3\text{H}\dots\text{O}_5$ и межмолекулярные $\text{O}_6\text{H}\dots\text{O}_3$, которым соответствуют полосы поглощения при ~ 3430 , 3350 , 3275 см^{-1} , соответственно. Было получено, что у целлюлоз, выделенных из соломы люцерны и овса, максимум данной полосы поглощения находится в области более высоких значений ($3417\text{--}3419\text{ см}^{-1}$), тогда как для порошковой целлюлозы из хлопка - 3346 см^{-1} , что указывает на присутствие в структуре порошковой хлопковой целлюлозы более сильных внутримолекулярных водородных связей и может быть объяснено различной природой исходного сырья, а также некоторыми различиями в условиях выделения целлюлоз из травянистых растений (солома овса и люцерны) и хлопковой целлюлозы.

Сравнивая структуру целлюлоз, полученных из травянистых растений (люцерна, овес) следует сказать, что структуры исследуемых образцов незначительно отличаются по расположению максимумов полос поглощения (на $1\text{--}3\text{ см}^{-1}$), за исключением отличающихся значений полос поглощения в области 2918 см^{-1} и области 1427 см^{-1} для целлюлозы из овса, что указывает на изменение конформационных состояний группы CH_2OH .

Таким образом, при выделении целлюлоз из различных травянистых растений (овес и люцерна) одним и тем же (механохимическим) методом, структура у всех выделенных целлюлоз практически сходна между собой, но отличается от структуры целлюлозы из хлопка.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-18077)

Ссылки

- [1] Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т. Исследование дисперсного состава порошков целлюлозы, полученных с использованием экструзионных технологий// Вестник Казанского технологического университета - 2019. - №6. - С.75-78.
- [2] Н. В. Иванова, Е. А.Короленко, Е. В. Королик, Р. Г. Жбанков. Исследование свойств азотнокислых эфиров целлюлозы на основе пеньковой целлюлозы// Журнал прикладной спектроскопии, - 1989. - №2. - С. 301-306.

УДК 547.9

BASIC CONCEPTS OF LIGNIN AND ITS APPLICATION IN INDUSTRIES

Chopabayeva N.N., Mukasheva A.G.*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, 71/23 Al-Farabi Avenue**E-mail: la.mamil@mail.ru*

The problem of using technical lignins remains relevant. Over 50 millions tons of industrial lignins are formed as waste per year. Heterogeneity of composition, irregularity of structure, low reactivity and insolubility in traditional solvents are the main reasons preventing the development of economically feasible and environmentally safe technology for processing and application of lignins.

Lignin is a highly abundant bio-polymeric material that constitutes cellulose one of major component in cell wall of woody and herbaceous plants. Its content in plant materials can reach 30% by weight. Alternatively, large quantity of lignin is yearly available from numerous hydrolysis, pulping and paper industries; this is the key point that justifies its large use for industrial applications. Lignin could be one of the most essential and sustainable bio-resources as raw material for the development of environmentally friendly polymer composites. Owing to its huge chemical structure, lignin can provide additional functionality such as filler, reinforcing agent, stabilizer, sorbent, etc [1].

Nowadays the growing interest about a green and sustainable development has contributed to recall attention to biomass and specifically to lignocellulosic feedstock as a promising, eco-friendly and vast resource as chemical component. In this context, lignin represents cost-effective, renewable raw material that is available in sufficient quantity and is not in direct competition with food production. It has been reported, that worldwide less than 2% from millions tons of annually generated lignins are actually recovered for utilization into high added value specialty products [2] and the rest is considered as waste and primarily burned for recovering energy [3]. Therefore, the comprehensive utilization of lignin remains a big challenge. The directions of utilization of lignins in the initial and modified forms are based mainly on their sorption, dispersing, adhesive and surface-active properties.

Currently, new environmentally safe methods of oxidative delignification of plant raw materials and modification of technical and slightly decomposed lignins for improving their properties are being developed. They are based on the using "green" modifying and delignifying agents such as epoxides, amines, organic acids and cross-linking agents, oxygen, hydrogen peroxide and ozone instead of highly toxic chlorine-containing compounds.

References

- [1] Jin Huang, Shiyu Fu, Lin Gan. (2019) *Lignin Chemistry and Applications*. Series on Natural Polymer Based Novel Materials / Edited by Lina Zhang. Chemical Industry Press. Elsevier Inc. – 255 p.
- [2] Dos Santos D.A.S., Rudnitskaya A., Evtuguin D.V. (2012) Modified Kraft Lignin for Bioremediation Applications. *Journal of Environmental Science and Health*, 47(A), 298-307.
- [3] Rabinovich, M.L. (2014) Lignin By-Products of Soviet Hydrolysis Industry: Resources, Characteristics, and Utilization as a Fuel. *Cellulose Chemistry and Technology*, 48, 613-631.

УДК

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) НА АЗОТ И СЕРОСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИАМФОЛИТ

Хушвактов С. Ю.¹, Жураев М. М.^{1,2}, Кутлимуратов Н.М.²,
Бекчанов Д. Ж.^{2,1}, Мухамедиев М. Г.^{1,2}.

1. Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

2. Чирчикский государственный педагогический институт

E-mail: bekchanov100987@mail.ru

В последние годы наиболее рентабельным и экономически выгодным методом очистки сточных вод от токсичных ионов является метод ионного обмена, который наиболее часто используется для их удаления [1, 2]. В качестве ионообменных материалов используются различные искусственные и нерастворимые сорбенты. Ионообменные материалы с комплексообразующими свойствами, относящиеся к классу полиамфолитов, широко используются для концентрирования технологических растворов цветных металлов. Эти материалы способны высокоэффективно отделять токсичные вещества даже из воздуха и водных сред при очень их низких концентрациях [3]. В этой работе для извлечения ионов цветных металлов из искусственных растворов был использован серо- и азотсодержащий полиамфолит [4] на основе ПВХ. Изучено влияние различных факторов на процессы сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на полиамфолит. Известно, что гетерогенные химические процессы присоединения и замещения, протекающие с участием постоянного числа функциональных групп, при их рассмотрении, на базе закона действующих масс, характеризуются уравнениями, имеющими «ленгмюровские» свойства.

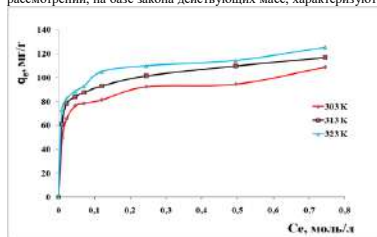


Рис 1. Изотерма сорбции ионов меди (II) из искусственных растворов при различных температурах (время - 12 ч.)

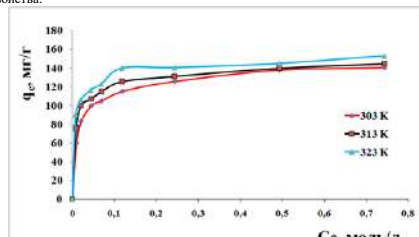


Рис 2. Изотерма сорбции ионов никеля (II) из искусственных растворов при различных температурах (время - 12 ч.)

Из рис. 1 и 2 видно, что при увеличении температуры количество поглощенных ионов меди (II) и никеля (II) возрастает. Возрастание адсорбции с увеличением температуры в основном наблюдается для хемосорбционных процессов. Следовательно, сорбция изучаемых ионов металлов протекает за счёт обмена между ионами натрия на катионите и ионами щелочноземельных элементов находящихся в растворе. Для описания изотерм сорбции применено уравнение Ленгмюра в следующем виде:

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

Где: К - константа равновесия адсорбции, а $q_{\max}$ - максимальная величина адсорбции для данной температуры. Обычно для нахождения величин К и $q_{\max}$ уравнение Ленгмюра приводят к следующему виду:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{B}{q_{\max} \cdot C}$$

Где: $B = 1/C_e$.

Строят график зависимости $1/q_{\max}$ от $1/C_e$. Тангенс угла наклона данной прямой даёт значение $B/q_{\max}$, а отрезок отсекаемый от оси ординат величину $1/q_{\max}$.

Термодинамические функции были определены из зависимости констант равновесия от температуры: $\Delta G = -RT \ln K$. Исходя из того, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ находили значения ΔH и ΔS . Для этого строили график

зависимости $\ln K$ от $1/T$. Из тангенса угла наклона этой прямой рассчитывали ΔH , а ΔS рассчитывали из уравнения: $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$.

Используя вышеприведенные уравнения, рассчитаны значения термодинамических параметров процесса, которые приведены в таблице.

Таблица

Константа равновесия и изменения значения термодинамических функций процесса сорбции ионов Cu (II) и Ni (II) на полиамфолит

Ионов металлы	T, K	$q_{\max}$, ммоль/г	K, л/моль	$-\Delta G$, Дж/моль	$-\Delta H$, Дж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·K
Cu	303	1,70	22,40	7831	1154	22,04
	313	1,82	22,43	8094		22,17
	323	1,96	25,60	8710		23,39
Ni	303	2,38	20,28	7582	1085	21,44
	313	2,45	22,65	8120		22,47
	323	2,59	24,19	8556		23,1

Отрицательные значения изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии системы показывает, что поглощение ионов меди (II) и никеля (II) на полиамфолит протекает самопроизвольно. Увеличение $1/q_{\max}$ и констант равновесия сорбции с возрастанием температуры показывает, что поглощение ионов металла на полиамфолит протекает за счёт химической сорбции. Положительное значение изменения энтальпии показывает, что процесс хемосорбции протекает за счёт ионного обмена между ионами натрия в полиамфолите и ионами меди (II) и никеля (II) в растворе.

Из полученных данных видно, что с помощью азот- и серосодержащих полиамфолитов можно селективно извлекать ионы цветных металлов из технологических растворов металлургических комбинатов, а также улучшить экономическую эффективность и решить экологические проблемы связанные с загрязнением окружающей среды.

Ссылки

- [1] Gadd G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal of Chemical Technology, 2009. №. 84. pp. 13–28.
- [2] Thompson H.S. «On the Absorbent Power of Soils». The Journal of the Royal Agricultural Society of England, 2011. pp. 68-75.
- [3] Лейкин Ю.А., Мясоедов Б.Ф., Лосев В.В., Кириллов Е.А. Модифицированные сорбенты для селективного извлечения аммиака и его производных. // Хим. Физика. 2007. Т. 26. № 10. С. 18–33
- [4] D.J. Bekchanov, M.G. Mukhamediev, N.J. Sagdiev. Study sorption of heavy metals nitrogen – and-phosphorus containing polyampholytes» American Journal of Polymer Scieans” America 2016 year, № 6. (2). pp 46-49

УДК 541.64

МОДИФИКАЦИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3$ И $\text{NaNO}_2/\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$

Небытов А.Е.¹, Бычковский П.М.^{1,2}, Дмитрук Е.И.¹, Голуб Н.В.^{1,2}, Юркштович Т.Л.^{1,2},
Соломевич С.О.^{1,2}

¹ Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ»,
Минск, ул. Курчатова, 1

² НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, ул.
Ленинградская, 14

E-mail: alexnebytov@gmail.com

Бактериальная целлюлоза (БЦ), также известная как микробная целлюлоза, представляет собой биоразлагаемый природный полисахарид, который синтезируется бактериями. Диаметр волокон БЦ составляет 20–100 нм. БЦ обладает высокой влагоудерживающей способностью благодаря высокой гидрофильности и высокому соотношению площади поверхности к массе. Она также обладает большой механической прочностью, высокой степенью кристалличности и относительно недорога в производстве. Бактериальная целлюлоза, в отличие от окисленной бактериальной целлюлозы (ОБЦ), не способна биodeградировать, поэтому целью исследования являлось изучение закономерностей реакции окисления бактериальной целлюлозы в двух системах: 1) нитрит натрия/азотная кислота и 2) нитрит натрия/азотная и фосфорная кислоты. Объектом исследования являлась бактериальная целлюлоза, синтезированная с помощью бактерий *Acetobacter Xylinum*. В ходе реакции нитрита натрия с кислотами образуется оксид азота (IV), который приводит к селективному окислению первичной гидроксильной группы глюкопиранозного кольца.

В окислительной системе нитрит натрия/азотная кислота при температуре 293 К получены гель-пленки окисленной бактериальной целлюлозы (ОБЦ) с содержанием карбоксильных групп от 2,1 до 18,8%. Содержание карбоксильных групп определялось кальций-ацетатным методом. Также исследовалось окисление бактериальной целлюлозы в системе нитрит натрия/азотная и фосфорная кислота при 293 К. Максимальное содержание карбоксильных групп достигалось при проведении реакции в течение трех суток и составляло 14,2%. В ИК-спектрах полученных образцов ОБЦ наблюдается появление валентных колебаний при 1715 см^{-1} , которая доказывает образование карбоксильных групп. Также в отличие от исходного ИК-спектра БЦ появляется размытая полоса при 2700–2400 см^{-1} , которая связана с валентными колебаниями ОН-групп, ассоциированных сильными водородными связями.

Изучена способность к биodeградации окисленной бактериальной целлюлозы в фосфатно-буферном растворе и показано, что образцы с содержанием карбоксильных групп 12,5% полностью деградируют в течение 14 суток. Полученные образцы окисленной бактериальной целлюлозы могут быть использованы в качестве биополимеров-носителей биологически-активных веществ.

УДК 54.03+502/504

НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ПОЛИКОМПЛЕКСЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНО-ПОЧВЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Новоскольцева О.А., Локова А.Ю., Панова И.Г., Ярославов А.А

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений

Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3

E-mail: nsn07@yandex.ru

Эрозия почвы превратилась в одну из основных проблем человечества. Для защиты почвы от разрушения под действием естественных факторов и в результате хозяйственной деятельности человека используют связующие на основе интерполиэлектrolитных комплексов. Благодаря дифильной природе поликомплессы эффективно сорбируются как на гидрофильных, так и на гидрофобных межфазных границах, обеспечивают их эффективное сцепление и создают прочное полимерное покрытие, которое однако не препятствует воздухо- и влагообмену почвы с окружающей средой.

В работе исследованы физико-химические и стабилизирующие свойства поликомплесов из промышленно выпускаемых полиэлектролитов – анионного гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН) и катионного поли-N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ). Показано, что агрегативно устойчивые 1 вес.% растворы поликомплесов формируются при мольном соотношении заряженных групп обоих полимеров [ПДАДМАХ]:[ГИПАН] = 0,1 - 0,5 и [ГИПАН]:[ПДАДМАХ] = 0,1 - 0,6. Устойчивость таких нестехиометричных поликомплесов в водно-солевых растворах определяется нескомпенсированным зарядом полимера, находящимся в избытке: отрицательным зарядом ГИПАН или положительным зарядом ПДАДМАХ, соответственно. Изучено стабилизирующее действие нестехиометричных поликомплесов по отношению к двум фракциям песка со средним размером частиц 0,14 мм и 1,2 мм, а также по отношению к связно-песчаной почве с содержанием песка 85,3%. Определены минимальные количества поликомплесов, которые обеспечивают формирование прочных покрытий. Исследована активность поликомплесов по отношению к модельным биологическим (липосомальным) мембранам.

Полученные результаты представляют интерес для разработки способов рационального природопользования, стабилизации почв сельскохозяйственного назначения, консервации/рекультивации полигонов твердых бытовых отходов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-29-25017).

УДК 616-77

СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Петракова Н.В., Тетерина А.Ю., Фетисова В.Э., Баринов. С.М., Комлев В.С.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
г. Москва, Ленинский проспект, 49
E-mail: petrakova.nv@mail.ru

Пористые структуры на основе альгината натрия перспективны для использования в инженерии костной ткани в качестве матриц для восстановления кожи, хрящей, кости и сердечной ткани в связи с их биосовместимостью, отсутствием антигенности, резорбируемостью [1]. Известно, что структурные характеристики матриц значительно влияют на ориентирование и пролиферацию клеток при их культивировании на поверхности [2]. В настоящей работе пористые матрицы получали из водных растворов альгината натрия различной концентрации: 2, 3, 6 масс. % без и с применением ПАВ, при различных режимах замораживания в климатической камере и последующей сублимационной сушкой образцов. Полученные материалы характеризуются различным распределением пор, их формой и протяженностью, толщиной и морфологией стенок (рис. 1). Такие матрицы могут найти применение как самостоятельно, так и в виде композиционного материала с кальций-фосфатным наполнителем, в создании тканеинженерных конструкций при замещении дефектов различного генеза.

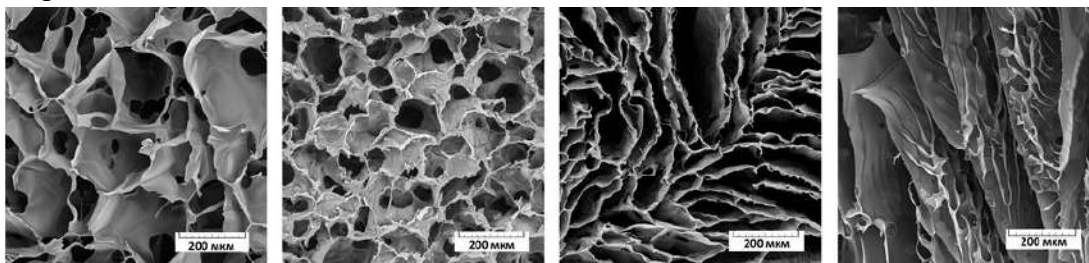


Рисунок 1. Микрофотографии альгинатных структур, полученных при различных условиях.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11052

Ссылки

- [1] Павлов, Н.А. Композиционные гидрогели на основе альгината натрия, армированные кальцийфосфатной керамикой, для тканевой инженерии // Материаловедение. – 2016. № 5. – С. 29-31.
- [2] Leclerc, A. Three dimensional spatial separation of cells in response to microtopography // Biomaterials. – 2013. Vol. 34. – P. 8097-8104.

УДК 541.64:547.673.5+621.384.5

ТОЛЩИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ОБРАБОТАННОГО В ПЛАЗМЕ

Пискарев М.С.¹, Зиновьев А.В.¹, Скрылева Е.А.², Сенатулин Б.Р.²,
Гильман А.Б.¹, Кузнецов А.А.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, ул. Профсоюзная, 70

E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Ленинский проспект, 4

Одним из наиболее эффективных, технологичных и экологически чистых методов модифицирования поверхности полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы. В настоящее время принято считать, что толщина модифицированного слоя составляет от нескольких нанометров до 1–2 мкм [1], однако в литературе известно лишь несколько работ, посвященных экспериментальному определению глубины воздействия плазмы на поверхность полимеров. Знание этого параметра, несомненно, крайне важно для понимания механизма взаимодействия низкотемпературной плазмы с полимерами.

Для определения толщины модифицированного в плазме слоя пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) использовали метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в сочетании с прецизионным травлением поверхности кластерами ионов аргона (Ar₂₅₀₀₊). Объектом исследования служила промышленная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E («Superfilm», Турция) толщиной 40 мкм. Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, подробно описанных нами в [2] при давлении рабочего газа (воздуха) в реакционной камере ~10 Па, токе разряда 50 мА в течение 50 с. На первом этапе работы были подобраны параметры травления пленок ПЭТФ кластерами ионов аргона, обеспечивающие сохранность химической структуры полимера, и определена скорость травления. В подобранном режиме было осуществлено травление модифицированной в плазме пленки ПЭТФ с послойным анализом химической структуры методом РФЭС. Критерием определения толщины модифицированного слоя служило восстановление соотношений атомных концентраций элементов и пиков в спектрах высокого разрешения C1s и O1s до значений, характерных для исходной пленки. Установлено, что толщина модифицированного в плазме слоя составляет ≤ 20 нм.

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

Ссылки

- [1] Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Вводный том IV / Под ред. Фортова В.Е., – М: Наука, 2000 – С. 393–399.
- [2] T.S. Demina, Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B. DC discharge plasma modification of chitosan films: an effect of chitosan chemical structure // Plasma Proc. Polym. – 2015. Vol. 12, N 8 – P. 710–718.

УДК 541.64

РАЗРАБОТКА БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

Повернов П.А.¹, Шибряева Л.С.¹

¹ *Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН,
119334, г. Москва*

E-mail: pav3444@yandex.ru

Для изготовления частично или полностью деградируемых костно-замещающих имплантатов на сегодняшний день чаще всего используются материалы на основе полилактида и полигидроксibuтирата.

Целью данной работы является получение биосовместимой разлагаемой полимерной композиции на основе полигидроксibuтирата и бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 для последующего применения данного состава для создания биodeградируемых костных имплантатов.

Материалы на основе ПГБ обладают высокой жесткостью, что ограничивает их использование в костной хирургии. Для уменьшения жесткости было решено ввести более эластичный компонент БНКС-28.

В данное время существует несколько методов создания синтетических имплантатов, среди которых можно выделить жидкостно-распределительное моделирование, стереолитографическое копирование и различные техники аддитивного производства (послойное моделирование, лазерное спекание, струйная печать и пр.).

В работе планируется создание изделий методом объемного моделирования (прототипирования), что позволит получать костные имплантаты индивидуальных форм и размеров, включая сложную микроструктуру и каналы для прорастания кровеносных сосудов, при сохранении высокой прочности изделия. Основная задача – подобрать состав полимерной композиции, удовлетворяющий как требованиям метода переработки, так и требованиям для готового изделия медицинского назначения (прочность, эластичность, биосовместимость, стойкость к условиям переработки на стадии изготовления и стерилизации изделия).

Для нахождения оптимального состава смеси и подбора метода гомогенизации проводится комплексное исследование различных методов диспергирования (ультразвук, магнитное поле, механическое смешение, экструдирование) и построение фазовых диаграмм для каждого из методов при различных концентрациях.

На данный момент получены и исследованы методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии полимерные составы ПГБ-БНКС-28 с различным соотношением компонентов (от 1:9 до 9:1) Материал изготовлен осаждением из раствора хлороформа с предварительным диспергированием смесей методом ультразвукового гомогенизирования. Этот способ позволяет создать пористый материал без использования порофоров и без применения специальных методов порообразования.

УДК 544.777

МИЦЕЛЛЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЛАКТИДА И ОКСИДА ЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СРЕДСТВА ДОСТАВКИ ПРОТИВОРАКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Разуваева Е.В.¹, Кадина Ю.А.¹, Пучков А.А.¹, Кулебякина А.И.¹, Стрельцов Д.Р.^{1,2},
Седуш Н.Г.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

E-mail: razuvaeva.kate@gmail.com

Большинство противораковых препаратов характеризуется низкой растворимостью в воде, неселективным действием и, как следствие, повышенной токсичностью. Перспективной стратегией, направленной на снижение токсичности и увеличение эффективности противораковой терапии, является инкапсулирование лекарств в различные носители. В настоящее время в качестве носителей для доставки противораковых агентов активно исследуются полимерные наночастицы, состоящие из гидрофобного ядра, способного солюбилизовать молекулы лекарственного вещества, и гидрофильной стабилизирующей короны.

В рамках данной работы были синтезированы биосовместимые и биodeградируемые амфифильные линейные и разветвленные блок-сополимеры различного состава с гидрофобным аморфным блоком на основе D,L-лактида или кристаллизующимся блоком на основе L-лактида и гидрофильным блоком на основе оксида этилена. В водной среде синтезированные блок-сополимеры формируют мицеллы, в которых полилактидные (ПЛА) цепи образуют нерастворимое ядро, а полиэтиленоксидные (ПЭО) цепи организуются в корону. Мицеллы на основе ПЛА/ПЭО блок-сополимеров получали методом диализа, наноосаждения и двойной эмульсии. С применением комплекса экспериментальных методов установили влияние строения, состава ПЛА/ПЭО блок-сополимеров, стереохимической природы гидрофобного ПЛА блока, а также условий получения мицелл на их структуру, размер, морфологию и способность солюбилизовать противораковые агенты доцетаксел и оксалиплатин. Исследована цитотоксичность ненагруженных и нагруженных мицелл с использованием различных клеточных линий.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-73-10079).

УДК 544.773.432:577.11

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКОН ИЗ ХИТОЗАНА

Сажнев Н.А., Кильдеева Н.Р., Губочкина А.А.

РГУ имени А. Н. Косыгина, г. Москва E-mail: nsazhnev@mail.ru

Метод электроформования, в отличие от других методов формирования волокон, позволяет получать материалы, состоящие из наноразмерных волокон. Волокна формируются за счет приложенного к раствору или расплаву высокого напряжения. В последние годы метод электроформования всё чаще используется для переработки природных полимеров, так как материалы на их основе обладают биосовместимостью и способностью к биodeградации в живых организмах. Благодаря распространенности в природе, биологической активности, пленко- и волокнообразующей способности полисахарид хитозан является перспективным полимером для переработки в волокнистые материалы методом электроформования и разработки на их основе материалов для медицины.

Чтобы реализовать возможность электроформования нановолокон из водных растворов протонированной формы хитозана, необходимо нарушить регулярность структур, которые формируют в растворе прочные водородные связи [1]. С этой целью в раствор хитозана целесообразно вводить водорастворимые полимеры, такие как ПВС, полиэтиленоксид, фиброин [2]. Волокна из ацетата хитозана и ПВС (9:1), сформованные в отсутствие сшивающих реагентов, хорошо растворимы в воде и не могут быть использованы в качестве биосовместимых матриц. Поэтому была разработана методика сшивки нановолокнистого материала путем обработки хитозан-содержащего нетканого материала нетоксичным сшивающим реагентом для предотвращения его растворимости в воде. В качестве сшивающего реагента был использован дженипин – полифункциональное соединение природного происхождения. Дженипин представляет собой кристаллический порошок белого цвета, растворимый в воде. Для предотвращения растворения нановолокон в водном растворе дженипина аминогруппы хитозана предварительно депротонировали путем выдерживания материала в парах аммиака. После промывки и сушки образцы помещали в водный раствор дженипина. Волокна не растворялись в реакционной смеси и приобретали сине-зелёный оттенок. Интенсивность окраски зависела от концентрации раствора дженипина и времени реакции. Степень набухания изменялась от 50 до 200% в зависимости от соотношения функциональных групп и времени реакции. Определены параметры, позволяющие изменять влагопоглощение не растворимого в воде волокнистого материала.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (грант № 19-38-90325)

Ссылки

- [1]. R.P. Gonçalves, W.H. Ferreira, R.F. Gouvêa, C.T. Andrade. Effect of chitosan on the properties of electrospun fibers from mixed poly (vinyl alcohol)/chitosan solutions // Materials Research. – 2017. – V.20. – №4. – P. 984-993.
- [2]. А.Н. Сони́на, Г.А. Вихорева, И.Е. Велешко, А.Н. Велешко, М.Г. Дроздова, Е.А. Марквичева, Л.С. Гальбрайтх. Структура и свойства хитозансодержащего нановолокна // Химические волокна. – 2013. – №2. – С. 20-25.

УДК 547-32; 54.057

МАГНИТНЫЙ КОМПОЗИТ С ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Самойлова Н.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: samoilova.nadezhda@gmail.com

Предложено два варианта магнитного композита, содержащего протеолитический фермент:

$[\text{Fe}_3\text{O}_4]\{\text{X}-\text{NH}_3^+\}\{\text{COO}^-(\text{COOH})-\text{P}-(\text{COOH})\text{COO}^-\}\{\text{NH}_3^+-\text{L}\}$ (1)

$[\text{Fe}_3\text{O}_4]\{\text{X}-\text{NH}-\}\{-\text{CO}(\text{COOH})-\text{P}-(\text{COOH})\text{CO}-\}\{-\text{NH}-\text{L}\}$ (2),

где $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ - микрочастицы магнетита, $\{\text{X}-\text{NH}_3^+\}$ и $\{\text{X}-\text{NH}-\}$ остатки хитозана, $\{\text{COO}^-(\text{COOH})-\text{P}-(\text{COOH})\text{COO}^-\}$ и $\{-\text{CO}(\text{COOH})-\text{P}-(\text{COOH})\text{CO}-\}$ остатки сополимера этилена с малеиновой кислотой, $\{\text{NH}_3^+-\text{L}\}$ и $\{-\text{NH}-\text{L}\}$ остатки трипсина.

Композиты получали последовательным нанесением на микрочастицы магнетита полисахарида и синтетического полимера с образованием оболочки из интерполиэлектrolитного комплекса с последующим введением фермента - с ионным (1) или ковалентным (2) связыванием последнего. В случае композита (2) осуществляли термическую активацию полиэлектролитной оболочки магнетита, затем образующиеся ангидридные группы реагировали с аминогруппами трипсина с образованием амидной связи. Емкость композитов по ферменту составляла 32.6 и 28.0 мг/г для образцов (1) и (2), соответственно. Максимальная скорость гидролиза пептидного субстрата H-Val-Leu-Lys-pNA составляла $0.60 \cdot 10^{-7}$ и $0.77 \cdot 10^{-7}$ М/мин для образцов (1) и (2), соответственно. В одинаковых условиях синтеза и использования образцы показали сходные характеристики, но образец с нековалентным связыванием фермента, в отличие от ковалентного, может быть подвержен деструкции в кислых и щелочных средах. Образцы композитов могут быть выделены в сухом виде и могут храниться в течение нескольких месяцев без потери свойств. Предложенные композиты просты в получении (не применяются токсичные растворители и конденсирующие средства) и использовании (не требуется фильтрация или центрифугирование, для отделения композита используется постоянный магнит). Композиты могут использоваться в научных исследованиях, при изготовлении смесей для парентерального питания, для энзиматического синтеза, данный метод может быть использован для получения магнитных композитных мультиферментных систем.

УДК:547.964.4:544.169

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕЛКОВ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ ГИДРОЛИЗЕ

Семенычева Л.Л.¹, Егорихина М.Н.², Кузнецова Ю.Л.¹, Валетова Н.Б.¹

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

² ФГБОУ ВО Минздрава России «Приволжский исследовательский медицинский университет», 603950, ГСП-470, Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, 10/1

E-mail: llsem@yandex.ru

Коллаген и фибриноген нашли широкое применение в качестве структурообразующих компонентов при создании биополимерных гидрогелевых скаффолдов благодаря биологической активности, биосовместимости, хорошей сочетаемости с другими материалами, биodeградируемости. При изготовлении скаффолдов на основе природных полимеров распространено использование реакции ферментативного гидролиза [1]. Для выявления закономерностей формирования скаффолдов необходимы систематические исследования молекулярных характеристик продуктов ферментативного гидролиза белков и их участия в образовании клеточной матрицы.

В данной работе представлены результаты исследований гидролиза белков, коллагена и фибриногена, в присутствии протеолитических ферментов (панкреатин, трипсин, тромбин): условия и молекулярно-массовые характеристики. С помощью метода ГПХ показано, что в результате гидролиза пептидной связи всегда образуются две олигомерные фракции с близкими значениями молекулярной массы. Выявлено, что значения M_w образующихся фракций, коэффициента полидисперсности полимера и размеры частиц заметно различаются в зависимости от природы коллагена (исследованы образцы из кожного покрова рыбы и животных). Изменения надмолекулярного строения макромолекул изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что заметно различающаяся надмолекулярная структура исходных высокомолекулярных коллагена и фибриногена в процессе образования скаффолда претерпевает серьезные изменения. Формирующийся скаффолд имеет совершенно новый макромолекулярный дизайн. Природа коллагена влияет на его структурные и механические характеристики.

Благодарность

Работы проведены с использованием оборудования ЦКП НИИХ ННГУ «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии».

Ссылки

[1] Houdek, Collagen and Fractionated Platelet-Rich Plasma Scaffold for Dermal Regeneration/M. T. M. T. Houdek, C. C. Wyles, P. G. Stalboerger, A. Terzic, A. Behfar, S. L. Moran// Plast Reconstr Surg. – 2016. Vol. 137, № 5. –P. 1498-1506.

УДК 678.7-139

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ БЕТУЛИНА С ГИДРОФИЛЬНЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ МЕТАКРИЛАМИДАМИ

Симагин А.С.^{1,2}, Каморин Д.М.^{1,2}, Казанцев О.А.¹, Садиков А.Ю.¹

¹ Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева,

г. Дзержинск Нижегородской области, ул. Гайдара, д. 49

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина, д. 23

E-mail: alexandrsim11@gmail.com

Бетулин (3 β ,28-дигидроксид-20(29)-лупен) – природный тритерпеноид, считающийся весьма перспективной основой для получения фармацевтических препаратов, обладающих противоопухолевой, противовирусной и другими видами биологической активности. Его применение в этой роли ограничивается гидрофобностью бетулина и его производных; одним из путей преодоления этой сложности может являться включение полимеризуемых производных бетулина в состав полимеров-носителей на основе гидрофильных сомономеров.

Ранее с помощью карбодиимидного способа синтеза сложных эфиров [1] нами были получены акриловый (АБет) и метакриловый (МБет) эфиры бетулина, у которых первичная спиртовая группа замещена (мет)акриловым остатком.

Для обоих эфирных производных бетулина нами были получены сополимеры с гидрофильными метакриламидами, а именно N-[3-(диметиламино)пропил] метакриламидом (ДМАПМА) и N-(2-гидроксипропил)метакриламидом (ГПМА) с содержанием эфирных звеньев 5% мольн. Полимеризация осуществлялась в толуоле в случае с ДМАПМА или диоксане в случае с ГПМА, содержание мономеров в реакционной смеси 10% масс., инициатор азобисизобутиронитрил вводился в количестве 1% от массы реакционной смеси, температура 70 °С, время реакции 5 ч. Полимер выделяли высаживанием в гексане или ацетонитриле.

Была изучена растворимость полученных полимеров в воде и ряде органических растворителей. Сополимеры ДМАПМА-АБет и ДМАПМА-МБет растворимы в воде, изопропанол, ацетонитриле, ацетоне, хлороформе и нерастворимы в гексане. Сополимеры ГПМА-АБет и ГПМА-МБет нерастворимы во всех этих растворителях.

Для водных растворов сополимеров ДМАПМА-АБет и ДМАПМА-МБет выявлены термочувствительные свойства (притом, что гомополимер ДМАПМА ими не обладает). Температура фазового расслоения, определенная турбидиметрически, для 1% раствора ДМАПМА-АБет составила 85,6 °С, для ДМАПМА-МБет 63,1 °С.

Ссылки

[1] Симагин А.С., Баринов А.А. Синтез метакрилового эфира бетулина карбодиимидным методом // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019. Тезисы докладов. – Екатеринбург.: УрФУ, 2019. – с. 580-581.

УДК 541.64+544.723

ГИДРОГЕЛИ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО ДЕКСТРАНА В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНОГО БИОДЕГРАДИРУЕМОГО НОСИТЕЛЯ ЦИТОСТАТИКОВ

Соломевич С.О.¹, Бычковский П.М.^{1,2}, Юркштович Т.Л.^{1,2}, Юркштович Н.К.¹, Голуб Н.В.^{1,2},
Алиновская В.А.¹, Костерова Р.И.¹

¹ НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, ул. Ленинградская, 14

² Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ»,
Минск, ул. Курчатова, 1
E-mail: sergeysolomevich@gmail.com

Стандартные методы лечения онкологических заболеваний вызывают сильное подавление иммунитета, а высокая токсичность и ограниченное проникновением противоопухолевых препаратов в район опухоли серьезно ограничивает эффективность существующих стратегий лечения. Использование композиций биodeградируемых гелей на основе фосфата декстрана и химиопрепаратов является одним из путей повышения эффективности лечения за счет пролонгации противоопухолевой активности цитостатиков. Целью исследований была разработка биodeградируемых полимер-лекарственных форм проспицина и темозоломида с пролонгированным высвобождением путем их иммобилизации на гелеобразующих фосфорилированном декстрани. В работе использовались фосфаты декстрана с содержанием фосфорнокислых групп 1,7 – 3,7 ммоль /г и степенью набухания 10 – 222 г/г.

Исследованы сорбционные взаимодействия противоопухолевых веществ с гидрогелями фосфатов декстрана. Рассчитаны концентрационные коэффициенты равновесия ионного обмена и коэффициенты распределения цитостатиков при разной степени заполнения фазы микрогелей, показана их связь со степенью набухания гидрогелей. Определены величины ионнообменной и необменной составляющих сорбции. Изучена кинетика высвобождения противоопухолевых веществ в зависимости от функционального состава и свойств полимерной сетки в воду и фосфатные буферные растворы (рН=5,0 и 7,4) через целлофановую мембрану. Установлено, что величина пор гидрогелей незначительно влияет на скорость релиза противоопухолевых веществ, тогда как увеличение содержания фосфорнокислых групп в полисахаридах приводит к снижению скорости высвобождения. Изучен механизм релиза и обнаружена высокая корреляция ($R^2 > 0,99$) высвобождения проспицина с моделью Ритгера-Пеппаса, а темозоломида – с моделью высвобождения первого порядка. Наконец, была показана способность к биodeградации полученных гидрогелевых лекарственных форм в буферных растворах.

Дальнейшие исследования будут направлены на разработку систем доставки одновременно нескольких цитостатиков, а также использование таких биоразлагаемых модифицированных полисахаридов, как окисленные хлопковая и бактериальная целлюлозы.

УДК 541.18

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ С ЛИПИДНЫМ БИСЛОЕМ

Сорокина А.С.¹, Гумеров Р.А.¹, Потемкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119234
Email: sorokina@polly.phys.msu.ru*

Полимерные микрогели представляют собой набухшую в растворителе полимерную сетку, способную набухать и коллапсировать при изменении внешних условий и при этом сохранять чёткую форму. Таким образом, микрогели объединяют в себе свойства линейных полимерных цепочек и твёрдых коллоидных частиц [1] и наряду с полимерными наночастицами могут служить контейнерами для адресной доставки лекарств [2]. В связи с этим помимо изучения растворения микрогелей в организме важной задачей является исследование взаимодействия со стенками клеток организма и определение параметров прохождения внутрь клетки. В простейшем случае клеточная мембрана может быть представлена в виде модельного липидного бислоя.

В работе методом диссипативной динамики частиц было изучено взаимодействие микрогелей с липидным бислоем. Были рассмотрены гомополимерные микрогели с различной плотностью сшивки и с различной аффинностью к голове липида, а также амфифильные микрогели с различной степенью гидрофобности, которая определяет не только степень набухания, но и деформируемость частиц. Было показано, что адсорбция гомополимерных микрогелей определяется параметром взаимодействия звеньев микрогеля с гидрофильной головой липида, а степень деформации растёт с уменьшением плотности сшивки и массы (числа частиц, формирующих одиночный микрогель). Для сополимерных микрогелей, состоящих из гидрофильных и гидрофобных звеньев, было определено, что адсорбция и степень деформации главным образом определяются аффинностью звеньев микрогеля к голове липида.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-03-00472 и № 20-33-70242. Моделирование проводилось на суперкомпьютерах Ломоносов и Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского Государственного Университета.

Ссылки

- [1] Plamper F.A., Richtering W. Functional microgels and microgel systems // Acc. Chem. Res. 2017. Vol. 50, P. 131–140.
- [2] Shen Z., Loe D.T., Awino J.K., Kröger M., Rouge J.L., Li Y. Self-assembly of core-polyethylene glycol-lipid shell (CPLS) nanoparticles and their potential as drug delivery vehicles // Nanoscale. 2016. Vol. 8, P. 14821–14835.

УДК 54.056

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Спиридонов В.В., Мусоев Ш.А.

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Москва, 119991 Ленинские горы, 1-3

E-mail: vasya_spiridonov@mail.ru

В настоящее время церий-содержащие наночастицы получили широкое применение в нанотехнологии в качестве катализаторов, сенсоров, а также в биологических и биомедицинских системах в качестве компонента, эффективно предотвращающего окислительный стресс клеток.

Одной из ключевых проблем в процессе получения наночастиц церия является их агрегация. Полиэлектролиты наиболее эффективно стабилизируют церийсодержащие наночастицы. Эффективность предотвращения агрегации наночастиц достигается благодаря способности заряженных групп в основной цепи к электростатическому взаимодействию с поверхностью наночастиц. Кроме того, использование полиэлектролитов природного происхождения в качестве стабилизаторов наночастиц позволяет получать биосовместимые нанокпозиционные материалы. Одним из таких полиэлектролитов является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

В работе предложен оригинальный способ получения наночастиц оксида церия, который проводили восстановлением комплексной соли Ce(IV) борогидридом натрия в присутствии КМЦ при комнатной температуре в аэробных условиях. Были получены нанокпозиции с различным содержанием неорганической фазы. В полученных нанокпозициях содержание неорганической компоненты определяли методом УФ-спектрофотометрии. Также нанокпозиции были охарактеризованы методами ПЭМ, ДСР, РФА, ИК-спектроскопии. Установлено, что размер наночастиц в составе композиций не зависит от соотношения компонентов в реакционной смеси и составляет $2,3 \pm 0,8$ нм. Показано, что тип кристаллической решётки наночастиц, соответствует структуре CeO_2 . Обнаружено существенное уменьшение размеров макромолекул, содержащих наночастицы CeO_2 , по сравнению с исходными макромолекулами КМЦ, а также измерены значения электрофоретической подвижности нанокпозиций. Показано, что в стабилизации наночастиц играют роль как карбоксильные, так и гидроксильные группы, входящие в состав КМЦ.

Было также установлено, что полученные нанокпозиции обладают высокой растворимостью и агрегативной стабильностью как в воде, так и в физиологическом растворе. Полученные композиции представляют интерес в области наномедицины для использования в качестве агентов, предотвращающих окислительный стресс.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01024)

УДК 544.72.023.2

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕР/ФУЛЛЕРЕН C₆₀ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ/ГАЗ

Тимошен К.А.¹, Акентьев А.А.¹, Носков Б.А.¹

¹ *Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26,
E-mail: gaminikyl@mail.com*

Благодаря своим уникальным свойствам фуллерены имеют большой потенциал для применения в различных областях промышленности и медицины [1-2]. Однако сложность образования тонких поверхностных пленок немодифицированных фуллеренов серьезно осложняет их прямое использование в промышленности, а низкая растворимость в воде затрудняет применение в медицине [4]. Для преодоления этих трудностей можно использовать смешанные пленки фуллерена с амфифильными полимерами. В данной работе для определения свойств смешанных пленок фуллерена с поли(N-изопропилакриламидом) (ПНИПАМ) и поливинилпирролидоном (ПВП) использовались методы дилатационной поверхностной реологии, поверхностная тензиометрия, эллипсометрия, микроскопия под углом Брюстера и атомно-силовая микроскопия. Для формирования смешанных пленок были использованы два метода. В первом случае оба компонента наносились из летучих растворителей (толуол и этанол) на водную поверхность. Вторым методом заключался в нанесении фуллерена на поверхность раствора полимера. Полученные зависимости динамической упругости от поверхностного давления имели один или два максимума, соответствующие разным стадиям образования смешанной пленки. При малых поверхностных давлениях на кинетических зависимостях динамической поверхностной упругости был обнаружен синергетический эффект фуллерена и полимера. Показано, что при нанесении пленки фуллерена из раствора в толуоле на водный раствор ПНИПАМ происходит частичное растворение фуллерена в объемной фазе, в то время как при нанесении на раствор ПВП фуллерен остается на межфазной границе. Свойства пленок C₆₀ на поверхности воды и растворов полимеров заметно различаются. В последнем случае образуется более однородная пленка с меньшей динамической поверхностной упругостью, что должно позволить создавать регулярные структуры фуллеренов на твердой подложке с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт.

Благодарность

Данная работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19100 мк).

Ссылки

- [1] H. Kang, W. Lee, J. Oh, T. Kim, C. Lee, and B. J. Kim. // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49, № 11. P. 2424–2434.
- [2] Dini D., Calvete M.J.F., Hanack M. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 22. P. 13043–13233.
- [3] D. Felder, M. Nava, M. Del Pilar Carreón, J. Eckert, M. Luccisano, C. Schall, P. Masson, J. Gallani, B. Heinrich, D. Guillon, J. Nierengarten. // Helv. Chim. Acta. 2002. Vol. 85, № 1. P. 288–319

УДК 547.458.88 : 615.2

КОМПЛЕКСЫ ПЕКТИНА С ИБУПРОФЕНОМ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТОКСИЧНОСТЬ

Чекунков Е.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Хабибуллина А.В., Милуков В.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова**ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, ул. Арбузова, 8**E-mail: evchekunkov@gmail.com*

Получены комплексы на основе цитрусового пектина с препаратом «Ибупрофен», установлена их стехиометрия (рис. 1), найдено оптимальное массовое соотношение исходных соединений (5.7:1), при котором связывается максимальное количество ибупрофена (один моль пектина связывает до 14 молей ибупрофена). Актуальность работы обусловлена возможностью создания новой лекарственной формы препарата «Ибупрофен», отличающейся повышенной растворимостью и биодоступностью, обеспечивающей пролонгированность действия [1-2].

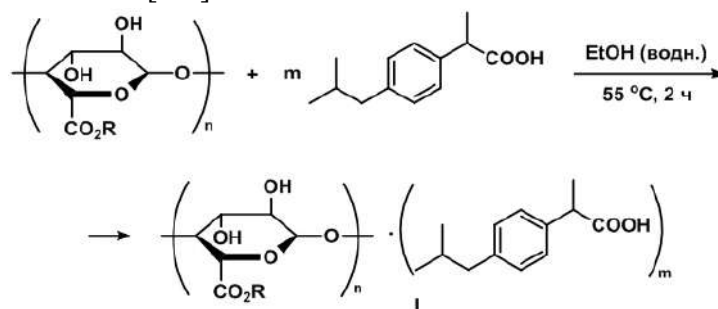


Рисунок 1. Схема получения комплексов пектин-ибупрофен ($n = 98$; $m = 2-14$)

Образование комплексов пектин-ибупрофен подтверждается физико-химическими методами (ИК, ЯМР и УФ спектроскопия, порошковая дифрактография и метод динамического рассеяния света).

Также исследована острая токсичность комплекса пектин-ибупрофен (5.7:1) и препарата «Ибупрофен». Установлено, что при введении данного комплекса в дозе 8400 мг/кг, что эквивалентно 1100 мг/кг ибупрофена, гибели животных не наблюдалось, что позволяет отнести полученный продукт к VI классу «относительно безвредных» веществ (ЛД₅₀ выше 5000 мг/кг).

Ссылки

[1] Noreen, A. Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications: A review / A. Noreen, H. Nazli, J. Akram, I. Rasul, A. Mansha, N.Yaqoob, R. Iqbal, S. Tabasum, M. Zuber, K.M. Zia // Int. J. Biol. Macromol. – 2017. V. 101. – P. 254-272.

[2] Minzanova S.T. Biological activity and pharmacological application of pectic polysaccharides: A review / S.T. Minzanova, V.F. Mironov, D.M. Arkhipova, A.V. Khabibullina, L.G. Mironova, Yu.M. Zakirova, V.A. Milyukov // Polymers. – 2018. V.10. – P. 1407.

УДК 677.472.6

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА: ИХ СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Шариков Р.В., Тенчурин Т.Х., Шепелев А.Д., Сытина Е.В., Мамагулашвили В.Г.,
Крашенинников С.В., Камышинский Р.А., Чвалун С.Н.

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
E-mail: Sharikov_RV@nrcki.ru*

Создание трехмерных структур, наделенных биоподобными свойствами, представляет значительный интерес для регенеративной медицины. Поведение клетки в организме определяется химическими и морфологическими особенностями окружающей ее трехмерной сетки внеклеточного матрикса (ВКМ) [1]. Одним из типов ВКМ являются базальные мембраны (БМ), которые обладают нановолокнистой структурой. Наиболее перспективным методом создания биомиметической структуры, подобной БМ, является электроформование. Методом электроформования получены нетканые материалы с диаметром волокон от 100 нм до 3 мкм из растворов коллагена в гексафторизопропанол и уксусной кислоты при добавлении волокнообразующей добавки полиэтиленоксида с различной молекулярной массой 1000-5000 кДа (концентрацией 0,4-1,7%). Исследования методом кругового дихроизма и дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствуют о преимущественном сохранении тройной спирали коллагена в изготовленных материалах. Для сохранения волокнистой структуры коллагена в водных средах проведена его сшивка генипином в среде изопропиловый спирт: фосфатный буфер в отношении 75:25 при концентрации генипина 1, 0,1 и 0,01%. Проведено сравнение механического поведения сшитых коллагеновых материалов в физиологическом диапазоне нагрузок с некоторыми типами нативных тканей. Сшитые волокнистые материалы не обладают цитотоксичностью, способствуют адгезии и пролиферации клеток. Фибробласты активно распространяются по поверхности всех протестированных материалов. Полученные результаты показали, что заселение клетками материалов на основе коллагена происходит интенсивнее, чем материалов, полученных из денатурированного коллагена (желатина) и коллаген-желатиновой смеси.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-70071 мол_а_мос) и Правительства города Москвы.

Ссылки

[1] Li Y., Xiao Y., Liu C. The horizon of materiobiology: a perspective on material-guided cell behaviors and tissue engineering //Chemical reviews. – 2017. – Т. 117. – №. 5. – С. 4376-4421.

УДК 546.271;541.49

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АСКОРБАТ ХИТОЗАНА С ПОМОЩЬЮ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Шахобутдинов С.Ш., Муслимова М.А., Пирниязов К.К., Ашуров Н.Ш., Югай С.М.,
Атаханов А.А., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз. 100128, г.Ташкент, ул.Кадыри 7^б.

Исследование кинетики химических реакций в современной химии и химической промышленности является актуальной задачей и данные кинетических закономерностей позволяет разработать рациональные принципы управления химическими процессами; стимулировать полезные и тормозить или подавлять нежелательные химические реакции [1-3].

Целью настоящей работы является изучение скорости и константы скорости химической реакции образования аскорбат хитозана с помощью метода УФ-спектроскопии.

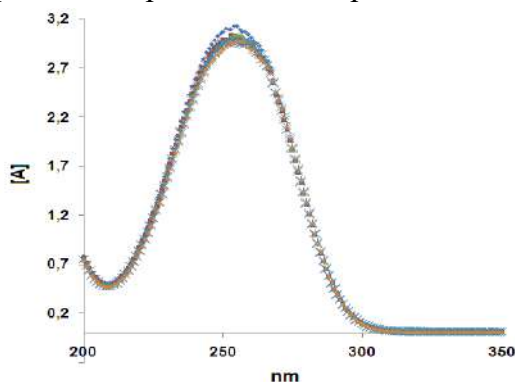


Рис.1. УФ спектр аскорбата хитозана

Для изучения кинетики реакции образования аскорбата хитозана нами использован метод УФ – спектроскопии, который основан на электронных переходах функциональных групп. При образовании аскорбата хитозана наблюдается взаимодействие аминной группы хитозана с енольной группой аскорбиновой кислоты. Это приводит к изменению интенсивности оптической плотности, которая прямо пропорциональна концентрации раствора (рис.1).

Были определены скорость и константа скорости реакции образования аскорбат хитозана, обнаружено, что с увеличением продолжительности реакции уменьшается скорость реакции от $1,68 \cdot 10^{-3}$ до $6,80 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с. в интервале времени 1-6 мин. Это может быть связано с увеличением стерических эффектов с образованием аскорбата хитозана. Показано, что константа скорости для реакции образования аскорбат хитозана составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$

Ссылки

- [1] Денисов Е.Т., Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988. – 391 с
- [2] Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И., Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. – 568 с. – ISBN 5-7245-1062-6
- [3] Еремин Е.Н., Основы химической кинетики. М.: Изд-во «Высшая школа», 1976. – 376 с

УДК 544.777 : 665.58

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОСМЕТИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОМЕРОВ

Шигабиева Ю.А., Богданова С.А., Князев А.А.

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет,

г. Казань, ул. К. Маркса, 68

E-mail: romanovakstu@yandex.ru

В настоящее время полимерные гели являются востребованными продуктами косметической и фармацевтической промышленности. Вследствие возможности образования пространственной сетки они являются основой для введения многофункциональных биологически активных и лекарственных компонентов. Для их получения наиболее широко применяют синтетические высокомолекулярные полимеры акриловой кислоты – карбомеры, обладающие рядом преимуществ: высокой загущающей способностью, высокой оптической прозрачностью гелей, устойчивостью к микробному заражению. Вместе с тем отсутствуют сведения о технологических решениях при создании гелей, о влиянии торговой марки и концентрации гелеобразователя, добавок поверхностно-активных веществ на реологические свойства этих композиций. Целью данной работы является исследование структурно-механических свойств косметических гелевых форм с карбомерами разных марок и амфифильными компонентами. Объектами исследования являлись базовые гелевые системы, полученные с использованием модификаторов вязкости марки TEGO Carbomer 141 и 341. В качестве ПАВ использовались дерматологически мягкие Твин-80 и Полосамер-184. Реологические параметры гелей определялись в динамическом режиме с помощью ротационного вискозиметра «Reotron» с измерительным модулем «цилиндр-цилиндр» в диапазоне скоростей сдвига от 0 до 700 мин⁻¹.

Проведенные измерения показали, что исследуемые гели без ПАВ и в их присутствии являются неньютоновскими жидкостями. Они характеризуются асимптотическим снижением вязкости до минимального значения при увеличении прикладываемой нагрузки. Реологическое поведение гелей с высокой точностью аппроксимируется с помощью уравнения Гершеля-Балкли. Выявлено, что Carbomer 341 по сравнению с Carbomer 141 технологически более перспективен – он лучше смачивается водой и быстрее набухает, а также позволяет получить более структурированные и устойчивые композиции в области малых концентраций с выраженными тиксотропными свойствами и высокой механической стабильностью. Оптимальной концентрацией, позволяющей получить оптически прозрачную, устойчивую гелевую форму с необходимыми структурно-механическими свойствами, является 0,7 % мас. На основании исследования влияния добавок неионных ПАВ – Твин-80 и Полосамера-184 на структурно-механические свойства косметического геля в диапазоне температур 20-50°C показано, что введение амфифильных соединений приводит к снижению вязкости и прочностных характеристик, что коррелирует с данными спектрофотометрического анализа и ГЛБ ПАВ.

УДК 577.114:543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В ТРЕХ ФОРМАХ**Широкова Л.Н., Александрова В.А., Бондаренко Г.Н.***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,**119991, Москва, Ленинский проспект 29**E-mail: shirokova@ips.ac.ru*

В настоящей работе с использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии была изучена ассоциация макромолекул биodeградируемого, нетоксичного и биосовместимого 6-О-карбоксиметилхитина, полученного в различных формах: в солевой (**КМХ-Na**), содержащей карбоксильную группу в виде соли $-\text{COONa}$, в кислой (**КМХ-H**), содержащей карбоксильную группу в виде $-\text{COOH}$ и смешанной (**КМХ-50H**), содержащей в макромолекуле в равном соотношении звенья цепи в кислой и солевой формах. Водорастворимое производное хитина – 6-О-карбоксиметилхитин с ММ 8.0×10^4 и степенью карбоксиметилирования 1.0 синтезировали из хитина. Смешанную форму КМХ-50H (pH=4.5) и солевую форму КМХ-Na (pH=8.5) получали из кислой формы КМХ-H (пропускание КМХ-Na через катионит), добавляя 0.1 М NaOH в количестве, необходимом для превращения 50% и 100% $-\text{COOH}$ групп в $-\text{COONa}$ группы, в соответствии с кривой титрования КМХ-H. В спектрах КМХ-H, полученных как в пленке на чипе из водного раствора, так и по методике отражения ATR с поверхности лиофильно высушенного образца, видны интенсивные полосы при 1733 и 1567 см^{-1} , относящиеся к связи C=O в карбоксильной группе и в карбоксилат-ионе соответственно. Причем, противоионом в карбоксилат-ионе может быть аммоний или его замещенная форма. Подтверждением того, что катионом в КМХ-H может быть замещенный аммоний является слабая широкая полоса 2534 см^{-1} . Полоса 1652 см^{-1} относится к связи C=O в амидной группе КМХ-H. Высокая интенсивность полосы в области 3430 см^{-1} в образце, полученном из раствора КМХ-H, связана с остатками воды, которые полностью удалить из пленки на чипе не удастся. В ИК-спектрах смешанной формы КМХ-50H полоса $\nu_{\text{C=O}}$ карбоксильной группы сильно убывает по интенсивности, при этом появляется новая полоса от карбоксилат-аниона – 1600 см^{-1} , противоионом такого аниона является Na^+ . Отметим, что резко уменьшается по интенсивности, но остается полоса 1563 см^{-1} , отражающая появление ионной пары с замещенным аммонийным катионом. В ИК-спектрах солевой формы КМХ-Na слабый перегиб в области 1733 см^{-1} указывает лишь на следовые количества кислых карбоксильных групп. Появляется новая полоса карбоксилат-аниона 1600 см^{-1} , противоионом такого аниона является Na^+ . Полоса амидной группы 1652 см^{-1} проявляется как плечо к полосе 1600 см^{-1} . Полосы при 1567 и 2534 см^{-1} в спектре солевой формы КМХ-Na отсутствуют. Данные ИК-Фурье-спектроскопии подтверждают, что в КМХ-H могут образовываться ассоциаты макромолекул при межмолекулярном взаимодействии функциональных групп цепей КМХ-H. При таком взаимодействии могут возникать водородные связи, а также ионные пары.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН.

УДК 546.59

ЗОЛОТЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В МИЦЕЛЛАХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ТИРОЗИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА: СИНТЕЗ, КОНТРОЛЬ СВОЙСТВ И КАТАЛИЗ

Якимов Н.П.¹, Мелик-Нубаров Н.С.¹

¹ Химический факультет МГУ, Москва

E-mail: mr.mr.koks@mail.ru

Золотые наночастицы (ЗНЧ) находят множество приложений в биосенсорных системах, катализе и терапии различных заболеваний. Медицинские применения золотых наночастиц требуют их включения в биосовместимые носители, обеспечивающие возможность их циркуляции в кровотоке и последующего выведения. Амфифильные блок-сополимеры этиленоксида (ЭО) и аминокислот могут выступать в качестве таких носителей. Полиаминокислотный блок может связываться с золотом, а блок ПЭО способен стабилизировать частицы в растворе. В качестве таких полимеров в данной работе использовались блок-сополимеры тирозина и этиленоксида.

Нами были синтезированы три блок-сополимера, содержащих этиленоксидные блоки одной и той же длины (43 звена) и различные по длине тирозиновые блоки (6, 17 и 67 звеньев). Блок-сополимеры получали в ходе полимеризации N-карбоксиянгидрида тирозина с раскрытием цикла. Свойства сополимеров были исследованы с помощью гелепроникающей хроматографии и спектроскопии ЯМР.

Для проведения реакции сополимеры диспергировали в воде путем 50-кратного разбавления водой растворов сополимеров в ДМФА. В результате получали водные растворы полимеров с одинаковой концентрацией тирозиновых звеньев (10 мМ). Добавление к этим растворам HAuCl_4 (6,6 мМ, 2,2 мМ, 0,67 мМ) приводило к образованию золотых наночастиц. Реакцию проводили 8 часов, после чего образцы диализовали и лиофилизировали. Нами были изучены кинетика и стехиометрия реакции.

Свойства полученных композитов: содержание золота, эффективность их плазмонного поглощения и размер золотых частиц, зависели от концентрации HAuCl_4 и, что наиболее интересно, от состава блок-сополимеров, участвующих в реакции. Мы показали способность композитов катализировать модельную реакцию восстановления п-нитрофенола боргидридом натрия. Каталитическая активность композитов также сильно зависела от концентрации HAuCl_4 и состава блок-сополимеров.

Таким образом, мы впервые показали возможность образования золотых наночастиц в реакции HAuCl_4 с блок-сополимерами ЭО и тирозина, а также установили зависимость свойств получаемых частиц не только от концентрации реагентов, но и от состава блок-сополимеров, участвующих в реакции.

Благодарность

Работа была поддержана грантом РФФИ №18-03-01234а.

Микросимпозиум В

Полимеры для

энергетики и

цифровых

технологий

Приглашённые доклады

УДК 541(64+14+183)

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ЖК ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ

Бобровский А.Ю.¹, Шибает В.П.¹, Свяховский С.Е.², Рябчун А.В.³

¹ Химический факультет МГУ, Москва, 119991, Россия

² Физический факультет МГУ, Москва, 119991, Россия

³ *Bio-inspired and Smart Materials, MESA+ Institute for Nanotechnology, University of Twente, PO Box 207, 7500 AE Enschede, The Netherlands*

E-mail: bbrvsky@yahoo.com

Создание самоорганизующихся жидкокристаллических (ЖК) гибридных композитов является одной из актуальных задач в современном материаловедении. Активность в этой области связана с широким спектром возможных применений таких «умных» материалов, что определяется сочетанием уникальных оптических свойств ЖК-систем со специфическими оптическими или механическими характеристиками различных матриц.

В докладе представлены результаты по созданию и исследованию гибридных композитов на основе двух типов полимерных матриц и пористой неорганической матрицы: (i) пористый полиэтилен или полипропилен, (ii) пористые холестерические полимерные сетки и (iii) одномерные фотонные кристаллы на основе пористого кремния. Заполнение этих матриц низкомолекулярными фотохромными ЖК-смесями или ЖК-сополимерами позволило получить композиты с фотоуправляемыми оптическими свойствами.

В первом случае анизотропная пористая структура плёнок полиолефинов обеспечивает одноосную ориентацию нематической фазы внутри пор. Облучение УФ и видимым светом позволяет управлять значениями дихроизма, двулучепреломления и поляризованной флуоресценции полученных плёнок композитов.

Второй и третий тип композитов представляют собой одномерные фотонные кристаллы, в которых спектральное положение и ширина фотонной зоны управляются под действием света за счёт фотоизомеризации фотохромных молекул, введённых в поры в виде смесей с нематиками. Для ЖК-композитов на основе пористых холестерических сеток, заполненных азобензолсодержащим ЖК-сополимером, продемонстрирована возможность записи голографических дифракционных решеток.

ЖК гибридные композиты на основе органических и неорганических пористых матриц, полученные и изученные в данной работе, можно рассматривать как перспективные материалы для применения в фотонике и оптоэлектронике.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-03-00337, 19-53-26007) и Российского научного фонда (19-13-00029).

УДК 539.264

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ И ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Иванов Д.А.^{1,2}

¹ Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им. М.В.Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия

² Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS), CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky,
68057 Mulhouse, France

E-mail: dimitri.ivanov.2014@gmail.com

В докладе будут рассмотрены подходы к дизайну функциональных органических полимерных материалов для солнечной и водородной энергетики, основанные на корреляциях химической структуры и надмолекулярной организации полимеров в конечных устройствах. В частности, для органических солнечных батарей будет описано влияние архитектуры и плотности пришивки боковых цепей на конформацию основной сопряженной цепи и параметры транспорта зарядов [1]. Для фторсодержащих полимеров, имеющих потенциал практических применений в фотовольтаике, будет показано, что алкильные цепи и фторированные заместители вносят независимые вклады в высокие значения КПД, достижимые для этих материалов [2]. Возможности детального изучения морфологии и процессов структурообразования в тонких пленках для улучшения характеристик электронных устройств будут продемонстрированы на примере ин-ситу методов, сочетающих структурную характеристику, такую как синхротронное рассеяние рентгеновских лучей в больших и малых углах в геометрии скользящего пучка, и электрические [3] или теплофизические измерения с помощью сверхбыстрой калориметрии на чипе [4].

Перспективы создания ионпроводящих материалов с заданным размером и топологией наноканалов, используя подход “bottom-up”, будут проиллюстрированы на примере жидкокристаллических секторообразных лигандов [5]. Целенаправленное создание и фиксация структур с дальним порядком, таких как двойной гироид, может открыть новые возможности в дизайне мембран с эффективным ионным транспортом.

Ссылки

- [1] S. Fall, et al. Tailoring the microstructure and charge transport in conjugated polymers by alkyl side-chain engineering // Journal of Materials Science C – 2016. Vol. 4- P. 286-294.
- [2] O.A. Ibraikulov, et al. Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains: a prerequisite for high photovoltaic performances // Journal of Materials Chemistry A – 2018- Vol.6. P. 12038-12045.
- [3] E.S. Radchenko, et al. Impact of Solubility of Organic Semiconductors for Solution-Processable Electronics on the Structure Formation: a Real-Time Study of Morphology and Electrical Properties // Soft Matter – 2018. Vol. 14. P. 2560-2566.
- [4] A.P. Melnikov, M. Rosenthal, D.A. Ivanov. What Thermal Analysis Can Tell Us About Melting of Semicrystalline Polymers: Exploring the General Validity of the Technique // ACS MacroLetters – 2018- Vol. 7. P. 1426–1431.
- [5] J.J. Hernandez, et al. Bottom-Up Fabrication of Nanostructured Bicontinuous and Hexagonal Ion-Conducting Polymer Membranes // Macromolecules – 2017- Vol. 50. P. 5392–5401.

УДК

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИЗМЕНЯЕМОЙ ФОРМОЙ: ОТ ИДЕИ ДО ПРИМЕНЕНИЯ

Ионов Л.¹

¹ Байройтский университет, Байройт, Германия

E-mail: leonid.ionov@uni-bayreuth.de

Активное движение присуще всем видам живых организмов, от одноклеточных до человека. Движение обеспечивает ряд преимуществ для живых организмов, что позволяет им охотиться и прятаться от хищников, что в целом увеличивает их шансы на выживание. Разработка материалов, способных активно менять свою форму, может иметь большое значение для ряда технологических задач.

Деятельность моей группы в области разработки и понимания полимерных материалов, которые способны активно менять свою форму и демонстрируют потенциал применения для биомедицинской области, а также области интеллигентных волокон и текстилей будет представлена в этом выступлении. В частности, будут обсуждаться вопросы изготовления биоматериалов с использованием 4D биотехнологии [1,2], основанного на применении специальных полимеров, которые способны изменять свою форму. Будут показаны примеры применения подхода 4D биотехнологии для контролируемой инкапсуляции клеток, проектирования пористых каркасов с контролируемой пористостью и ориентацией пор, создания сложных трехмерных клеточных структур, а также изготовления микротканей. В области умных текстилей будут обсуждаться новые материалы и новые методы изготовления изменяющих форму волокон [3,4].

Ссылки

- [1] Apsite I., Uribe J., Posada A., Rosenfeld S., Salehi S., Ionov L. 4D Biofabrication of Skeletal Muscle Microtissues // Biofabrication – 2020. – № 12. – С. 015016.
- [2] Kirillova A., Maxson J., Gomillion C.T., Ionov L. 4D Bioprinting of Shape-Morphing Hydrogels // Advanced Materials – 2017. – № 29. – С. 170344.
- [3] Zakharov A., Pismen L.M., Ionov L. Shape-morphing architectures actuated by Janus fibers // Soft Matter – 2020. – DOI: 10.1039/C9SM02441G.
- [4] Ionov L., Stoychev G., Jehnichen D., Sommer J.U. Reversibly actuating solid Janus polymeric fibers // ACS Applied Materials & Interfaces – 2017. – № 9 (5). – С. 4873–4881.

УДК 547.73

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТОНИКИ

Лупоносов Ю. Н.,^{1,2} Солодухин А.Н.,¹ Балакирев Д.О.,¹ Пономаренко С.А.^{1,2}

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Профсоюзная 70, 117393*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы д.1-3, 119992*

E-mail: luponosov@ispm.ru

Донорно-акцепторные (Д-А) сопряженные олигомеры представляют огромный интерес, т.к. свойства таких соединений могут быть настроены не только заменой типа донорного или акцепторного фрагмента, но и длиной и природой сопряжённого спейсера между ними. В докладе будет представлен молекулярный дизайн, синтез и комплексное исследование свойств новых серий Д-А олигомеров разнообразного строения, имеющих в качестве сопряженного спейсера олигоотиофеновые звенья. Будут рассмотрены закономерности в изменении свойств таких олигомеров в зависимости от параметров их химической структуры. Полученные олигомеры обладают рядом ценных свойств и могут быть использованы в качестве фотоактивного слоя органических солнечных батарей (СБ) [1,2] и фотодетекторов [3], электролюминесцентных добавок в светоизлучающих диодах [4] или дырочно-транспортных слоев для перовскитных СБ. Некоторые из них обладают высокими значениями квантового выхода люминесценции с излучением в красном и ближнем ИК-диапазонах света.[4] Впервые с использованием таких соединений были получены люминесцентные полимерные композиты и нетканые материалы на основе полипропилена, полилактида и полиамида, которые могут быть использованы в качестве светопреобразующих покрытий и укрывных материалов.

Благодарность

Работы по направлению органических СБ выполнены в рамках гранта РНФ №19-73-10198, а по направлению органических фотодетекторов в рамках гранта РНФ №19-73-30028. Работы по полимерным люминесцентным материалам выполнены в рамках гранта РФФИ №18-29-17073.

Ссылки

- [1] Solodukhin A.N. Effect of branching on the physical and photovoltaic properties of donor-acceptor oligomers based on triphenylamine/ Luponosov Y.N. et.al// Mendelev Commun.- 2019. Vol. 29.- 385
- [2] Luponosov Yu.N. Effect of fused triphenylamine core in star-shaped donor- π -acceptor molecules on their physicochemical properties and performance in bulk heterojunction OSCs / Solodukhin A.N., Mannanov A.L., Parashuk D.Y., Ponomarenko S.A. // Dyes Pigments – 2020. Vol. 177.– 108260.
- [3] Mannanov A. L. Charge photogeneration and recombination in single-material organic solar cells and photodetectors based on conjugated star-shaped donor-acceptor oligomers / Luponosov Yu. N., Solodukhin A. N., Ponomarenko S.A., Parashuk D. Yu. // Organ. Electron. – 2020. Vol.78.– 105588.
- [4] Chang C.Y. Perovskite white light-emitting diodes based on a molecular blend perovskite emissive layer / Solodukhin A.N. et.al // J. Mater. Chem. C.– 2019. Vol. 7.– 8364.

УДК 546.46:547.62:54.057

ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Федин В.П.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск 630090, проспект академика Лаврентьева, 3

Пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) являются новым классом соединений и имеют перспективы широкого применения для создания нового поколения функциональных материалов с улучшенными или уникальными характеристиками. Важным преимуществом МОКП, по сравнению с другими пористыми материалами, является возможность направленного дизайна кристаллической структуры пористого каркаса, с заданной геометрией полостей и расположением функциональных групп на внутренней поверхности. В докладе будут представлены наши результаты [1,2] по синтезу МОКП, установлению строения и изучению их функциональных свойств с целью: 1) селективной сорбции и разделения газов, таких как CO_2 , CH_4 , N_2 , CO , ацетилен; 2) разделения бензола и циклогексана (рис. 1); 3) разработки сенсоров на ионы металлов и некоторые органические соединения; 4) энантиоселективного разделения.

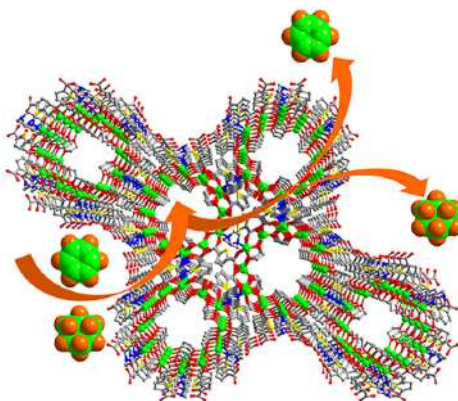


Рисунок 1. Разделение бензола и циклогексана на пористом металл-органическом координационном полимере.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-04001) и РНФ (грант № 19-73-20087).

Ссылки

- [1] Lysova A.A. et al. Tuning the Molecular and Cationic Affinity in a Series of Multifunctional Metal-Organic Frameworks Based on Dodecanuclear Zn(II) Carboxylate Wheels // J. Am. Chem. Soc. 2019. – Vol. 141, No. 43. – P. 17260–17269.
- [2] Cheplakova A.M. et al. Structural diversity of zinc(II) coordination polymers with octafluorobiphenyl-4,4'-dicarboxylate based on mononuclear, paddle wheel and cuboidal units // CrystEngComm. – 2019. Vol. 21, No. 15. P. – 2524–2533.

Устные доклады

УДК 691.175.664

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КЛИНООБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ

Анохин Д.В.^{1,2,3}, Графская К.Н.^{1,2}, Иванов Д.А.^{1,2,3}

¹ *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Институтский пер. 9*

E-mail: deniano@yahoo.com

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, п-т Ак. Семенова, 1*

³ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 72*

Самоорганизующиеся жидкокристаллические (ЖК) соединения привлекают интерес благодаря своей способности формировать четко определенные наноструктуры. В частности, ионные ЖК-материалы образуют хорошо организованные 2D и 3D водные каналы для изготовления эффективных ионопроводящих материалов для нанореакторов, фильтров и топливных элементов. В нашей группе разработан метод получения таких структур с использованием нековалентного взаимодействия между мезогенами, позволяющий получать пленки с одномерной, двумерной или трехмерной сеткой водных каналов заданного диаметра. [1-3]

В данной работе исследуются детали процессов структурообразования мезогенов и комплексов полимер-мезоген в зависимости от внешних условий (температура, влажность, пары органических растворителей). В частности, сообщается, что при комнатной температуре пиридиновые соли демонстрируют две фазы: стабильную колончатую и метастабильную кубическую гироидную. Последняя обнаруживает исключительную стабильность и замечательную сорбционную способность, обусловленную локальным упорядочением периферийных алкильных цепей. Для комплекса мезогена с поли(2-винил пиридином) установлено влияние степени нейтрализации на фазовое поведение и конформацию полимерной цепи. После фотополимеризации боковых групп полиоснование может быть извлечено из тонкой пленки для получения мембраны с регулярной сеткой нанопор, ориентированных нормально к поверхности. Полученные результаты могут помочь в разработке высокоэффективных протон-проводящих мембран для топливных элементов.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку (контракт № 14.587.21.0052 (RFMEFI58718X0052)). Работа выполнена в рамках госзадания 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации AAA-A19-119032690060-9).

Ссылки

- [1] K. N. Grafksaia, J. J. Hernandez Rueda, X. Zhu, V. M. Neripelov, D. V. Anokhin, M. Moeller, D. A. Ivanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 30240 (2015)
- [2] K. N. Grafksaia, D. V. Anokhin, B. I. Zimka, X. Zhu D. A. Ivanov, *Chem. Comm.* **53**, 13217 (2017)
- [3] D. V. Anokhin, K. N. Grafksaia, I. A. Izdelieva, X. Zhu, D. A. Ivanov, *Polymer*, **170**, 142-147 (2019)

УДК 54-126, 544.147, 544.187.2

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КВАДРАТИЧНОЙ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Балакина М.Ю.

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, 420088, ул. Ак. Арбузова, 8
E-mail: mbalakina@yandex.ru*

Обобщены результаты исследований, направленных на создание органических полимерных нелинейно-оптических (НЛО) материалов, проводимых в лаборатории функциональных материалов ИОФХ им. А.Е. Арбузова. Получены материалы на основе метакриловых и эпоксиаминных полимеров различного строения (линейных, разветвленных) с НЛО-активными фрагментами, содержащими азохромофоры в основной и боковой цепи, а также композиционные материалы с оригинальными хромофорами, содержащими хиноксалиновые фрагменты в составе сопряженного π -электронного мостика. Проанализированы различные факторы, определяющие квадратичную активность материала: содержание хромофорных групп, способ введения хромофоров в полимер, наличие невалентных взаимодействий в материале, влияние использованного протокола ориентирования хромофоров. Обсуждаются возможности молекулярного дизайна хромофоров и хромофор-содержащих материалов, сопровождающего разные стадии создания полимерных материалов с квадратичным НЛО откликом. Определены НЛО и электрооптические характеристики полученных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00232).

УДК 541.64:539.2

НОВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫЕ И ДИСИЛОКСАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Полинская М.С., Агина Е.В., Труль А.А., Чекусова В.П.,
Пономаренко С.А.

*Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, ул. Профсоюзная 70
E-mail: borshchev@ispm.ru*

В Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН успешно проводятся работы по синтезу и исследованию разнообразных сопряженных олигомеров и полимеров для применения в органической электронике. Нами впервые в мире была разработана синтетическая схема и синтезированы органические полупроводниковые материалы на основе [1]бензотиено[3,2-b]-бензотиофена (ВТБТ) [1] и тетратienoацена (ТТА), способные самоорганизовываться на поверхности воды. Полученные материалы успешно использовались для изготовления органических полевых транзисторов. Были изучены процессы самоорганизации тонких пленок кремнийорганических производных ВТБТ различного химического строения при их формировании ленгмюровскими методами, а также методами вращающейся подложки и дозирующего лезвия [2]. Новые полупроводниковые материалы успешно применялись для изготовления сверхчувствительных газовых сенсоров [3,4]. Чувствительность газовых сенсоров достигала 10 миллиардных долей аналита, что открывает новые области применения таких систем.

Благодарность

Синтез и исследования новых производных тетратienoацена выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10182).

Ссылки

- [1] Borshchev O., Sizov A., Agina E., Bessonov A. and Ponomarenko S. Synthesis of organosilicon derivatives of [1]benzothieno[3,2-b][1]-benzothiophene enabling efficient monolayer Langmuir-Blodgett organic field effect transistors // Chem. Commun. – 2017. Vol.53. – P. 885-888.
- [2] Agina E. V., Polinskaya M. S., Trul A. A., Chekusova V. P., Sizov A. S., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A. // Proc. of SPIE – 2017. 10365. 23.
- [3] Sizov A.S., Trul A.A., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Vasiliev A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. Highly sensitive air stable easy processable gas sensors based on Langmuir-Schaefer monolayer field-effect transistors for multiparametric H₂S and NH₃ real-time detection // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2018. 6. - P. 9649-9659.
- [4] Trul A. A., Sizov A. S., Chekusova V. P., Borshchev O. V., Agina E. V., Shcherbina M. A., Bakirov A. V., Chvalun S. N. and Ponomarenko S. A. Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistors // J Mater Chem C. – 2018. 6. - P. 9649-9659.

УДК 541.64:539.2

ФОТОХРОМНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНАЯ ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОНИКИ И ОПТИКИ

Бугаков М.А.¹, Бойко Н.И.¹, Шибает В.П.¹, Audia B.², Cipparrone G.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991 Москва, Россия,

²Department of Physics, University of Calabria, 87036, Rende CS, Italy

E-mail: miron.bugakov@vms.chem.msu.ru

В настоящее время, в связи с интенсивным развитием микроэлектроники, фотоники и оптики, значительное внимание уделяется разработке подходов к созданию новых функциональных материалов. Основой таких материалов могут служить жидкокристаллические (ЖК) фотохромные блок-сополимеры, сочетающие свою микрофазово-разделенную структуру с анизотропией жидких кристаллов и чувствительностью к внешним полям, в частности, к световому воздействию.

В работе продемонстрирована возможность использования ЖК ди- и триблок-сополимеров, содержащих акриловый фенилбензоатный ЖК субблок и субблоки поливинилпиридина с водородно-связанными азобензолсодержащими фрагментами (Рисунок), в качестве материалов для латентной записи информации и голографической записи поляризационных решеток. Для записи использовали линейно-поляризованный свет или два циркулярно-поляризованных луча с противоположной поляризацией.

Доказано строение полученных блок-сополимеров, изучено их фазовое поведение, морфология, фотооптические свойства, проведен анализ влияния их строения и термической обработки на дифракционную эффективность записанных решеток. Показана возможность удаления фотохромных групп из пленок полимеров с целью расширения рабочего спектрального диапазона полученных дифракционных решеток.

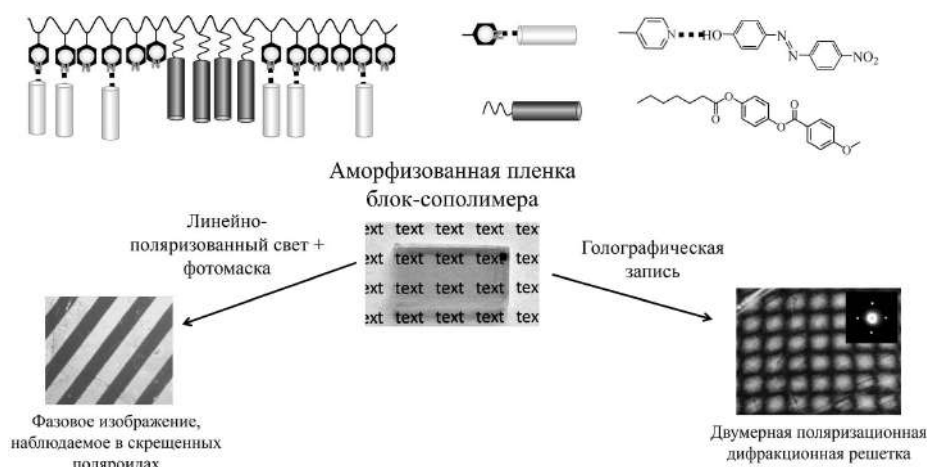


Рисунок. Схематическое строение ЖК блок-сополимеров и возможности их использования.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-13-00029.

УДК 541.64, 54-126, 544.032.52, 547.86

НОВЫЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ХРОМОФОРЫ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Вахонина Т.А.¹, Фазлеева Г.М.¹, Исламова Л.Н.¹, Калинин А.А.¹, Мухтаров А.Ш.¹,
Шарипова А.В.¹, Шмелев А. Г.², Балакина М.Ю.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
РАН, Казань, 420088, ул. ак.Арбузова, 8

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН,
г. Казань, 420029, Сибирский тракт, 10/7

E-mail: TanyaVakhonina@yandex.ru

Для получения полимерных материалов с квадратичной нелинейно-оптической (НЛО) активностью были синтезированы новые гетероциклические хромофоры, содержащие в своем составе гидроксильную группу, которые вводили в боковую цепь сополимеров ММА-со-МАК, содержащих 5, 6 и 15 моль.% звеньев метакриловой кислоты, с использованием полимераналогичных реакций этерификации. Этерификацию по методу Стеглиха проводили в мягких условиях в растворе ТГФ при комнатной температуре (см. Рис. 1).

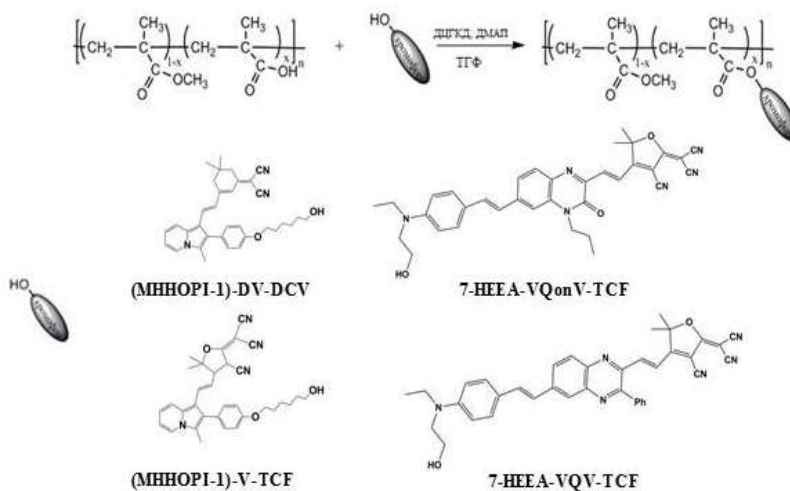


Рисунок 1. Схема получения метакриловых сополимеров с гетероциклическими хромофорами в боковой цепи

Сополимеры представляют собой аморфные порошки хорошо растворимые в полярных растворителях. Структура полученных сополимеров подтверждена физико-химическими методами. Методом ¹H ЯМР было определено содержание хромофора в сополимерах и рассчитана степень функционализации, которая составила от 60% до 80% для различных хромофоров. Определены термические свойства сополимеров (T_c, T_{10%}) и их НЛО характеристики.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-1021

УДК 544.034.7

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА / ХЛОРИД ХОЛИНА

Воробьев В.К.¹, Смирнов М.А.¹, Смирнов А.В.², Соколова М.П.^{1,3}

¹ Институт Высокомолекулярных Соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О. 31.

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект 49.

³ Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Санкт-Петербург, Университетская набережная 7-9.

E-mail: vrbvrbvrb@mail.ru

Перспективным направлением в настоящее время является получение твердых полимерных электролитов на основе полисахаридов в составе гибких аккумуляторов [1]. Для регулирования физико-химических свойств полисахаридов в последние годы большое внимание уделяют глубоким эвтектическим растворителям (ГЭР) как отдельному типу ионных жидкостей. В связи с этим целью данной работы является получение хитозановых пленок, содержащих ГЭР на основе хлорида холина и молочной кислоты (МК) и изучение их электрохимических свойств. Содержание ГЭР в пленках варьировали от 0 до 82 масс.%. Для этого компоненты ГЭР и хитозан растворяли в воде в различном соотношении с последующим формированием пленок методом высушивания. Структура пленок была изучена с помощью малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния. Электрохимические свойства были исследованы методом спектроскопии электрохимического импеданса. Результаты ИК-спектроскопии показали, что формирование ГЭР в пленке происходит при концентрации ГЭР 67 масс.% и выше. Это приводит к значительному увеличению протонной проводимости до максимального значения 1,7 мСм/см при содержании ГЭР 82 масс.%. При повышении содержания ГЭР наблюдается уменьшение значения энергии активации, что позволяет предположить изменение механизма ионной проводимости. Рост концентрации ГЭР > 67 масс.% приводит к экспоненциальному росту концентрации носителей заряда за счет увеличения числа свободных карбоксильных групп МК.

Благодарность

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Нанотехнологии», а также Инжиниринговому центру СПбГТИ(ТУ). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-08-01392 а).

Ссылки

[1] Yusuf, S.N.F. Preparation and electrical characterization of polymer electrolytes: A review / S.N.F. Yusuf, S.Z. Yusof, M.Z. Kufian // Materials Today: Proceedings. –2019. – Vol.17. – P. 446-458.

УДК 541.64:539.2

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Дериков Я.И., Углова Е.Р., Карпов О.Н., Тальрозе Р.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: derikov@ips.ac.ru

Квантовые точки (КТ) CdSe/ZnS типа ядро-оболочка представляют большой интерес как флуоресцентные неорганические наночастицы (НЧ), обладающие высоким квантовым выходом флуоресценции и стабильными во времени оптическими свойствами. Полимерные стабилизаторы, несущие функциональные группы или блоки для взаимодействия с поверхностью КТ, расширяют спектр их применимости в композиционных материалах, а также позволяют влиять на оптические свойства КТ, задавая расстояние между квантовой точкой и плазмонной наночастицей в системах КТ-диэлектрик-плазмонная НЧ [1,2].

Диблок-сополимеры стирола и поли-4-винилпиридина (П4ВП), стирола и полиакриловой кислоты (ПАК) в данной работе были предложены в качестве стабилизаторов квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS. Блок ПАК ($3\text{-}6 \times 10^3$), равно как и блок П4ВП ($2\text{-}8 \times 10^3$), обеспечивали связывание с поверхностью КТ. Блок полистирола ($20\text{-}60 \times 10^3$) отвечал за диспергируемость квантовых точек в неполярных растворителях и задавал основные механические и физико-химические свойства пленкам композитов. Изучалась фотостабильность КТ с предложенными полимерными, а также исходными низкомолекулярными стабилизаторами при облучении УФ лазером, а также агрегативная устойчивость КТ при центрифугировании.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-73-00326.

Ссылки

1. Ribeiro T., Prazeres T.J.V., Moffitt M., Farinha J.P.S. Enhanced Photoluminescence from Micellar Assemblies of Cadmium Sulfide Quantum Dots and Gold Nanoparticles // J. Phys. Chem. C – 2013. Vol. 117, P. 3122-3133.
2. Quach A.D., Crivat G., Tarr M.A., Rosenzweig Z. Gold Nanoparticle-Quantum Dot-Polystyrene Microspheres as Fluorescence Resonance Energy Transfer Probes for Bioassays // J. Am. Chem. Soc. – 2011. Vol. 133, P. 2028-2030.

УДК 541.141/141.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ПРОБЛЕМЕ РАЗРАБОТКИ ЭФФЕКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Комаров П.В.^{1,2}, Гусева Д.В.², Рудяк В.Ю.³, Гаврилов А.А.³, Иванов В.А.³, Tung S.-H.⁴

¹ ИНЭОС РАН, Москва, 119991 ул. Вавилова 28

² Тверской государственный университет, Тверь, 170002 Садовый пер. 35

³ Московский государственный университет, Москва, 119991 Ленинские горы 1-2

⁴ National Taiwan University, Taipei, 10617 No.1, Sec. 4, Roosevelt Rd.

E-mail: pv_komarov@tversu.ru

Увеличение населения планеты, сопровождающееся ростом выбросов CO₂ вследствие постоянного наращивания производства электроэнергии с использованием традиционных видов топлива, требует перехода на альтернативные источники электроэнергии. В этой связи солнечная энергетика рассматривается как перспективная экологически чистая технология. Применение полимерных материалов в качестве основы фотоэлементов может обеспечить высокую технологичность и дешевизну производства солнечных батарей большой площади. В докладе обсуждаются проблемы моделирования фотоактивного слоя (ФС) полимерных солнечных батарей. Как правило, ФС представляет собой наноккомпозит, в котором в качестве матрицы используются сопряженные полимеры, а в качестве наполнителя используются фуллерены или неорганические квантовые точки. Благодаря π-π связям в структуре сопряженных полимеров присутствуют кристаллические домены, играющие важную роль в формировании их свойств. Однако, в настоящее время методы компьютерного моделирования обладают весьма ограниченными возможностями для построения моделей полимерных материалов с учетом их кристаллизации. Мы расширили возможности используемого нами метода диссипативной динамики частиц, чтобы учитывать кристаллизруемость сопряженных полимеров. Разработанная нами reverse-mapping процедура («обратного отображения») позволяет реализовать построение атомистических моделей образцов ФС с использованием уравновешенных состояний моделируемых систем, полученных на мезомасштабном уровне, что открывает возможности для построения многомасштабных схем моделирования полимерных фотоактивных наноккомпозитов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-53-52004) и Министерства науки и технологий Тайваня (Project MOST 108-2923-E-002-001-MY3).

УДК 544.6.018.47-036.5, 546.26-162, 544.23.022.246

МОДИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМА ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НАНОАЛМАЗАМИ

Кульвеллис Ю.В.¹, Примаченко О.Н.², Одинокоев А.С.³, Швидченко А.В.⁴, Юдина Е.Б.⁴,
Гофман И.В.², Мариненко Е.А.², Байрамуков В.Ю.¹, Лебедев В.Т.¹, Вуль А.Я.⁴

¹ *Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Орлова Роца, 1, Ленинградская обл.*

² *ФГБУН ИВС РАН, С.-Петербург, Большой пр. ВО, 31*

³ *ФГУП «РНИЦ «Прикладная химия», С.-Петербург, ул. Крыленко, 26А*

⁴ *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Политехническая ул., 26*
E-mail: kulvelis_yv@pnpi.nrcki.ru

Протонопроводящие мембранные материалы типа Nafion® и Aquivion® занимают важное место в работе водородных топливных элементов в современных энергетических установках широкого диапазона мощности. Для эксплуатационных свойств мембраны важны ее протонная проводимость и прочностные характеристики. Транспорт протонов обеспечивает полимерная матрица на основе политетрафторэтилена с –SO₃H-группами в боковых цепях, которые формируют гидрофильную фазу (связную сеть внутренних каналов, заполняемых водой) в гидрофобной полимерной матрице. Диффузия протонов происходит по цепочке молекул воды посредством перескока протона от одной молекулы к другой (механизм Гротгуса).

Для повышения протонной проводимости и механической прочности мембран Nafion® и Aquivion® нами использованы модифицирующие добавки в виде функционализированных наномалмазов. Наномалмазы, полученные методом детонационного синтеза, имеют размеры 4-5 нм, различный знак заряда поверхности, которым можно управлять, и различные функциональные группы на поверхности (-H, -OH, -COOH, -SO₃H).

В полученных композиционных мембранах, при содержании наномалмазов до 1-2 вес.%, в зависимости от знака заряда наномалмазов, формируются структуры, способствующие росту протонной проводимости. Наномалмазы, обладая гидрофильной поверхностью, формируют дополнительные центры адсорбции протонов, обеспечивая эффективный перенос протонов вдоль границы раздела алмаз-полимер [1,2].

Благодарность

Работа поддержана РФФИ (грант № 19-03-00249).

Ссылки

[1] Yu.V. Kulvelis, O.N. Primachenko, A.S. Odinokov, A.V. Shvidchenko, V.Yu. Bayramukov, I.V. Gofman, V.T. Lebedev, S.S. Ivanchev, A.Ya. Vul, A.I. Kuklin & B. Wu // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. Vol. 28, № 2. P. 140-146.

[2] О.Н. Примаченко, Ю.В. Кульвеллис, В.Т. Лебедев, А.С. Одинокоев, В.Ю. Байрамуков, Е.А. Мариненко, И.В. Гофман, А.В. Швидченко, А.Я. Вуль, С.С. Иванчев // Мембраны и мембранные технологии. – 2020. Т. 10, № 1. С. 3-12.

УДК 541.64:547.979.733

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Моисеева К.Е.¹, Головашова Е.С.¹, Агеева Т.А.¹, Койфман О.И.¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: 13.06.mojs.ksen@bk.ru

В последнее время все больший интерес представляют исследования металлоорганических каркасных полимеров (МОКП) – кристаллических координационных соединений с 1-, 2-, 3-мерной структурой, состоящей из металлических ионов или кластеров, связанных органическими линкерами. Уникальные физико-химические свойства делают МОКП перспективными материалами для создания сенсоров, гетерогенного катализа, в качестве фотокатализаторов и катализаторов в реакциях окисления природных соединений [1,2].

Одним из преимуществ микроволнового синтеза, является сокращение времени реакции и повышение выхода основного продукта. Установлено, что микроволновой синтез ускоряет реакцию получения МОКП примерно в 10 раз по сравнению с гидротермическим синтезом при той же температуре. Ускорение синтеза МОКП объясняется сочетанием быстрого растворения соли металла и ускорения конденсации кислородно-металлических сетей [3]. В данном исследовании были получены МОКП на основе октакарбоксифталоцианинатов металлов (Al, Cu, Co, Zn) и терефталевой кислоты синтезом в микроволновом поле. Соединения были охарактеризованы спектральными, термогравиметрическими методами и установлены свойства ряда полученных соединений. Данные указывают на несомненную перспективность синтезированных МОКП в качестве сенсоров с селективно сорбирующей способностью, селективных катализаторов и в ряде других применений, которые будут исследованы в дальнейшей работе.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 18-03-00986)

Ссылки

- [1] Wen-Yang G., Chrzanowski M. Metal–metalloporphyrin frameworks: a resurging class of functional materials // Chemical Society Reviews. 2014. - N 43. - P. 5841-5866.
- [2] E Güzel, A Koca, MB Koçak Anionic water-soluble sulfonated phthalocyanines: microwave-assisted synthesis, aggregation behaviours, electrochemical and in-situ spectroelectrochemical characterization//Supramolecular Chemistry -2017. N 29 (7) - P. 536-546.
- [3] Haque E., Jhung S. Synthesis of isostructural metal–organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: Effect of synthesis methods and metal ions// Chemical Engineering Journal. - 2011. N. 173. - P. 866– 872.

УДК 544.653:541.64

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И ПОЛИПИРРОЛА

Смирнов М.А., Воробьев В.К., Боброва Н.В., Соколова М.П.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,

Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О. д.31.

E-mail: smirnov_michael@mail.ru

Электроактивные гидрогели привлекают внимание как электроды для источников тока [1], химические сенсоры и элементы электроуправляемых устройств [2]. Однако, периодическое электрохимическое воздействие прикладываемое к таким материалам обычно приводит к ухудшению их свойств. В связи с этим, представляет интерес исследование изменения электрохимических характеристик, структуры и морфологии электропроводящих гидрогелей при циклическом электрохимическом воздействии на них. В данной работе исследовано электрохимическое поведение гидрогелей на основе полианилина и полипиррола при многократном повторении (>10000) циклов гальваностатического заряда-разряда в области потенциалов (относительно хлоридсеребряного электрода) 0..700 и -500..500 мВ, соответственно. Через определенное количество зарядно-разрядных циклов были измерены циклические вольтамперограммы и спектры электрохимического импеданса. Для гидрогелей на основе полианилина в ходе эксперимента происходило снижение интенсивности и изменение положения пиков на циклических вольтамперограммах. Данные электрохимического импеданса показывают увеличение диффузионных ограничений движению ионов в геле и снижение интенсивности окислительно-восстановительных процессов в проводящем полимере при циклировании. Изменение морфологии и химической структуры гидрогелей при циклическом электрохимическом воздействии изучено с помощью методов растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-03-01167 а). При проведении исследований было использовано оборудование Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

Ссылки

- [1] Smirnov, M.A. Electroconductive fibrous mat prepared by electrospinning of polyacrylamide-g-polyaniline copolymers as electrode material for supercapacitor / M.A.Smirnov, E.V.Tarasova, V.K.Vorobiov, I.A.Kasatkin, V.Mikli, M.P.Sokolova, N.V.Bobrova, V.Vasiljeva, A.Krumme, A.V.Yakimanskiy // J. Mater. Sci. 2019. Vol. 54, P. 4859-4873.
- [2] Дмитриев, И.Ю. Электромеханический отклик и структура композиционных систем хитозан-полианилин / И.Ю.Дмитриев, Е.Ю.Розова, З.Ф.Зоолшоев, П.В.Нестеров, И.С.Курындин, Е.С.Крайнюков, С.В.Лебедев, Г.К.Ельяшевич // Высокомол. Соед. Сер. А. 2018. т. 60, № 3. С. 217-226.

УДК 54.185+541.65+541.67

СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА И СЕРЕБРА

Стрельцов Д.Р.^{1,2}, Вдовиченко А.Ю.^{1,2}, Сахарутов Д.А.², Чвалун С.Н.^{2,1}

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная 70*

² *НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова 1
E-mail: streltsov.dmitry@gmail.com*

В докладе представлены результаты исследования морфологии поверхности, кристаллической структуры, электрических и оптических свойств тонкопленочных наноконпозитов на основе поли-п-ксилилена и серебра (ППК-Ag), и поли-хлор-п-ксилилена и серебра (ПХПК-Ag), синтезированных методом низкотемпературной газофазной полимеризации на поверхности. В этом процессе на подложку, охлажденную до температур кипения жидкого азота, совместно осаждают пары мономера и металла (полупроводника), после чего в процессе медленного нагревания конденсата происходит полимеризация мономера, при этом полимерная матрица препятствует агрегации наночастиц в более крупные кластеры. Данный метод позволяет получать наноконпозиты с контролируемым размером наночастиц размером до 2 нм с узким распределением по размерам, равномерно распределенных в полимерной матрице.

Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеновского рассеяния в больших углах исследована их морфология и структура. Обнаружено, что на морфологию наноконпозитов существенно влияют как концентрация серебра, так и природа полимерной матрицы. Методами ИК-, УФ-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы оптические свойства синтезированных наноконпозитов. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что серебро в наноконпозитах способствует фотоокислению полимерной матрицы. Полученные спектры комбинационного рассеяния наноконпозитов с серебром существенно отличались от спектров исходной полимерной матрицы, что, вероятно, связано с усилением комбинационного рассеяния адсорбированных на поверхности наночастиц групп за счет поверхностного плазмонного резонанса. Проведены эксперименты по исследованию механизма формирования наноконпозитов ППК-Ag методом диэлектрической спектроскопии in-situ, результаты которых указывают на то, что формирование структуры наноконпозита продолжается и после окончания полимеризации мономера.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 18-03-00662а, 18-03-00582а).

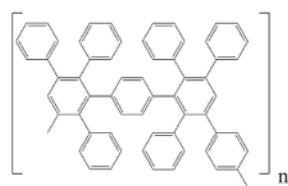
УДК 541.6

КОНФОРМАЦИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИНЕЙНЫХ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

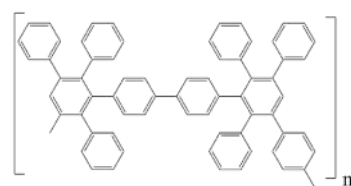
Цветков Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9, Россия
E-mail: n.tsvetkov@spbu.ru

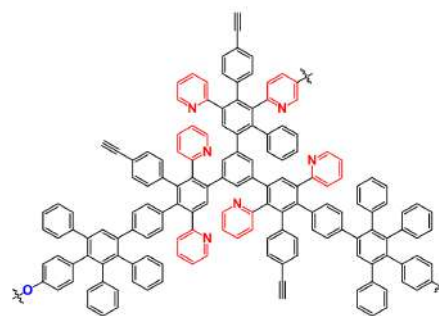
С помощью реакции циклоприсоединения (Дильса — Альдера) можно синтезировать как линейные, так и сверхразветвлённые полифенилены с уникальной химической структурой макромолекул. Эта структура определяет необычные физико-химические характеристики таких макромолекул в разбавленных растворах. Методы молекулярной гидродинамики и оптики позволяют не только получить полный набор основных физико-химических характеристик макромолекул в растворах, но и провести комплексный анализ их конформационных свойств. Важно отметить, что количественные данные о конформации и физических свойствах макромолекул в растворах можно получить лишь при наличии достаточного числа узких фракций в широких гомологических рядах соответствующих полимеров. Нами были исследованы различные линейные и сверхразветвленные полифенилены, а также дендримеры, структуры некоторых, из которых, представлены ниже.



ПФФ-1



ПФФ-2



СРППФ

Показано, что, несмотря на близость структур полимеров ПФФ-1 и ПФФ-2 их макромолекулы в растворах имеют совершенно различные локальные конформации. Обнаружено, что в полярных растворителях неполярные макромолекулы ПФФ приобретают дипольный момент, который кардинальным образом меняет их электрооптические и динамические характеристики в электрических полях. Впервые выполнено фракционирование СРППФ и экспериментально обнаружены необычные для разветвленных полимеров показатели степени в соотношениях Марка-Куна-Хаувинка. Установлено, что макромолекулы сверхразветвленных СРППФ обладают значительной асимметрией формы. Показано, что гидродинамические характеристики СРППФ в растворах близки к соответствующим параметрам для пиридилфениленовых дендримеров и подобны сплошным частицам дискообразной формы.

УДК 541.64:541.18:544.72:537.31

ГРАДИЕНТНАЯ СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ ИЗ САЖЕНАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Яблоков М.Ю.¹, Щеголихин А.Н.², Лебедев О.В.¹ Озерин А.Н.¹¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, ул. Профсоюзная, 70*² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail: yabl1@yandex.ru*

Создание градиентных полимерных композитов является одной из важных задач в области полимерного материаловедения. Регулирование распределения дисперсного наполнителя, особенно вблизи поверхности композиционных материалов, с целью управления механическими, электрическими, термическими свойствами, позволяет существенно расширить область применения и эффективность использования композитов. В данной работе исследовались градиентные полимерные материалы, состоящие из саженаполненного полипропилена, со свойствами поверхности, существенно отличающимися от объемных. Целью данной работы является исследование обогащения поверхности композита углеродной сажей с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Образцы композиционного материала были получены путем смешения сажи и полипропилена в расплаве с помощью компаундера и дальнейшего термопрессования. Концентрация углерода в композитах составляла от 1 до 15% (масс). Термически обработанные образцы обладали повышенной поверхностной электропроводностью, по сравнению с необработанными образцами. Причиной этого, по-видимому, является миграция наполнителя на межфазный интерфейс [1]. Для проверки предположения об обогащении поверхностного слоя углеродным наполнителем образцы были исследованы с помощью отражательной спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры КР были получены от образцов, срезанных перпендикулярно плоскости прессования. В спектрах наблюдались D и G линии углерода. При сканировании лазерным пучком перпендикулярно границе раздела был получен набор данных, из которых был оценен градиент концентрации сажи вблизи поверхности. Было установлено, что в ходе модифицирования образцов при их прогревании происходит перераспределение содержания сажи в образцах, и обогащение сажей поверхностного слоя.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–19112.

Ссылки

[1] Лебедев О.В., Яблоков М.Ю., Мухортов Л.А., Гончарук Г.П., Озерин А.Н. Миграция углеродных наночастиц на поверхность расплава полимерного композитного материала// ДАН. – 2019. – Т. 489. – № 4. – С. 373–378.

УДК 537.9

ТЕТРААНИЛИН С КОНЦЕВЫМИ ФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ КАК НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛОГ ПОЛИАНИЛИНА

Ягудаева Е.Ю.¹, Кононов Н.Н.², Малахов С.Н.³, Коровин А.Н.⁴, Фирсова М.С.^{1,5},
Ничуговский А.И.⁵, Зубов В.П.^{1,5}

¹ ИБХ РАН, 117997 Москва, ул. Миклухо-Маклая 16/10

² ИОФ РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова 38

³ НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1

⁴ LG TSM, Москва, 115054 Москва, пл. Павелецкая, 2 стр.3

⁵ РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр-т Вернадского 86

E-mail: elena-yagudaeva@yandex.ru

Композиты на основе нанокремния и полианилина, являющегося полисопряженным проводящим полимером могут быть перспективными материалами для использования в в энергетике (суперконденсаторы, литий-ионные аккумуляторы) [1]. Олигоанилины обладают электронной проводимостью, поэтому характеристики материалов на их основе за счет возможности достоверного управления и контроля их структуры и более широкого круга растворителей могут превосходить таковые на основе полианилина. В настоящей работе синтезирована наиболее устойчивая низкомолекулярная проводящая форма олигоанилина: тетраанилин с концевыми фенильными группами (TANI).

Целью настоящей работы было получение композитов TANI с наночастицами кремния (nc-Si), которые могут обеспечивать быструю передачу электронов в процессе окислительно-восстановительных реакций, что делает весьма перспективным их применение в качестве суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов.

Синтезирован и охарактеризован физико-химическими методами анализа тетраанилин с концевыми фенильными группами в формах лейкоэмеральдина (TANI-LEB) и эмеральдина (TANI-EB), разработана методика протонирования TANI-EB толуолсульфоновой (TSA) и камфоросульфоновой (CSA) кислотами в смесях растворителей на основе толуола, ДМСО, изобутилового спирта, этанола и формирования композитных структур «металл|nc-Si/TANI-EB/TSA|металл». Разработана технология нанесения пленок TANI-EB/TSA и композитов nc-Si/TANI-EB/TSA на подложки с предварительно напыленными в вакууме металлическими электродами методом drop-casting. Впервые обнаружен синергетический эффект роста электрофизических показателей композитов nc-Si/TANI-EB/TSA по сравнению с nc-Si, а именно увеличение статической диэлектрической проницаемости до 7 раз ($\epsilon = 67$) и увеличение проводимости до 10 раз ($\sigma = 10^{-5}$ См/см при 1 МГц).

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00909). Работа частично выполнена с использованием оборудования РЦ ОМС НИЦ «Курчатовский институт».

Ссылки

[1] Supercapacitor electrodes based on polyaniline-silicon nanoparticle composite. / Qiang Liu [et al.] // Journal of Power Sources – 2010 – V 195– P 3956–3959.

Стендовые доклады

УДК 541.64:66.071.6

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИБЕНЗОДИОКСАНА РІМ-1 НА ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Алентьев А.Ю.¹, Старанникова Л.Э.¹, Никифоров Р.Ю.¹, Безгин Д.А.¹, Пономарев И.И.²,
Волкова Ю.А.², Благодатских И.В.², Ямпольский Ю.П.¹

¹ ФГБУН ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29.

² ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.

E-mail: alentiev@ips.ac.ru

Лестничный полибензодиоксан РІМ-1, благодаря особенностям упаковки цепей и сочетанию высокой проницаемости и селективности газоразделения, является перспективным материалом для газоразделительных мембран. Для выяснения причин формирования такой упаковки цепей в настоящей работе производилась модификация химической структуры элементарного звена РІМ-1 посредством полимераналогичных превращений и направленного дизайна строения основной цепи. РІМ-1 с высокой молекулярной массой (около 90 кДа) был синтезирован осадительной поликонденсацией в ДМСО. Модификацию РІМ-1 бензанилидами проводили по реакциям с участием нитрильной группы с использованием селективной реакции хиназолинового синтеза. Модификацию основной цепи проводили с помощью синтеза сополимеров на основе тетрагидроксиантраценов. С помощью методов БЭТ и ВЈН исследовали удельную площадь поверхности и пористость модифицированных полимеров. Для пленкообразующих образцов полимеров исследовали газоразделительные характеристики. Коэффициенты проницаемости газов He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ измеряли хроматографическим методом при температуре 22±2 °С. Показано, что замещение CN групп на хиназолиновые группы приводит к уменьшению газопроницаемости, но и к принципиально разным последствиям для различных пар газов. Замещение CN групп на хиназолиновые приводит к резкому увеличению селективности разделения пар газов O₂/N₂, CO₂/N₂ и H₂/N₂, но не приводит к увеличению селективности пар газов, содержащих метан. По-видимому, роль CN групп в создании специфической структуры РІМ-1, являющейся высокопроницаемой и селективной по отношению к метану, крайне важна. Замещение этих групп на объемистые хиназолиновые приводит к нарушению этой специфической структуры и к изменению распределения элементов свободного объема по размерам. Модификация основной цепи тетрагидроксиантраценами приводит к увеличению удельной площади поверхности, пористости и газопроницаемости, но и к уменьшению селективности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-08-00472

УДК 547.514.72

СИНТЕЗ, СОРБЦИОННЫЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Алентьев Д.А.¹, Зоткин М.А.¹, Шорунов С.В.¹, Гаврилова Н.Н.², Бахтин Д.С.¹, Борисов И.Л.¹,
Волков А.В.¹, Бермешев М.В.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Возможность синтеза норборненов с широким кругом заместителей по реакциям циклоприсоединения в совокупности со способностью замещённых норборненов активно полимеризоваться по различным механизмам делает полинорборнены удобными объектами для изучения взаимосвязей между структурой полимеров и их свойствами [1]. Знание этих взаимосвязей необходимо для возможности направленного создания функциональных материалов различного назначения, в том числе мембранных материалов для газо- и пароразделения, материалов для хранения и транспортировки газов.

Одним из подходов к увеличению газопроницаемости полимеров является введение в их структуру жёстких и объёмных карбоциклических фрагментов [2, 3]. В настоящей работе этот подход был применён для полинорборненов. По реакции Дильса-Альдера был синтезирован ряд норборненов с различными карбоциклическими заместителями, изучена их метатезисная и аддитивная полимеризация (Схема 1).

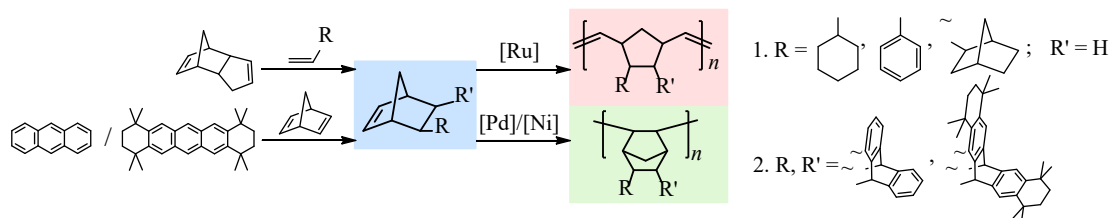


Схема 1. Синтез и полимеризация норборненов с карбоциклическими заместителями.

Исследование газотранспортных свойств синтезированных полимеров подтвердило, что введение карбоциклических заместителей в боковую цепь полинорборненов способствует увеличению их газопроницаемости. Изучение полимеров методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показало, что наличие карбоциклических фрагментов способствует формированию микропористой структуры с большой удельной поверхностью.

Ссылки

- [1] Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В. и др. // Успехи химии. – 2011. – Т. 80 (4). – С. 362-383.
- [2] Hu Y., Shiotsuki M. et al. // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41 (22). – P. 8525-8532.
- [3] Carta M., Malpass-Evans R. et al. // Science. – 2013. – Vol. 339 (6117). – P. 303-307.

УДК 541(64+14+183)

ФОТО- И МЕХАНО- ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Баленко Н.В.¹, Бобровский А.Ю.¹, Шибает В.П.¹

¹ Химический факультет МГУ, Москва, 119991, Россия

E-mail: balenko.nik.msu@gmail.com

Создание композиционных материалов, состоящих из аморфных полимерных эластичных матриц и диспергированных в них жидких кристаллов представляет значительный научный интерес и служит основой для разработки новых фото- и механо-чувствительных композитов с управляемыми оптическими свойствами. В таких системах реализовано сочетание механических свойств эластомеров и уникальных оптических свойств низкомолекулярных жидких кристаллов.

В данной работе впервые были получены ЖК композиты на основе плёнок аморфных эластомеров (SEBS, PDMS) с диспергированными в них каплями холестерических жидких кристаллов (рис. 1).



Рисунок 1. Фотография образца композита на основе холестерика, диспергированного в полисилоксановой матрице. Хорошо видно селективное отражение света в зелёной области спектра.

Обнаружено, что под действием механического поля происходит изменение спектральных свойств плёнок ЖК композитов, таких как селективное отражение света. Особый интерес представляют собой полученные и исследованные в работе композиты с фоточувствительными холестерическими жидкими кристаллами, облучение которых позволяет управлять спектральным положением, интенсивностью селективного отражения света и другими оптическими свойствами.

Изучено влияние состава ЖК композитов, степени растяжения и времени облучения полимерных пленок на изменение их оптических свойств (селективное отражение света, двулучепреломление, дихроизм, светорассеяние).

Полученные полимерные композиты являются перспективными для разработки нового поколения оптомеханических сенсоров растяжения и деформации.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-03-00337) и Российского научного фонда (19-13-00029).

УДК 54.057

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ

Белова А.С.¹, Кононевич Ю.Н.¹, Анисимов А.А.¹, Сажников В.А.², Щеголихина О.И.¹,
Музафаров А.М.^{1,3}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

² Центр фотохимии РАН, Москва, ул. Новаторов, 7А

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, ул. Профсоюзная, 70

E-mail: belova.asya@gmail.com

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

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

В данной работе нами были получены мультихромофорные системы с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе различных флуорофоров (нафталин, дибензоилметанат дифторида бора, перилен диимид) и силоксановых матриц линейного и циклического строения (рисунок 1).

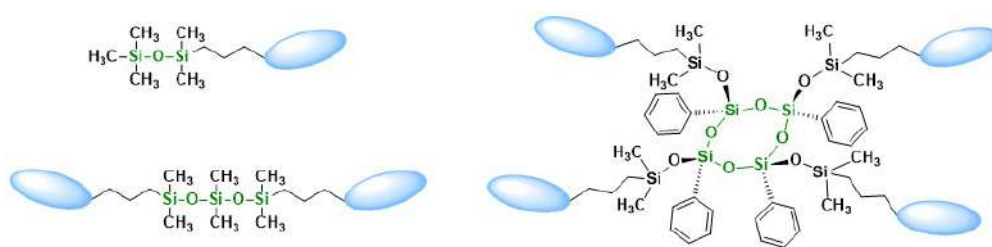


Рисунок 1. Мультихромофорные системы с мономер-эксимерной флуоресценцией.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 18-73-10152)

УДК 539.264

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ POLY(C3) С ПЛОТНОУПАКОВАННЫМИ ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ

Е. Берсенева^{1,2,3}, А. Марьясевич^{1,2}, Д. Анохин^{1,2}, Жак Пенель, Д. Иванов^{1,2,3,4}

¹ Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
Институтский переулок, д.9, Долгопрудный, 1417071, Россия

² Институт проблем химической физики, Российская академия наук, просп. Семенова, д.1,
Черноголовка, Московская обл., 142432

³ Химический факультет, МГУ им.М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия

⁴ Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS), CNRS UMR 7361,
15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse (France)
E-mail: bersenev.ea@phystech.edu

В данной работе исследованы свойства полимера с двумя плотноупакованными боковыми цепями – C₈F₁₇ присоединенных к каждому третьему атому основной цепи. Такая архитектура позволяет избежать слишком плотной упаковки, в то же время сохраняя высокую плотность мезогенов. На кривых ДСК при нагреве наблюдается два основных характеристических перехода. [1].

В дифракционном эксперименте обнаруживается два набора эквидистантных пиков: первый, с большим межслоевым расстоянием (38.5 Å), может быть идентифицирован как SmB, второй набор с межслоевым расстоянием 28.6 Å может быть описан фазой SmC.

В тонкой пленке наблюдается несколько порядков дифракции от смектических слоев и сильный экваториальный пик на расстоянии 5Å. Это отвечает плотной упаковке перфторированных боковых цепей. Причиной сосуществования фаз является тот факт, что расстояние между карбоксильными кислородами, присоединенными к одному атому и вдоль цепи является очень близким. Это ведет к образованию двух независимых конформаций основной цепи с разными типами упаковки боковых цепей, что подтверждено моделированием.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания 0074-2019-0014 (No гос. регистрации AAAA-A19-119101590029-0), а также при финансовой поддержке мегагранта 075-15-2019-1889.

Ссылки

[1] Illy N., Bersenev E., et al Synthesis and Solid-State Properties of PolyC3 (Co)polymers Containing (CH₂-CH₂-C(COOR)₂) Repeat Units with Densely Packed Fluorocarbon Lateral Chains. //Macromolecules – 2019. 52(23), pp. 9199-9207.

УДК 541(64+14+183)

ВЛИЯНИЕ ХИРАЛЬНОСТИ, ДЛИНЫ СПЕЙСЕРА И КОНЦЕВОЙ ХИРАЛЬНОЙ ГРУППЫ НА ПРОЦЕССЫ ФОТООРИЕНТАЦИИ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ С АЗОБЕНЗОЛЬНЫМИ ХРОМОФОРАМИ С ЛАТЕРАЛЬНЫМИ МЕТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Бойчук А.¹, Бобровский А.¹, Шибает В.¹, Cigl M.², Pomeisl K.², Hamplová V.², Bubnov A.²

¹ Химический факультет, МГУ, 119991, Москва, Россия

² Institute of Physics, The Czech Academy of Sciences, 182 21 Prague 8, Czech Republic

E-mail: artboi95@gmail.com

Интенсивное изучение процессов фотоориентации в азобензолсодержащих полимерах под действием поляризованного света, сопровождающихся появлением дихроизма и двулучепреломления, открывает возможности создания фотоуправляемых материалов фотовольтаики и фотоники.

В работе синтезированы восемь рацемических и энантиочистых фотохромных полиметакрилатов **PMDA-n/m** с различной длиной спейсера (**n**) и концевой хиральной группы (**m**), содержащие азобензольные боковые мезогенные группы с латеральными метильными заместителями. Изучено их фазовое поведение и процессы фотоориентации в поляризованном видимом свете. (457 нм).

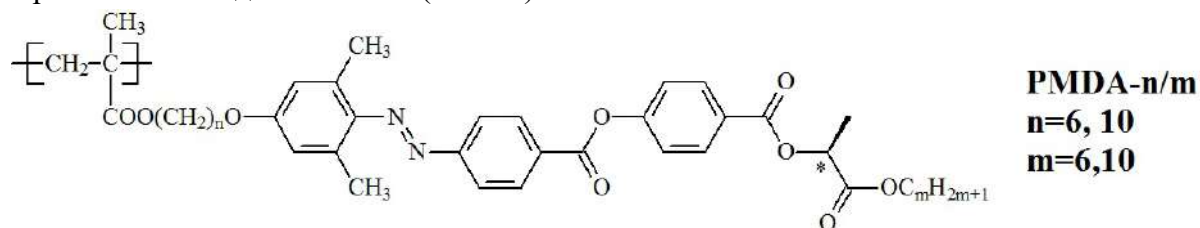


Рисунок 1. Структура полимеров **PMDA-n/m**.

Показано, что максимальные значения фотоиндуцированного дихроизма зависят от **n** и **m** (значения дихроизма изменяются от 0.5 для **PMDA6/6** до 0.8 для **PMDA10/10-rac.**). Замена короткого спейсера (**n=6**) или концевой хиральной группы (**m=6**) на длинные (**n, m=10**) приводит к увеличению максимального фотоиндуцированного дихроизма. Для полимеров с длинным спейсером максимальный фотоиндуцированный дихроизм не зависит от длины концевой хиральной группы. Выявлено влияние хиральности на фотооптические свойства исследуемых полимерных пленок при сравнении рацемических и энантиочистых образцов. Рассматриваются и обсуждаются различия между процессами фотоориентации в полимерах серии **PMDAn/m** и их незамещенных аналогах.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-03-00337) и Российского научного фонда (19-13-00029).

УДК 547.514.72+691.175.5/.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ АДДИТИВНЫХ ПОЛИАЛКИЛНОРБОРНЕНОВ

Возняк А.И., Бермешева Е.В., Бермешев М.В., Зарезин Д.П., Нечаев М.С., Асаченко А.Ф.,
Топчий М.А., Борисов И.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН),
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

E-mail: wozniak@ips.ac.ru

5-*n*-Алкил-2-норборнены могут быть легко получены по реакции Дильса-Альдера между дициклопентадиеном и α -олефинами. Аддитивная полимеризация 5-*n*-октил- и 5-*n*-децил-2-норборненов в присутствии катализатора $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2/\text{PCy}_3/\text{Na}^+[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ приводит к стеклообразным насыщенным полимерам (их температуры стеклования находятся в диапазоне 160-180°C) [1, 2]. 5-*n*-Бутил-2-норборнен был полимеризован с использованием каталитической системы на основе Pd-комплекса с N-гетероциклическим карбеновым лигандом (рис. 1). Поли(5-этил-2-норборнен) был получен восстановлением поли(5-винил-2-норборнена). Далее были подробно изучены газотранспортные свойства полученных полимеров. Впервые показано, что аддитивные поли(5-*n*-алкил-2-норборнены), не являясь каучуками или микропористыми полимерами, обладают необычным для стеклообразных полимеров свойством – селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (т.е. $\alpha(n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4) \gg 1$). Установлено, что газопроницаемость полученных полимеров с течением времени практически не меняется.

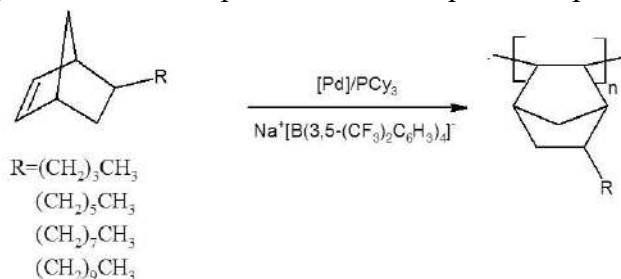


Рисунок 1. Схема получения аддитивных поли(5-*n*-алкил-2-норборненов).

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00362.

Ссылки

- [1] Wozniak A. I., Bermesheva E. V., Borisov I. L. et al. Addition polyalkylnorbornenes: A promising new class of Si-free membrane materials for hydrocarbons separation // *Macromol. Rapid. Commun.* - 2019 – 1900206.
- [2] Wilks B. R., Chung W. J., Rezac M. E. et al. Structural and free-volume analysis for alkyl-substituted palladium-catalyzed poly(norbornene): A combined experimental and Monte Carlo investigation // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys* – 2006 – V. 44. – P. 215 - 233.

УДК 66.095.26-922

ОБРАТНО-ЭМУЛЬСИОННЫЙ СИНТЕЗ АКРИЛАТНОГО СОПОЛИМЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУР «ЯДРО – ЗАЩИТНАЯ ОБОЛОЧКА»

Воронина Н.С., Нечаев А.И., Стрельников В.Н., Вальцифер В.А.

*Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Ленина, 13а*

E-mail: voronina.n@itcras.ru

Энергоэффективность и энергосбережение – ключевая задача многих технологических процессов. Один из способов снижения энергозатрат при бурении нефтяных и газовых скважин – применение эффекта Томса. Он позволяет снизить гидродинамическое сопротивление потоков промывочной жидкости, что приводит к снижению потребляемой мощности насосных установок. В качестве противотурбулентных добавок широко распространены акрилатные полимеры. Их особенность заключается в низкой механической устойчивости при прохождении через оборудование и пористую песчаную поверхность. Полимерные клубки испытывают сильные конформационные изменения, что приводит к потере их функций. Для повышения эксплуатационных характеристик в данной работе предлагается защитить активный акрилатный сополимер жесткой полистирольной оболочкой. Целью исследования является установление закономерностей двухэтапной обратного-эмульсионной сополимеризации ядра – акриламида (АА), 2- акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПСК) и защитной оболочки – полистирола.

На первом этапе проведена обратная эмульсионная полимеризация функционального ядра – сополимера АА-АМПСК. Установлено, что процесс осложняется низкой агрегативной устойчивостью обратных эмульсий. Поэтому основной задачей являлось определение условий устойчивости систем. Был установлен оптимальный диапазон объемных соотношений водной и масляной фаз от 33/67 до 60/40. Подобрана смесь ПАВ (Tween 80, Span 80 и кальция стеарат) с концентрацией 3-5 % при варьировании значения ГЛБ от 5,0 до 6,5. Установлено, что повышение температуры с 25 до 70 °С приводит к увеличению диаметра частиц с 67 до 99 нм, значение межфазного натяжения при этом изменяется от 0,024 до 1,094 мН/м. Повышение ионной силы раствора с 0 до 0,25 моль/л также приводит к изменению размера частиц в диапазоне от 58 до 146 нм.

Таким образом, на первом этапе была изучена стабильность обратных эмульсий, определены кинетические параметры процесса, установлены состав и структура сополимеров. Определение данных параметров позволит на втором этапе получить защитную оболочку путем поверхностной полимеризации на границе раздела фаз.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-90193

УДК 541.64, 54-126, 547-304.4

СИНТЕЗ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Гайсин А.И.¹, Вахонина Т.А.¹, Балакина М.Ю.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, ул. ак.Арбузова, 8
E-mail: adel30955@yandex.ru

Метакриловые сополимеры традиционно используются для создания материалов с квадратичным нелинейно-оптическим (НЛО) откликом на приложенное электрическое поле большой интенсивности. Ранее, на примере эпоксиаминных олигомеров и сополимеров ММА-со-МАК на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты, содержащих би-хромофорные фрагменты в боковой цепи, была показана эффективность их использования для получения полимеров с пространственно разделенными хромофорными группами. В этой работе было синтезировано новое метакрилоильное производное 3,5-бис[2-(*N*-этиланилино)этокси]бензилового спирта (**I**); это соединение является основой для получения метакриловых мономеров с би-хромофорными фрагментами, содержащими различные акцепторные группы в составе хромофоров, в частности, был синтезирован мономер (**II**) (см. Рисунок 1).

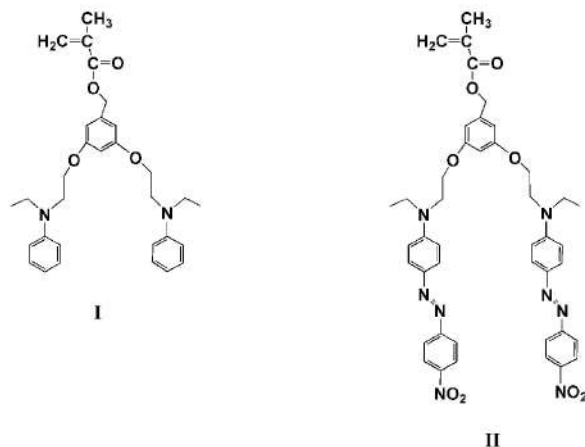


Рисунок 1. Метакриловые мономеры

Метакриловые сополимеры с би-хромофорными фрагментами в боковой цепи получали двумя путями: радикальной сополимеризацией ММА с **II**; сополимеризацией ММА с **I** с последующим проведением реакции азосочетания. Оценены преимущества и недостатки обоих подходов. Определены физико-химические характеристики синтезированных сополимеров.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 14.

УДК 541.68.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ПОЛИАМФОЛИТНОЙ ПЛОСКОЙ ЩЁТКИ

Гордиевская Ю.Д.¹, Jonas Eichhorn², Крамаренко Е.Ю.³, Felix H. Schacher², Хохлов А.Р.¹¹Университет Ульма, Институт перспективных наноматериалов, связанных с энергетикой, Альберт-Эйнштейн-Аллея 11, Ульм, Германия²Йенский университет им. Фридриха Шиллера, Институт органической химии и химии макромолекул, Лессингштрассе 8, Йена, Германия³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Ленинские горы 1-2, Москва, РоссияE-mail: gordievskaya@polly.phys.msu.ru

Цель исследования – определить основные закономерности в поведении реакционной способности и селективности катализаторов в мицеллах, образованных в растворе блок-сополимера с гидрофобным и pH-чувствительным полиамфолитным блоками (Рис.1). Корона мицелл способна к обратимому набуханию, контролируемому с помощью таких внешних параметров, как pH, ионная сила или температура [1], которое приводит к изменению расстояния между катализатором и фотосенсилайзером и, как следствие, вероятности их взаимодействия. Мы рассматриваем предельный случай мицелл с большим агрегационным числом и проводим компьютерное моделирование pH-чувствительной полимерной щетки, содержащей основные и кислотные группы. Для нахождения зависимостей коэффициента набухания щётки, её плотности, а также распределения функциональных групп от pH раствора мы использовали комбинацию метода молекулярной динамики и метода Монте Карло [2].

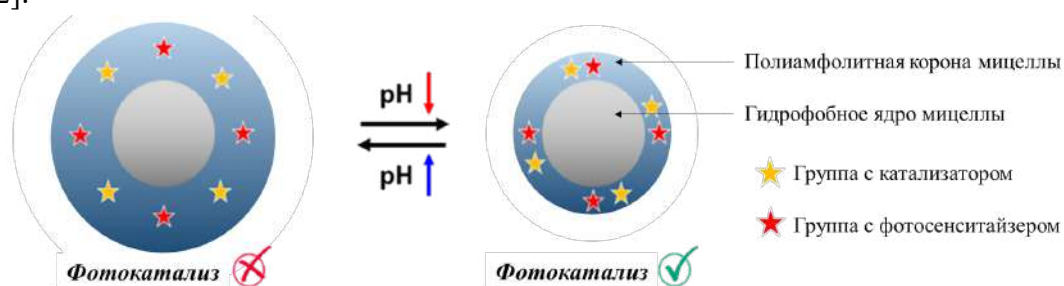


Рисунок 1. Идея управления реакционной способностью катализатора в системе.

Acknowledgements

Исследование было выполнено при поддержке гранта Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation, project No. 364549901-TRR234) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

- [1] Förster S., Abetz V., Müller A. H. E. Polyelectrolyte block copolymer micelles //Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture II. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. – С. 173-210.
- [2] Landsgesell J., Holm C., Smiatek J. Simulation of weak polyelectrolytes: a comparison between the constant pH and the reaction ensemble method //The European Physical Journal Special Topics. – 2017. – Т. 226. – №. 4. – С. 725-736.

УДК: 541.64.546.571

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Гурьева Л. Л., Кузуб Л.И., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р.

Институт проблем химической физики РАН

г. Черноголовка, Московская обл.

E-mail: gurieva@icp.ac.ru

Реакция восстановления олигостирилмонокрбоксилата серебра (ОС-СООAg) диэпоксидом ЭД-20 приводит к образованию сферических, малоразмерных ($2r \approx 2$ нм) и узкодисперсных наночастиц серебра (НЧС) с олигостирилмонокрбоксилатными лигандами, диспергированных в ЭД-20 [1, 2]. Реакционную смесь, состоящую из эпоксидной смолы ЭД-20, накопленных НЧС и остаточного прекурсора ОС-СООAg, предложено использовать в качестве предварительно модифицированного эпоксидного связующего (МЭС) для отверждения и создания эпоксидных нанокмпозитов (ЭНК) с равномерным распределением НЧС в полимерной матрице, для предотвращения неконтролируемого накопления НЧС, наблюдаемого при синтезе *in situ*, осложненном реакцией отверждения исходной смеси ЭД-20+ОС-СООAg+отвердитель.

В настоящей работе методами СЭМ, UV-vis-спектроскопии и ДСК исследованы закономерности формирования ЭНК при отвержении МЭС диаминодифенилметаном (ДАДФМ) при исходных концентрациях прекурсора $0,15 \div 10,5$ % масс.

Показано, что при формировании ЭНК из МЭС накопление НЧС продолжается по конкурирующим реакциям восстановления остаточного ОС-СООAg эпоксидом и диамином, одновременно с реакцией отверждения. Агломераты НЧС, присутствующие в МЭС при исходных концентрациях $10,5$ % масс $\geq$ ОС-СООAg $\geq 0,6$ % масс, разрушаются на индивидуальные НЧС в процессе отверждения аминами.

Установлено, что при исходных концентрациях ОС-СООAg $\leq 2,5$ % масс в ЭНК наблюдается равномерное распределение сферических НЧС с размерами $2r \approx 20$ нм, расположенных в объеме композита на большом расстоянии друг от друга. Повышение исходной концентрации ОС-СООAg от $2,5$ до $10,5$ % масс приводит к неравномерному распределению локальной концентрации НЧС в объеме композита, появлению и увеличению областей большей плотности. Начало изменения топологической структуры ЭНК при концентрации ОС-СООAg $\approx 2,5$ % масс совпадает с резким уменьшением температуры стеклования T_g от ~ 170 до $\sim 140^\circ\text{C}$.

Благодарность

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований РФФИ (№ 19-53-15016). Работа выполнена по теме Госзадания № 0089-2019-0012, № гос. регистрации № ААА-А19-119032690060-9 на оборудовании Аналитического ЦКП ИПХФ РАН

Ссылки

- [1] Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л. и др. // Высокомолек. соед. Серия Б – 2017. Т. 59, №5 - С.348.
- [2] Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И. и др. // Высокомолек. соед. Серия Б - 2013. Т. 55, №3 - С. 354.

УДК 547.1'128 + 678.84

НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭКЗО-КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ

Гусева М.А.¹, Алентьев Д.А.¹, Бахтин Д.С.¹, Борисов И.Л.¹, Волков А.В.¹, Бермешев М.В.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва,
Ленинский проспект, д. 29
E-mail: m.guseva@ips.ac.ru

В настоящее время известно большое количество стеклообразных полимеров для мембранного газоразделения [1-2]. Однако поиск новых материалов и методов получения веществ активно продолжается. Ранее было обнаружено, что ориентация заместителя играет важную роль в полимеризации замещённых норборненов: *экзо*-изомеры обладают большей полимеризационной активностью, а полимеры на их основе – бóльшим уровнем газопроницаемости [3]. В данной работе мы предложили новый, более простой и эффективный одностадийный подход к селективному получению *экзо*-кремнийзамещённых норборненов, основанный на реакции гидросилилирования (Рис. 1), для синтеза новых полимерных материалов.

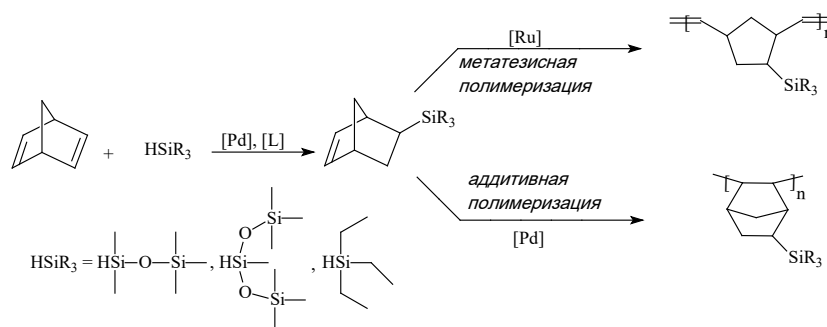


Рисунок 1. Синтез и полимеризация *экзо*-кремнийзамещённых норборненов

Были исследованы газотранспортные свойства синтезированных кремнийзамещённых полинорборненов. Было обнаружено, что полимеры, содержащие $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ – фрагменты обладают высокой селективностью разделения углеводородов контролируемой растворимостью. найдены идеальные селективности. Уровень проницаемости синтезированных полимеров оказался выше уровня проницаемости полимеров, ранее полученных из смеси *экзо*-/*эндо*-изомеров.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ, проект № 18-13-00415).

Ссылки

- [1] E. Finkelshtein, M. Gringolts et al. Polynorbornenes. In *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation*, Yampolskii, Yu.; Finkelshtein, E., Eds. Wiley: Chichester, 2017; pp 143-221.
- [2] P. M. Budd, N. B. McKeown. // *Polymer Chemistry* **2010**, 1, 63-68.
- [3] D. A. Alentiev, M. V. Bermeshev et al. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, 56, 1234-1248.

УДК 541.68

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МИКРОБАРИТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАНИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ефремов В.В.¹, Литманович Е.А..¹

¹Московский Государственный Университет имени Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1.
E-mail: Yevv95@gmail.com

Полианионная целлюлоза (ПАЦ) широко используется в нефтедобывающей промышленности в качестве полимерного компонента буровых растворов на водной основе. Высоковязкая ПАЦ применяется для повышения вязкости системы, низковязкая ПАЦ – для контроля показателя фильтрации. В состав таких растворов, помимо водорастворимого полимера, входят различные соли, стабилизаторы, а также коллоидные частицы двух типов: структурообразователи и утяжелители. Структурообразователями служат частицы, способные к взаимодействию с полимером (например, бентонит). В качестве утяжелителя может использоваться микробарит (мелкодисперсный сульфат бария). Роль утяжелителя состоит в повышении удельного веса бурового раствора, при этом считается, что утяжелители инертны по отношению к остальной системе и не оказывают влияния на ее реологические свойства. Однако, поскольку буровой раствор представляет собой сложную многокомпонентную систему, некоторые взаимодействия могли остаться незамеченными на фоне более сильных эффектов.

В данной работе исследованы системы ПАЦ-микробарит в водных и водно-солевых средах. Методом ротационной вискозиметрии установлено, что введение в полуразбавленные растворы ПАЦ добавок микробарита приводит к значительному изменению вязкости системы. Вероятной причиной является взаимодействие цепей ПАЦ с частицами микробарита, приводящее к образованию полимер-коллоидных комплексов. Обнаружено, что характер изменения вязкости для различных марок ПАЦ кардинально отличается. Для растворов низковязкой ПАЦ наблюдается увеличение наибольшей ньютоновской вязкости в 1.4 – 22 раза с ростом содержания микробарита в системе от 0.1 до 3%. Этот эффект можно объяснить структурированием сетки зацеплений в процессе комплексообразования. Для высоковязкой ПАЦ при введении в раствор частиц микробарита происходит падение вязкости в 1.5 – 1.8 раз с увеличением концентрации добавки, при этом наблюдается образование нерастворимых комплексов. В водно-солевом режиме падение вязкости имеет более выраженный характер, чем в воде (уменьшение в 9 раз). Столь сильные различия реологических свойств растворов высоковязкой и низковязкой ПАЦ с добавлением микробарита можно объяснить различными соотношениями размеров клубков полимеров и коллоидных частиц барита. Таким образом, в работе показано, что микробарит не только играет роль утяжелителя, но и оказывает существенное влияние на реологические свойства буровых растворов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ по теме “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений” (№ АААА-А16-116031050014-6).

УДК 541.64:547.34

НОВЫЕ МЕТАТЕЗИСНЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ С БИЦИКЛИЧЕСКИМ ФРАГМЕНТОМ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ: СИНТЕЗ И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ

Жигарев В.А., Никифоров Р.Ю., Грингольц М.Л., Белов Н.А., Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,

Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: zhigarev@ips.ac.ru

Мембранные процессы газоразделения являются эффективной заменой энергозатратной криогенной технологии. Важной задачей мембранного материаловедения является создание полимерных мембран, обладающих высокой проницаемостью и селективностью газоразделения. В ИНХС РАН было показано, что на газотранспортные свойства полимеров, полученных метатезисной полимеризацией, влияет строение, как основной цепи, так и боковых заместителей, а присутствие двойных связей открывает возможности дальнейшей модификации структуры полимера и регулирования его газотранспортных свойств [1]. В настоящей работе синтезированы метатезисные полимеры, содержащие кремнийметильные заместители и бициклические фрагменты в основной цепи (1, 2), изучены их газоразделительные свойства. Новый поли(7-триметилсилил-трицикло-[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диен (1) получен по схеме метатезиса в присутствии Ru-карбенового комплекса Граббса 2-го поколения.

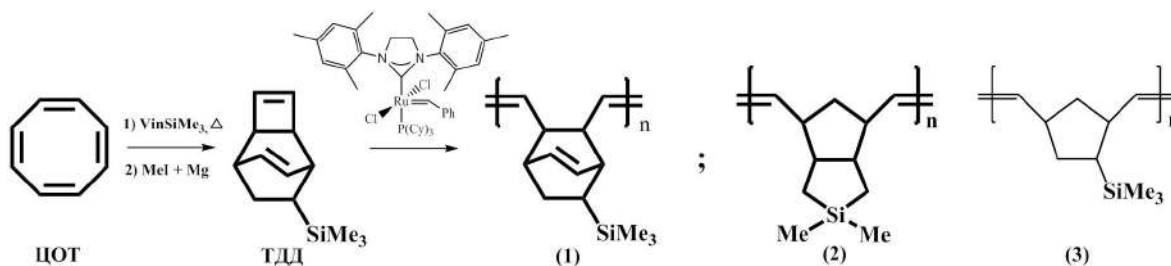


Рисунок 1. Схема синтеза поли(7-триметилсилил-трицикло-[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диена

Особенностью **1** является наличие двух двойных связей в мономерном звене доступных для постмодификации. Среди немодифицированных монозамещенных триметилсилильной группой полинорборненов **1** обладает самой высокой газопроницаемостью. Его коэффициент проницаемости P_{O_2} выше чем у поли(5-триметилсилилнорборнена) (**3**) в 1.3 раза. Обсуждается постмодификация и влияние строения бициклического фрагмента на газоразделительные свойства полимеров.

Благодарность

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

Ссылки

[1] Morontsev, A. A. A new approach to improvement of gas permeation properties of olefin metathesis derived poly(norbornenes): gem-difluorocyclopropanation of backbone double bonds / A. A. Morontsev, V. A. Zhigarev, R. Y. Nikiforov et al. // Eur. Polym. J. – 2018. – Vol. 99. – P. 340-349.

УДК 544.653.1

ЗАРЯДОТРАНСПОРНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ПЭДОТ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Якобсон О.Д., Некрасов А.А., Тамеев А.Р.

ИФХЭ РАН, 199071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;

E-mail: KabanovaVar@gmail.com

Тонкие слои полианилина (ПАНИ) и поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) были получены методом электрохимического осаждения на проводящую подложку в присутствии полиэлектролитов различной структуры.

В качестве полиэлектролитов были использованы гибкоцепные поликислоты (поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая (ПАМПСК) и полистиролсульфоновая (ПССК)) и жесткоцепные поликислоты (поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)-дифениленизофталамид (изо-ПАСК) и поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)-дифенилентерепфаламид (тере-ПАСК)). Электросинтез ПЭДОТ также проводили в присутствии Na^+ -солей вышеуказанных поликислот.

Процесс электрохимического синтеза ПАНИ и ПЭДОТ сопровождался регистрацией электрохимических характеристик, оптических спектров видимой и ближней ИК-областях и спектров комбинационного рассеяния.

Полученные пленки были исследованы методами спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-области и атомной силовой микроскопии. Было показано, что гибкость цепи полиэлектролита, наличие в нем амидных групп, его форма (кислотная или солевая в случае ПЭДОТ) оказывает влияние на кинетику синтеза, структуру и свойства получаемых пленок ПАНИ и ПЭДОТ, а также их морфологию.

Полученные материалы были использованы в качестве дырочно-транспортных слоев в органических солнечных элементах. Показано, что структура полиэлектролита оказывает влияние на вольтамперные характеристики органических солнечных элементов. Выявлено, что гибкоцепные полиэлектролиты в комплексах ПАНИ и ПЭДОТ являются наиболее подходящими материалами для формирования дырочно-транспортных слоев методом электрохимического синтеза.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Научный проект № 19-29-08048).

УДК 53.09

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА ДОПИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ ФЕНОЛФТАЛЕИНА

Карамов Д.Д.¹, Лачинов А.Н.¹

¹ ИФМК УФИЦ РАН, Уфа, пр. Октября, 151

E-mail: karamov_danfis@bk.ru

Во многих областях применения органической электроники, для достижения высокой эффективности электропроводимости, полимерные материалы часто объединяют с другими низкомолекулярными материалами или наноструктурами. Такие структуры принято называть системами «гость-хозяин». Основной вопрос, на который обращают внимание - это влияние гостевого материала на передачу носителей заряда в основном веществе. Ключевым параметром, определяющим этот перенос, является смещение уровня энергии между НОМО «хозяина» и LUMO «гостя». Известно, что эффективное молекулярное допирование обычно означает, что LUMO «гостя» расположено близко или ниже, чем НОМО материала хозяина, исследования, касающиеся гостей с более высоким уровнем LUMO (или низкорасположенным НОМО в случае легирования n-типа), и их влияние на транспорт хозяина встречается редко. Взаимное расположение НОМО и LUMO уровней в полидифениленфталиде и фенолфталейне теоретически позволяет реализовать систему типа «гость - хозяин», однако электрофизические свойства таких систем изучены не были.

В качестве объекта исследования были выбраны тонкие пленки органического материала, состоящее из полимера класса полиарилеифталидов (ПАФ) – полидифениленфталид (ПДФ) [1], а в качестве низкомолекулярной добавки – фенолфталейн (“Sigma-Aldrich”), с различной массовой долей в объеме полимера.

Из анализа результатов измерений ВАХ следует, что характер зависимости тока от напряжения имеет нелинейный вид для всех рассмотренных концентраций фенолфталейна. Наибольшее значение проводимости наблюдается при содержании примеси 20%, наименьшее - для чистого ПДФ. На всех ВАХ можно выделить омический участок $I \sim U^n$ ($n=1$) при малых напряжениях, и сверхлинейный участок $I \sim U^n$ ($n>1$). Такое поведение ВАХ свойственно для полупроводников и диэлектриков. Анализ электрофизических параметров исследуемых материалов был проведен в рамках модели инжекционных токов согласно теории токов ограниченных объемным зарядом. Оценка равновесной концентрации носителей заряда показала, что в рассматриваемом температурном диапазоне концентрация практически не изменялась. При этом, увеличение процентного содержания молекул фенолфталейна в объеме пленки приводит к экспоненциальному увеличению подвижности носителей заряда.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 19-13-00021.

Ссылки

[1] Лачинов А. Н. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров / А. Н. Лачинов, Н. В. Воробьева // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – №. 12. – С. 1249-1266.

УДК 547.514.72

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pd(0) И ОРГАНИЧЕСКИХ СОКАТАЛИЗАТОРОВ

Карпов Г.О.¹, Назаров И.В.¹, Бермешев М.В.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: karpov@ips.ac.ru

Полимеры на основе циклических алкенов являются перспективными материалами благодаря возможности направленного синтеза полимеров с требуемыми свойствами, в частности, интересными адгезионными, диэлектрическими и газоразделительными характеристиками. Особый интерес представляют аддитивные полимеры на основе циклических алкенов, обладающие жесткой основной цепью [1]. Сегодня для получения таких полимеров используются каталитические системы на основе комплексов палладия, требующих активации с использованием дорогостоящих металлоорганических сокатализаторов, остатки которых негативно сказываются на свойствах полимеров. Ранее было показано, что ключевой стадией активации палладия является образование связи Pd–C. В рамках данной работы систематически исследована возможность активации комплексов Pd(0) органическими соединениями (арилгалогенидами, солями арендиазония и др.), которые способны участвовать в окислительном присоединении к Pd. В работе впервые показана возможность проведения аддитивной полимеризации норборнена в присутствии подобных систем без активации металлоорганическими сокатализаторами.

Изучено влияние структуры сокатализатора на активность каталитической системы. В результате предложен ряд активности каталитических систем на основе комплексов Pd(0) и органических сокатализаторов. Активность полученных каталитических систем в полимеризации изучена с помощью ¹H ЯМР спектроскопии по конверсии циклоалкена относительно инертного стандарта. Проведен анализ реакционных масс при низких молярных соотношениях мономер/палладий с использованием ЯМР-спектроскопии для установления основных стадий механизма полимеризации с помощью ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии (MALDI-TOF).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ No. МД-1818.2020.3

Ссылки

[1] Bermeshev M.V., Chapala P.P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties // Progress in Polymer Science (Oxford). — 2018. — Vol. 84. — P. 1–46.

УДК

ВЛИЯНИЕ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Карпов О.Н.¹, Дериков Я.И.¹, Ежов А.А.^{1,2}, Мерекалов А.С.¹, Тальрозе Р.В.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет,
Москва, Ленинские горы 1-2

E-mail: o.karpov@ips.ac.ru

Наночастицы (НЧ), в частности полупроводниковые квантовые точки (КТ), представляют собой кристаллическое ядро, окруженное слоем стабилизатора, который препятствует их неконтролируемому росту и коагуляции. В последнее время все чаще в качестве стабилизатора используют полимерные цепочки, имеющие функциональные группы, такие как тиольная, способные к образованию прочной химической связи с поверхностью КТ. Существенным моментом является и то, что полимер не просто служит стабилизатором и средой для диспергирования НЧ, а также может обеспечить облегчение переработки материала в целом, давая свой вклад в механические и физико-химические свойства получаемого композита. Объединение КТ и плазмонных НЧ в единую систему приводит к взаимодействию плазмона и экситона, что может значительно повлиять на оптические свойства полупроводниковых КТ. Плазмонные НЧ локально увеличивают плотность энергии вокруг себя и, при наличии КТ на определенном расстоянии, такое локальное электромагнитное поле взаимодействует с КТ, изменяя эффективность их фотолюминесценции. В ходе работы изготовлены композиты на основе полистирола, содержащие КТ CdSe/ZnS, химически связанные с тиольными группами на конце цепи полимера, и НЧ Au, стабилизированные декантиолом, а также изучены оптические свойства таких композитов в зависимости от их состава. Проведен анализ возможных типов взаимодействий между КТ CdSe/ZnS и НЧ Au. Сопоставление экспериментальных и расчётных результатов, учитывающих эффекты экранирования, реабсорбции и влияния диэлектрической проницаемости среды на оптические свойства НЧ Au показало хорошее согласие. Однако анализ расстояний между КТ и НЧ Au, проведенный с помощью математического моделирования, показал, что помимо радиационного взаимодействия КТ CdSe/ZnS и НЧ Au в среде полистирола возможно также и нерадиационные взаимодействия.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

УДК 541.64:544.7

ВЛИЯНИЕ СОЛИ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ГИБРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

Квятковский А.Л.¹, Молчанов В.С.¹, Куклин А.И.² и Филиппова О.Е.¹

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, с.2

² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, ул. Жолио-Кюри, д.6

E-mail: kvyatkovskij@physics.msu.ru

Гидрогели на основе червеобразных мицелл ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляют интерес для ученых ввиду их широкого применения в качестве функциональных материалов при добыче и транспортировке нефтепродуктов, в косметической промышленности, в производстве красок, бытовой химии и средств личной гигиены. В настоящее время особое внимание уделяется модификации их вязкоупругих свойств. Распространенными методами модификации являются добавление солей и/или полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению влияния неорганической соли KCl на вязкоупругие свойства и структуру гибридных гидрогелей на основе разветвленных червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия с внедренными в них макромолекулами поли(4-винилпиридина). Для этого были использованы методы реометрии и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Вязкоупругие свойства были исследованы на реометре Anton Paar MCR 301. Эксперименты МУРН проводились на времяпролетном спектрометре ЮМО, расположенном на четвертом канале реактора ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна).

По данным МУРН показано, что добавление соли не оказывает влияния на цилиндрическую форму и радиус поперечного сечения гибридных мицелл. Обнаружено, что увеличение концентрации KCl приводит к увеличению реологических характеристик (вязкости η , модуля упругости G_0 и времени релаксации τ) гелей на основе разветвленных гибридных мицелл с полимером, что нехарактерно для систем, содержащих разветвленные червеобразные мицеллы олеата калия в отсутствие полимера. При этом наблюдается монотонное увеличение эффективной контурной длины разветвленных цепей L_c и падение их константы разрыва, что говорит об армировании мицелл.

Армирование червеобразных мицелл полимером важно как с экономической, так и с экологической точек зрения, так как позволяет существенно сократить концентрацию ПАВ, необходимую для его использования в качестве загустителя, в частности, в нефтедобыче и в косметической промышленности.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-03-00879-а).

УДК 541.66

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ СМЕСЕЙ ПАВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ В РАСТВОРАХ

Ковалев Д.М.¹, Кравченко В.С.^{1,2}, Потёмкин И.И.¹

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Ленинские горы 1-2, г. Москва, 119991

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова,
ул. Вавилова 28, г. Москва, 119334
E-mail: igor@polly.phys.msu.ru

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) это разновидность амфифильных молекул, которые в водной среде могут образовывать сферические мицеллы, цилиндрические мицеллы и везикулы. Благодаря подобной богатой вариативности в видах агрегатов область применения ПАВ огромна. Например, гибкие цилиндрические мицеллы из ПАВ используются в качестве загустителей как в косметике, так и в изготовлении красок и в нефтедобыче, поскольку данные мицеллы способны переплетаться между собой и образовывать физическую сетку зацеплений придавая растворам ПАВ вязкоупругие свойства. Другим ценным свойством таких физических гелей является их способность легко разрушаться при контакте с нефтью и образовывать каналы, по которым нефть поступает к добывающей скважине. Однако в настоящий момент по-прежнему остается слабоизученным поведение агрегатов других видов из ПАВ (сферические мицеллы, везикулы и т.д.) при контакте с углеводородами. С помощью методов молекулярной динамики в данной работе было исследовано как агрегаты разных видов из ПАВ реагируют на добавление углеводородов в раствор. Было показано наличие существенной разницы в поведении агрегатов разных видов при добавлении к ним в систему углеводородов. Например, везикулы из ПАВ, в отличие от цилиндрических мицелл, не дробятся на малые мицеллы, а агрегируют в пенистые структуры. Данный эффект может быть использован для ликвидации аварий разливов нефти, так как такие пенистые структуры могут играть роль сорбентов нефти.

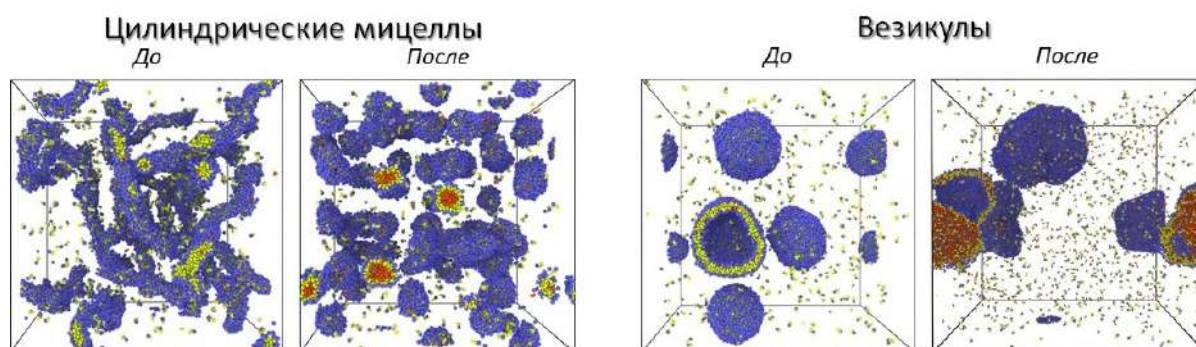


Рисунок 1. Моментальные снимки смесей ПАВ с углеводородами.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-43-06306. Моделирование производилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 541.6

ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛИЭФИРИМИДА С РАСТВОРИТЕЛЕМ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕГО ПЛЕНОК

Легков С.А., Костина Ю.В., Алентьев А.Ю.¹ ИХХС РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, к. 2E-mail: julia@ips.ac.ru

Стеклообразные аморфные полимеры – наиболее распространенные материалы для мембранного газоразделения. Как правило, такие мембраны получают из растворов полимеров в органических растворителях, поэтому газоразделительные характеристики мембран могут зависеть от природы растворителя и его взаимодействия с полимером. В последнее десятилетие влиянию нековалентных связей «полимер – растворитель» на свойства химических объектов посвящены как монографии [1], так и тематические конференции [2]. Растворитель, связанный, например, водородными связями, с функциональными группами полимера, может изменять их ориентацию относительно основной цепи, приводя в некоторых случаях к упорядочению конформационного состава макромолекулы и, следовательно, упаковки полимерных цепей в пленках. Колебательная спектроскопия, особенно сочетание экспериментальных (ИК-спектроскопия) и теоретических (квантовохимическое моделирование) методов, является наиболее информативной для изучения таких изменений. Полиэфиримиды (ПЭИ) – промышленно выпускаемые полимеры, широко используются для получения материалов методом 3D-печати и как термопластичные связующие для производства композиционных материалов. С другой стороны, полые волокна из ПЭИ находят применение именно как материал для создания газоразделительных мембран. В этом случае формование волокон происходит из раствора, и возможность управления свойствами массопереноса, изменяя растворитель, является актуальной задачей. На примере пленок из ПЭИ Ultem, сформированных из растворов в хлороформе и N-МП, и подвергнутых различным способам обработки (в этаноле, воде, $sc\text{-CO}_2$, отжиг) методами колебательной спектроскопии показано изменение конформационного состава элементарного звена ПЭИ в пленках в зависимости от способа их обработки. Предложены структурные критерии для оценки конформационных изменений в элементарном звене полимера. Сопоставление значений структурных критериев с данными, полученными методами газоразделения, позволило выявить закономерности и оценить влияние таких взаимодействий.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 19-19-00614 «Упорядоченность упаковки цепей и газоразделительные свойства стеклообразных аморфных полимеров».

Ссылки

- [1] А.М. Магеррамова, К.Т. Махмудова, М.Н. Копыловича, Армандо Дж.Л. Помбейро (под ред.) / Нековалентные взаимодействия в дизайне и синтезе новых соединений. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 624 с., ISBN 978-5-94836-472-8
- [2] 1th International Conferences on Noncovalent Interactions (ICNI) // Lisbon, 2-6 September 2019, URL: <https://icni2019.eventos.chemistry.pt/>

УДК 541.64+622.276.6

НОВЫЕ АМФОТЕРНЫЕ ТЕРПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА, АНИОННОГО И КАТИОННОГО МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Мухаметказы Н.¹, Гусенов И.Ш.², Кудайбергенов С.Е.^{1,2}

¹ Университет Сатбаева, Алматы, 050013, ул. Сатбаева 22, Казахстан

² Институт полимерных материалов и технологий,
Алматы, 050019, микрорайон «Атырау 1», дом 3/1

E-mail: nurbatyr.kaz@gmail.com

Изучена динамическая вязкость разбавленных растворов новых амфотерных терполимеров (АТП) на основе акриламида (ААм), анионного (АМ) и катионного (КМ) мономеров при мольных соотношениях ААм:АМ:КМ = 50:25:25, 60:20:20, 70:15:15, 80:10:10 и 90:5:5 мол.% в модельных солевых растворах и пластовых водах месторождений Кызылкия и Молдабек (Западный Казахстан). Установлено, что среди исследованных амфотерных терполимеров наибольшей динамической вязкостью обладает ААм:АМ:КМ = 80:10:10 мол.% с молекулярной массой $(5-6) \cdot 10^5$ Дальтон. Динамическая вязкость разбавленного водного раствора амфотерного терполимера выбранного состава сравнивалась с динамической вязкостью гидролизованного полиакриламида (ГПАА) со степенью гидролиза 30% и молекулярной массой $17.2 \cdot 10^6$ Дальтон, который традиционно используется для закачки в пласт (Табл. 1, Рис. 1).

Таблица 1. Изменение динамической вязкости 0.2%-ных растворов ГПАА и амфотерного терполимера (АТП) в пластовых водах различной минерализации при комнатной температуре.

Полимер	Минерализация пластовой воды, г/л	Динамическая вязкость, сП	Эффект минерализации
ГПАА	1.4 (Кызылкия)	24.85	Вязкость уменьшается
	163.3 (Молдабек)	5.46	
АТП	1.4 (Кызылкия)	2.86	Вязкость увеличивается
	163.3 (Молдабек)	4.45	

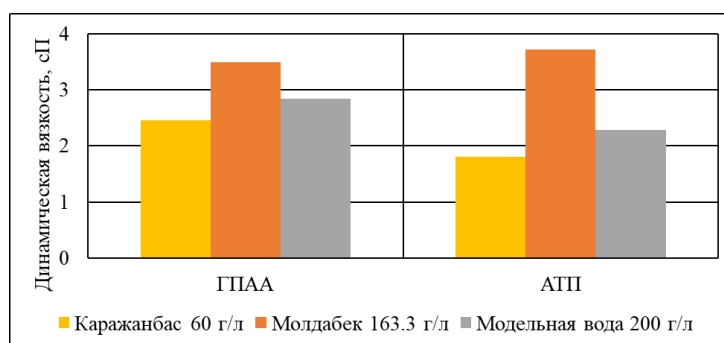


Рисунок 1. Изменение динамической вязкости 0.2%-ных растворов ГПАА и АТП в модельной воде, состоящей из NaCl (185г/л), CaCl₂ (10г/л) и MgCl₂ (5 г/л), с общей минерализацией 200 г/л при 60 °С.

Таким образом, амфотерный терполимер обладает большим потенциалом для полимерного заводнения в пластах с высокой температурой и минерализацией воды.

УДК 677.494.745.32

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОТРОПНОГО ФОРМОВАНИЯ ПАН ВОЛОКНА

Кузин М.С., Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Беркович А.К.

ИНХС РАН, Москва, Ленинский проспект, д.29

Для создания высокопрочного углеродного волокна, необходимо получить волокно-прекурсор с заданным набором свойств. Основным отличием механотропного способа формования от промышленных методов мокрого и сухо-мокрого формования является отсутствие осадительных ванн и обязательной стадии промывки, что, несомненно, представляет интерес с технологической точки зрения. В работе исследована эволюция морфологии и механических свойств волокна при механотропном способе формования из растворов полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО) на стадиях фильерной, ориентационной и термовытяжки.

В данной работе процесс истечения раствора из фильеры впервые был использован для получения кривых течения и оценки стабильности процесса формирования жидких струй. Далее, исследовали влияние фильерной вытяжки на фазовое состояние и свойства получаемого волокна. Показано, что для ПАН прекурсоров, получаемых механотропным способом, фильерная вытяжка позволяет варьировать толщину волокна за счет пластических деформаций в области жидкой струи, возникающих до начала фазового разделения и инициировать процесс фазового разделения в растягиваемой струе полимерного раствора.

При выбранной оптимальной фильерной вытяжке сформован ряд волокон с различными параметрами ориентационной и термовытяжки. Методом термогравиметрии, совмещенным с ИК анализом, был исследован процесс выделения растворителя из формирующегося волокна. Ориентировочно, после термовытяжки на поверхности волокна остается порядка 0.1% ДМСО. При условии реализации оптимальных значений кратности вытяжки возможно получение волокон с прочностью ~ 700 МПа, модулем упругости до 10 ГПа при относительном удлинении $\sim 20\%$.

Благодарность

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 17-79-30108.

УДК 544.72.023.223

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИАНИЛИНА И ТЕТРААНИЛИНА С КОНЦЕВЫМИ ФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЯХ И В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕМРИСТИВНЫХ УСТРОЙСТВАХ

Малахова Ю.Н.^{1,2*}, Искандярова Ю.Ж.¹, Фирсова М.С.¹, Малахов С.Н.², Ступников А.А.²,
Коровин А.Н.³, Ягудаева Е.Ю.⁴, Зубов В.П.^{1,4}

¹ РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр-т Вернадского 86

² НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1

³ LG TCM, 115054 Москва, пл. Павелецкая, 2/3

⁴ ИБХ РАН, 117997 Москва, ул. Миклухо-Маклая 16/10

E-mail: j.malakhova@mail.ru

Тонкопленочные полимерные и олигомерные материалы, обладающие полупроводниковыми свойствами, перспективны при создании органических электронных устройств, например, электрохимических транзисторов [1], используемых в качестве биосенсоров и мемристивных элементов [2]. Поскольку электропроводностью обладают эмеральдиновые соли полимера и тетрамера анилина, важно оценить влияние условий протонирования эмеральдинового основания на проводимость тонкопленочных материалов.

В данной работе проведен сравнительный анализ поведения поли- и тетраанилина в растворах, в ленгмюровских слоях и в тонких пленках на твердых подложках, причем протонирование проводили соляной или камфорсульфоновой кислотами либо в растворе, либо в ленгмюровском слое, либо в тонких пленках, перенесенных методом Ленгмюра-Шефера. Ленгмюровские слои полианилина были сформированы из смеси 1-метил-2-пирролидона с толуолом, а слои тетраанилина – из различных систем растворителей. Было установлено, что площадь на молекулу тетрамера анилина зависит от использованного растворителя и не изменяется после протонирования. Обнаружено влияние протонирования эмеральдинового основания поли- и тетраанилина на значения поверхностного давления и поверхностного потенциала. Были получены электропроводящие тонкие пленки поли- и тетраанилина, а также мемристивные элементы на их основе.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-03-00909 (исследование тетраанилина) и № 19-29-03057 (исследование мемристивных устройств). Работа частично выполнена на оборудовании РЦ НИЦ «Курчатовский институт».

Ссылки

[1] Fabrication and use of organic electrochemical transistors for sensing of metabolites in aqueous media / Piro B. [et al.] // Appl. Sci. – 2019. – V. 8. – P. 928-1-33.

[2] Planar and 3D fibrous polyaniline-based materials for memristive elements / Malakhova Y.N. [et al.] // Soft Matter. – 2017. – V. 13. – P. 7300–7306.

УДК 541.64:546(48+23)

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ДИСКОТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Отмахова О.А.¹, Пирязев А.А.², Бондаренко Г.Н.¹, Шандрюк Г.А.¹, Мерекалов А.С.¹,
Тальрозе Р.В.¹

¹ИНХС РАН им. А.В.Топчиева РАН, 119991 Москва Ленинский пр. 29.

²МГУ им. М.В.Ломоносова Факультет фундаментальной физической и химической инженерии,
119991 Москва, ГСП 1 Ленинские Горы 1.

E-mail: alexis@ips.ac.ru

Дискотические жидкие кристаллы представляют собой группу органических низкомолекулярных и полимерных материалов, которые в случае формирования колончатых мезофаз могут проявлять способность к 1-D фотопроводимости, и представлять интерес с точки зрения фотовольтаики и других электронных приложений. Контролировать фотопроводимость таких материалов возможно либо за счет изменения химического строения дискообразных электроно-донорных молекул, либо модификацией строения молекул допантов, являющихся акцепторами электронов. Основная задача настоящего исследования заключалась в синтезе и сравнении структуры, фазового поведения трифениленсодержащих молекул, имеющих в своем составе заместителей различного строения и молекул электронного акцептора, 2,4,7-тринитро-9-флуоренилимино-пропионовой кислоты (TNF-carb), проявляющих склонность к образованию комплексов с переносом заряда. Структура и фазовое состояние смесевых композиций были исследованы методами дифракции рентгеновских лучей на линии BM26 ESRF (Гренобль), ДСК и поляризационной оптической микроскопии. Метод ИК-Фурье спектроскопии показал, все смеси состава 10-50 мол.% TNF образуют ЖК фазы в определенных интервалах температур, представляя собой единую систему двух взаимодействующих между собой компонентов. В спектрах смесей наблюдаются признаки существенных структурных изменений обоих компонентов, которые происходят в первую очередь за счет того что TNF-carb теряет димерную форму и легко может связываться нековалентно с молекулами дискотиков. Анализ сдвигов полос, позволяет заключить, что взаимодействие осуществляется между электронной парой на кислородных атомах дискотика H5T и электрон-дефицитными атомами углерода в мета-положениях к аминогруппам TNF-carb. Такое взаимодействие приводит к сильным электронным смещениям в нитро-группах и к стерическому экранированию плоской части дискотика TNF-carb, приводящим к изменениям в неплоских деформационных колебаниях C-C-H. С другой стороны, в структуре H5T должны происходить структурные изменения в узле C-O-C, приводящие к конформационным изменениям в алкильной группе. В совокупности, исследованные комплексы представляют собой новую группу дискотических систем, обладающих ЖК свойствами.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

УДК 541.64:535.5:537.2:547.458.82

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ

Микушева Н.Г., Перевязко И.Ю., Лезов А.А., Ершова С.А., Михайлова М.Е., Цветков Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Кафедра молекулярной био-физики и физики полимеров, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9

E-mail: nina.mikusheva@yandex.ru

Исследовано влияние размера боковых цепей на оптические и конформационные характеристики в ряду следующих полиалкилметакрилатов: поли(гексил метакрилат), поли(лаурил метакрилат), поли(стеарил метакрилат). Образцы для исследования получены методом РАФТ-полимеризации. Гомологические ряды указанных полимеров изучены в разбавленных растворах в органических растворителях методами молекулярной гидродинамики (скоростная седиментация, динамическое рассеяние света, вискозиметрия, денситометрия) и оптики (двойное лучепреломление в потоке, эффект Максвелла). Анализ данных проведен с помощью подходов классической молекулярной гидродинамики: определены молекулярные массы образцов, диаметр и равновесная жесткость полимерных цепей, выполнены построения Марка-Куна-Хаувинка. Определены значения оптической анизотропии сегмента Куна и мономерного звена. Полученные значения сопоставлены с литературными данными для других ранее исследованных полиалкилметакрилатов. Показано, что возрастание равновесной жесткости макромолекул с увеличением длины боковых цепей обусловлено стерическими взаимодействиями между боковыми заместителями.



Рисунок 1. Химические структуры исследованных полиалкилметакрилатов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ проект 18-33-20013)

УДК 547.46'054.52-036; 541.64

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И ДИАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Наход М.А., Орлинсон Б.С., Потаенкова Е.А., Савельев Е. Н., Пичугин А.М.

Волгоградский государственный технический университет,

Волгоград, пр. им. Ленина, 28

E-mail: w_marika_w@mail.ru

В работе представлены полиимиды (PI), синтезированные методом высокотемпературной полициклизации в растворе на основе диангидрида (2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил) гексафторпропандиангидрид) (6FDA) и жирноароматических 1,4-замещенных адамантансодержащих диаминов. Полиимиды, как представители класса термостойких полимеров нашли свое применение во многих быстроразвивающихся областях техники, таких как микроэлектроника, оптика, а также в производстве жидкокристаллических дисплеев, гибких печатных плат. В связи с этим поиск новых мономерных структур и совершенствование условий синтеза полимеров является актуальной задачей. Использование диангидрида 6FDA и алициклических диаминов при синтезе PI позволяет получать материалы с высокой прозрачностью, низкой диэлектрической проницаемостью и с сохранением на достаточном уровне термических характеристик [1].

Рис 1- Схема синтеза

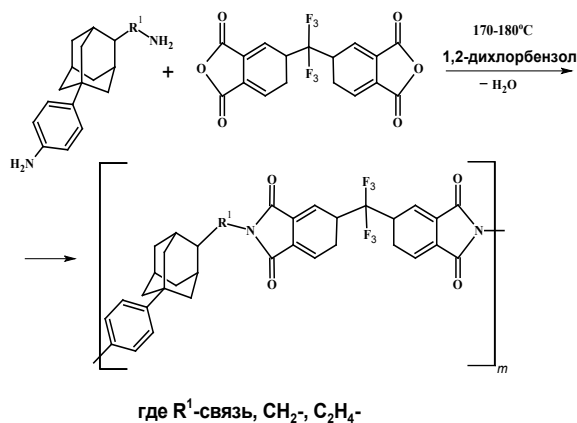


Таблица 1- Свойства PI

Исходный диамин	Исходный диангидрид	Потеря массы на воздухе, % при T, К 500	Вязкость η _{пр} , дл/г, при конц. 0,5 моль/л
	6FDA	5	0,84
	6FDA	11	1,06
	6FDA	3	0,76

Синтезированные полиимиды обладают пониженным значением коэффициента диэлектрической проницаемости. Данные полимеры обладают повышенной растворимостью в широком спектре органических растворителей (хлороформ, тетрагидрофуран, n-метил-2-пирролидон, м-крезол, n,n-диметилацетамид), и высокой прозрачностью что позволяет расширить области их применения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90119).

Ссылки

1. H. Niu, M. Huang, S. Qi, E. Han, G. Tian, High-performance copolyimide fibers containing quinazolinone moiety: preparation, structure and properties, Polymer 54 (6) (2013) p.1700-1708.

УДК: 539.32, 54.057

ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И BN

Нежный П.А., Кудинова О.И., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г., Рывкина Н.Г.,
Новокшонова Л.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, ул. Косыгина, 4, 119991
E-mail: petr.nezhnyy@gmail.com*

При создании теплопроводящего композиционного материала на основе СВМПЭ в качестве теплопроводящего наполнителя использовали гексагональный нитрид бора (h-BN). h-BN имеет графитоподобную слоистую кристаллическую структуру. При воздействии ультразвука исходные частицы распадаются на пластинчатой формы наночастицы с соотношением l/d не менее 20. Сочетание матрицы из СВМПЭ и полимеризационного метода введения в нее наполнителя позволило синтезировать материал с равномерным распределением в нем пластин h-BN даже при сверхвысоких содержания наполнителя (67–89 об.%) и обеспечить высокие прочность при сжатии, способность к пластической деформации, а также достигнуть высокой теплопроводности, которая является анизотропной. В направлениях $\parallel$ и $\perp$ базальным плоскостям h-BN коэффициент теплопроводности составляет $\lambda_{\parallel} = 16,0$, а $\lambda_{\perp} = 27,6$ Вт/м·К при содержании h-BN 89 об.% [1]. Материал является полным диэлектриком - напряжение пробоя 40 кВ.

Динамические механические модули, измеренные при приложении нагрузки в разных направлениях образца композита с частицами hBN, отличались $\sim$ в 2 раза, что является дополнительным подтверждением наличия ориентации пластинчатых частиц h-BN в матрице СВМПЭ прессованных образцов. При сверхвысоких наполнениях доля воздушных пор в композите достигает 9 об. %, что негативно влияет на теплофизические и прочностные свойства материала. Снижения доли воздушных пор можно достичь увеличением текучести расплава полимерной матрицы из СВМПЭ, например модифицированием низкомолекулярными добавками [2]. Введение модифицирующей добавки - олигомерного фенилметилсилоксана (ПФМС-4) на стадии синтеза в количестве 5 мас. % позволило увеличить коэффициент теплопроводности для композитов с наполнением 66 об. % почти на 25 % и незначительно повлияло на прочность и пластичность материала.

Благодарность

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания № 0082-2019-0004 по теме 44.6.

Ссылки

- [1] Новокшонова Л.А. и др. RU 2643985 Теплопроводящий электроизоляционный композиционный материал
- [2] Мешкова И.Н. и др. Регулирование свойств полиэтилена высокой плотности введением низкомолекулярных добавок различной природы // Высокомолек. соед. А. = 2014. – Т. 56. – № 5. – С. 536

УДК 66.095.26-922

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОСЛОЖНЕННЫХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Нечаев А.И., Вальцифер В.А.

*Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Ленина, 13а,
E-mail: Nechaev.a@itcras.ru*

Водорастворимые высокомолекулярные линейные полимеры нашли широкое применение на практике для интенсификации и повышения энергоэффективности процессов бурения поисково-разведочных и эксплуатационных нефтегазовых скважин, а также при применении технологии гидроразрыва пласта. Снижение энергозатрат связано с увеличением скорости турбулентного течения полимерных растворов в сравнении со скоростью течения исходных растворителей при постоянном давлении нагнетания, либо со снижением давления нагнетания при постоянной скорости течения жидкости. Данное явление снижения гидродинамического сопротивления полимерами получило название эффект Томса. Этот эффект позволяет снизить потребляемую мощность приводных систем насосных установок на 30 %. Ранее авторами данной работы было показано, что терполимеры на основе акриламида (АА), акрилонитрила (АН) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПСК) проявляют гидродинамическую эффективность в осложненных условиях эксплуатации.

Целью данной работы является исследование и определение оптимальных параметров обратной эмульсии, применимой для радикальной сополимеризации акрилатных ионогенных терполимеров АА-АН-АМПСК.

Установлены оптимальные параметры обратной эмульсии для проведения радикальной полимеризации. Показано, что устойчивость обратных эмульсий от концентрации ПАВ характеризуется зависимостью с насыщением. Оптимальный диапазон концентраций ПАВ находится в диапазоне 4-6 масс.% от всей системы, при этом средний эффективный диаметр обратной эмульсии составляет 80-90 нм, а межфазное натяжение 0,04 мН/м. Установлено, что увеличение количества дисперсной фазы по отношению к дисперсионной среде свыше 55 об.% приводит к снижению устойчивости эмульсии и увеличению размера эмульсии более 200 нм. Установлено, что увеличение общей концентрации акрилатных мономеров свыше 2 моль/л приводит к снижению устойчивости эмульсии за счет увеличения общего ГЛБ всей системы. Определено, что увеличение ионной силы раствора начиная с 0,002 моль/л за счет введения в систему низкомолекулярных электролитов способствует снижению среднего эффективного диаметра и повышению устойчивости обратной эмульсии. Определено, что процесс радикальной терполимеризации оказывает незначительное влияние на увеличение среднего эффективного диаметра обратной эмульсии и не влияет на устойчивость обратной эмульсии.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-43-590013 p_a.

УДК 541.64:542.06:541.135/.135.5

ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Низамов А.А.¹, Баймуратова Г.Р.², Юдина А.В.², Ярмоленко О.В.², Сазонов О.О.¹,
Давлетбаева И.М.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, 420015 Карла Маркса 68

²Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1
E-mail: nizamov564@mail.ru

Проблема получения твердых полимерных электролитов (ПЭ) напрямую связана с химическим строением и свойствами полимерной основы. Для осуществления переноса ионов Li^+ в полимерной матрице в структуре основной или боковой цепи полимера должны содержаться гетероатомы с высокой электронной плотностью, которые несут на себе частичный отрицательный заряд и могут координировать ионы лития. При этом должна соблюдаться способствующая быстрому транспорту ионов лития периодичность расположения гетероатомов в цепи полимера. Перспективным здесь является новое направление, связанное с синтезом и исследованием сверхразветвленных полимеров в качестве ПЭ.

В данной работе представлены результаты исследования полиуретанов (ПУ) в качестве основы для получения гель-полимерных электролитов. Центральным звеном полимерной матрицы синтезированных ПУ являются разветвленные аминоксифиры орто-фосфорной кислоты иономерной природы, содержащие полиоксипропиленовые сегменты (ПОП). Важными элементами, обуславливающими возможность быстрого перескока ионов лития с одного координированного звена на другое, оказались выделение ПОП в отдельную микрофазу и формирование свободного объема. Основным фактором влияния на свободный объем и микрофазовое разделение изучаемых полиуретановых иономеров явились природа используемых для синтеза ПУ изоцианатов и их содержание.

Электрохимический импеданс пленок измеряли при 20 °С в диапазоне частот от 500 кГц до 1000 Гц при амплитуде сигнала переменного тока 75 мВ. Для получения гетерофазного полимерного гель-электролита сухие образцы выдерживались в течение 1 часа при температуре 40 °С в 1М растворе LiBF_4 в гамма-бутиролактоне. Было установлено, что проводимость образцов полиуретановых иономеров, полученных с использованием оптимального содержания полиизоцианатов алифатической природы и после выдерживания их в растворе LiBF_4 в гамма-бутиролактоне увеличилась с $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ 06-74-2020-0002.

УДК 544.4

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ АЗИДО-АЦЕТИЛЕННОВЫХ АВ₂ МОНОМЕРОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Петров А.О.¹, Шастин А.В.¹, Гавришова Т.Н.¹, Малков Г.В.¹

¹ *Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия;*

E-mail: petrov_ao@icp.ac.ru

На сегодняшний день сверхразветвленные полимеры (СРП) получают разнообразными реакциями поликонденсации и полиприсоединения. Среди них представляет интерес реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам. Существует серия работ, посвящённая получению триазин-триазольных СРП. Данные полимеры получали путем реакции полиприсоединения азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂. В работе [1] представлен способ получения СРП проведением реакции полиприсоединения в массе. Полученные полимеры обладали высоким значением степени разветвления (до 0.87), что связывали с автоускорением реакции. Однако мало уделяется внимания исследованию кинетических закономерностей их синтеза. Поэтому было решено подробно изучить кинетические закономерности протекания данных реакций.

Ранее были изучены кинетические параметры реакций полиприсоединения в массе симметричных азидо-ацетиленовых мономеров, содержащих пропаргилокси-группы: 2-азидо-4,6-бис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина и 2,4-диазидо-6-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина [2]. Особенностью кинетики полиприсоединения этих мономеров являлось то, что при проведении реакции в расплаве она описывалась порядком реакции близким к первому, что не типично для реакций 1,3-ДЦП.

Цель данной работы – изучение кинетики полиприсоединения новых азидо-ацетиленовых мономеров, содержащих amino- и метиламино-группы в своей структуре с использованием методов изотермической ДСК. Показано, что при нарушении симметрии и замене одной из пропаргилокси-групп на аминогруппу в мономере, ход процесса, а также кинетические параметры сильно меняются.

С помощью использования комбинации изоконверсионных и графических методов определены кинетические основы части процесса.

Ссылки

[1] Malkov G. V. et al. Hyperbranched Poly ([1, 2, 3]-triazole-[1, 3, 5]-triazine) s: An Unusual High Degree of Branching as an Effect of a Polyaddition Kinetics //Macromolecular symposia. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2010. Т. 296. №. 1. С. 107 – 111.

[2] Petrov A. O. et al. Kinetic Study of the Polyaddition of Azide-Alkyne AB₂ Monomers in Nonisothermic Conditions //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Т. 816. – С. 151-156.

УДК 544.77:66.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОР-3- ОКСАПЕНТЕНСУЛЬФОНИЛФТОРИДОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Примаченко О.Н.¹, Одинокоев А.С.², Мариненко Е.А.¹, Кульвелис Ю.В.³, Лебедев В.Т.³

¹ ФГБУН ИВС РАН, С.-Петербург, Большой пр. ВО, 31

² ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», С.-Петербург, ул. Крыленко, 26А

³ НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Ленинградская обл., Гатчина, мкр. Орлова роща, 1

E-mail: alex-prima@mail.ru

Рассмотрен механизм сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) с перфтор-3-оксапентенсульфонилфторидом (ФС-81) в водно-эмульсионном режиме сополимеризации фторомономеров для получения прекурсора протонопроводящих мембран типа Aquivion. Процесс сополимеризации фторомономеров проводили в специально приготовленной устойчивой эмульсии ФС-81 в диапазоне рабочих давлений ТФЭ 0,7-1,3 МПа и температур 40-50°C. Определены константы сополимеризации фторомономеров. Определены оптимальные условия, позволяющие проводить процесс до конверсии по ФС-81 выше 90% с возможностью регулирования состава сополимера (эквивалентных масс прекурсора) в диапазоне 530-1000 г-экв/моль [1,2]. Показано, что процесс сополимеризации фторомономеров протекает с изменением состава получаемого сополимера в результате увеличения конверсии ФС-81. Предложен способ регулирования постоянства состава сополимера до глубоких степеней превращения ФС-81 с использованием индифферентной модифицирующей добавки. Разработан метод получения мембранных материалов и композитов на их основе с использованием технологии полива дисперсий сополимеров в диметилформамиде. Определены условия формирования тонкопленочных мембранных материалов и мембранных композитов с функционализированными наноалмазами, найдены оптимальные режимы отжига мембранных сополимеров, позволяющие получать материалы с высокой механической прочностью и высокой протонной проводимостью [1,3].

Благодарность

Работа поддержана РФФИ (грант № 19-03-00249).

Ссылки

- [1] Примаченко О.Н., Одинокоев А.С., Барабанов В.Г. и др. Взаимосвязь морфологии, наноструктуры и прочностных свойств перфторированных протонопроводящих мембран типа Aquivion®, полученных методом полива из раствора. // ЖПХ – 2018. - Т. 91.- № 1.- С.110-114.
- [2] Патент РФ №2671812, опубл.07.11.2018, Бюл. №31.
- [3] Kulvelis Yu.V., Primachenko O.N., Odinokov A.S. et al. Composite proton-conducting membranes with nanodiamonds. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020. V. 28. № 2. P. 140-146.

УДК 54-328

КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ, ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА

Туркина П.И., Скоробогатов Е.В., Пышкина О.А., Литманович Е.А., Сергеев В.Г.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

E-mail: pyshkina@genebee.msu.ru

В последнее время все большее внимание привлекают комплексы на основе проводящих полимеров и непроводящих полимерных матриц, придающих проводящим полимерам свойства, которыми они не обладают, такие как, например, диспергируемость в водных растворах. В настоящей работе исследованы комплексы на основе полистиролсульфокислоты (ПСС), полиэтиленоксида (ПЭО) и полиэтилендиокситиофена (ПЭДОТ).

В первой части работы было исследовано комплексообразование между сильным полиэлектролитом ПСС в кислой (ПССН) и солевой (ПССNa) формах и незаряженным полимером ПЭО (различных молекулярных масс). Методом вискозиметрии показано образование комплексов ПССН-ПЭО за счет межцепных водородных связей. Замена противоиона с протона на натрий у ПСС не приводит к разрушению комплексов. Очевидно, это связано с изменением природы взаимодействий, стабилизирующих комплекс: вместо водородных связей возникают ион-дипольные взаимодействия между заряженными сульфогруппами ПССNa и полярными звеньями ПЭО. Показано, что зависимость вязкости растворов смесей от соотношения ПСС/ПЭО проходит через максимум в области составов, соответствующей наиболее полному связыванию полимерных компонентов. Изучено влияние концентрационного на реологическое поведение растворов комплексов. Для исходных полимеров и комплексов различного состава рассчитаны и проанализированы энтальпия и энтропия активации вязкого течения. Введение аморфного ПССН в состав комплексов с ПЭО₄₀₀₀₀ препятствует кристаллизации последнего и придает комплексам ПССН-ПЭО пленкообразующие свойства, что позволило исследовать их механические свойства.

Во второй части работы изучены комплексы на основе ПЭДОТ и комплексной матрицы ПССН-ПЭО. Установлено, что комплекс ПССН-ПЭО может быть использован в качестве матрицы для полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ). В работе сопоставлены результаты по особенностям полимеризации ЭДОТ на хорошо изученной матрице ПССН и новой комплексной матрице ПССН-ПЭО. Деформация при разрыве комплексов ПЭДОТ-ПССН-ПЭО составляет 600%, что примерно на порядок превышает описанные ранее величины, что открывает возможности для применения этих материалов в качестве связующих для электродных материалов с изменяющимся объемом.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений” (госбюджет, номер АААА-А16-116031050014-6).

УДК 541.64:542.952:547.313.3

ВЫСОКОТЕКУЧИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВСалахов И.И., Батыршин А.З., Шайдуллин Н.М., Суслова Т.Н.*Научно-технологический центр ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, ул. Соболевская 23
E-mail: Salahovii@nknh.ru*

В химии высокомолекулярных соединений важной задачей является разработка эффективных методов получения полимеров с заданными свойствами, в частности, полиолефинов. Ежегодный выпуск полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) суммарно в РФ составляет по данным 2018 года 3.3 млн. тонн и их производство постоянно увеличивается [1]. Следует отметить, что современный полиолефиновый рынок, несмотря на возрастающие экологические ограничения, требует постоянного развития, которое заключается в создании полимерных материалов с улучшенными свойствами, а именно высокотекучих ПП и ПЭ с оптимальным балансом ударопрочностных характеристик. Однако, известно, что с повышением текучести расплава (ПТР) физико-механические свойства полимера снижаются и важно сохранить их на необходимом высоком уровне.

В данной работе представлены результаты исследований по созданию полиолефинов с улучшенным комплексом свойств для широких областей применения, в том числе, металлургической, кабельной, сельскохозяйственной и автомобильной промышленности.

При исследовании полимеризации пропилена на нанесенных титан-магниевого катализаторах показана возможность использования различных внешних доноров, позволяющих повышать текучесть расплава полимера (без добавления регулятора вязкости) вплоть до 30 г/10мин. В последние годы появляются новые внешние электронодонорные соединения, среди которых интересными представляются алкоксисиланы с аминными заместителями при атоме кремния [2]. Они позволяют получать ПП с высокими значениями ПТР и модуля упругости при изгибе [3]. В случае ПЭ интересным направлением является модификация новыми металлоценовыми полимерами, улучшающими одновременно текучесть и физико-механические свойства.

Ссылки

- [1] Огрель Л.Д. Российский рынок полимерных материалов и изделий из них: состояние и перспективы // Полимерные материалы. – 2019. – № 2. – С. 46-51.
- [2] Taniike, T. The Use of Donors to Increase the Isotacticity of Polypropylene / T. Taniike, M. Terano. // Adv. Polym. Sci. – 2013. № 257. – P. 81-97.
- [3] Salakhov, I. Polypropylene Synthesis in Liquid Monomer With Titanium–Magnesium Catalyst: Effect of Different Alkoxysilanes As External Donors / I. Salakhov, G. Bukatov, A. Batyrshin, M. Matsko, A. Barabanov, E. Temnikova, N. Shaidullin // Journal of Polymer Research. – 2019. № 26. – P. 126-136.

УДК 541.6

КОНФОРМАЦИЯ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Сеньчукова А.С.¹, Лезов А.А.¹, Губарев А.С.¹, Пономарев И.И.², Цветков Н.В.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

²Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук им. А. Н. Несмеянова,
Москва, ул. Вавилова 28

E-mail: st024726@student.spbu.ru

Одним из важнейших направлений современных физико-химии и науки о материалах является создание и изучение новых высокоэффективных топливных элементов, характеризующихся высоким КПД и минимальным выбросом загрязняющих веществ. Основной составной частью такого элемента является протонообменная мембрана, которая изготавливается из полимерного материала. Чрезвычайно перспективным классом полимеров, которые могут использоваться при изготовлении таких мембран, являются полибензимидазолы (ПБИ).

Нами было детально изучен широкий гомологический ряд полибензимидазола, структурная формула которого представлена ниже:

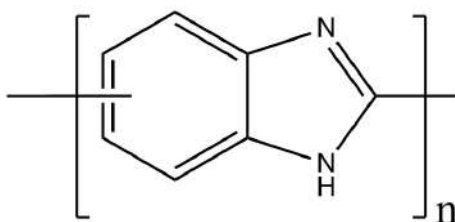


Рисунок 1. Структурная формула ПБИ

Исследования выполнены в растворах в составном растворителе – ДМСО/метанол/КОН в соотношении по массам 1/9/30. Гидродинамические и конформационные характеристики были получены с использованием методов вискозиметрии, динамического рассеяния света и седиментации. Построены молекулярно-массовые зависимости коэффициентов поступательной диффузии и характеристической вязкости. Сделаны оценки равновесной жесткости полимерной цепи и показано, что исследованные полимеры можно отнести к классу полужестких цепных молекул.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90063).

УДК 54-126, 544.147, 544.187.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛАТОВ, ДОПИРОВАННЫХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ АЗОХРОМОФОРАМИ

Фоминых О.Д., Шарипова А.В., Шалин Н.И., Балакина М.Ю.

¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, 420088, ул. Ак. Арбузова, 8
E-mail: fod5@yandex.ru

Метакриловые полимеры широко используются в качестве матрицы при создании органических материалов с квадратичной нелинейно-оптической (НЛО) активностью, в частности, материалов для фотоники и оптоэлектроники. На квадратичные НЛО характеристики материала влияет структура хромофоров, определяющих НЛО свойства на молекулярном уровне, их концентрация, а также природа полимерной матрицы. Атомистическое моделирование представляет собой полезный инструмент при дизайне полимерных НЛО материалов. В настоящей работе исследованы полимерные композиционные материалы, в которых матрицей-хозяином служат ПММА, а также метакриловые сополимеры ММА-МАК на основе ММА и метакриловой кислоты (МАК); в качестве гостей использованы азохромофоры с нитро (AAB-NO₂), дициано- (AAB-DCV), трициановинильным (AAB-TCV) и трицианопиррольным (AAB-TCP) акцепторными фрагментами. Моделирование выполнено в так называемой аморфной ячейке, в которую полимер запакован с плотностью, соответствующей реальной (силовое поле OPLS3e; программный комплекс Desmond [1]). Установлено наличие различных невалентных связей между полимерной матрицей и хромофорами, выявлено влияние природы матрицы, типа хромофоров и их концентрации на количество связей. Физическая сетка за счет таких взаимодействий может обеспечивать релаксационную стабильность НЛО отклика материала.

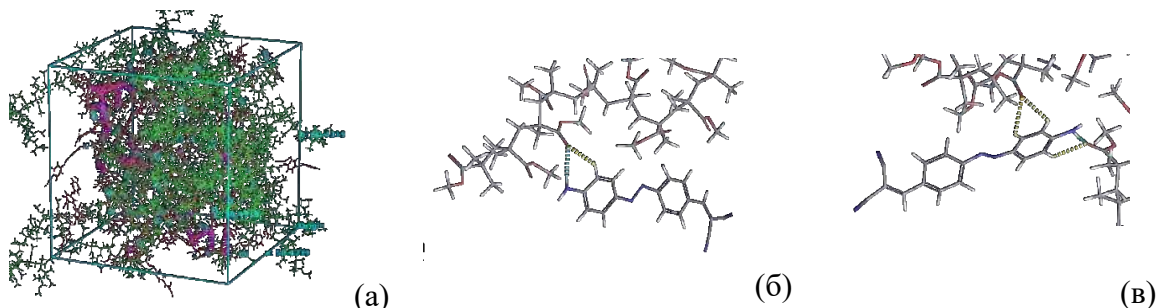


Рисунок. PMMA/AAB-DCV(30) в ячейке (а); водородные связи в материале (б, в).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00232).

Ссылки

[1] Schrödinger Release 2019-4: Desmond Molecular Dynamics System, D.E. Shaw Research, New York, NY, 2016. Maestro-Desmond Interoperability Tools, Schrödinger, New York, NY, 2019.

УДК 54-126, 544.032.52, 544.187.2

ДИЗАЙН ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КВАДРАТИЧНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Шалин Н.И., Назарычев В.Г., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю.

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

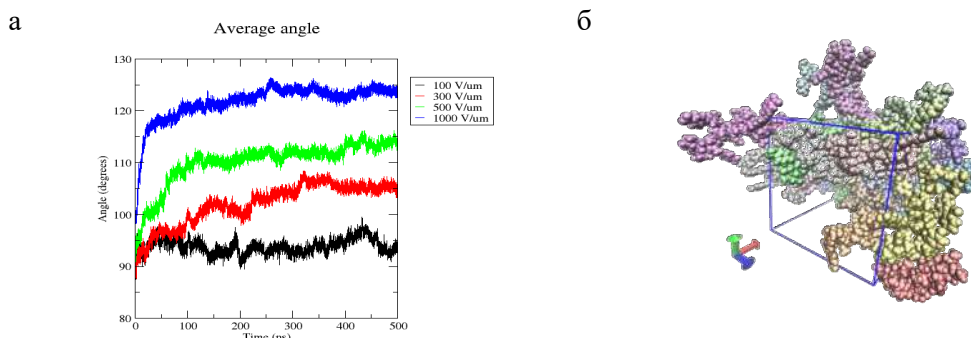
Казань, 420088, ул. Ак. Арбузова, 8

Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН)

г. Санкт-Петербург, 199004, В. О. Большой пр. 31, Россия

E-mail: shalinnikita@mail.ru

Создание хромофорсодержащих полимерных материалов с квадратичной нелинейно-оптической (НЛО) активностью является одной из актуальных проблем современной науки о новых функциональных материалах. Одним из ключевых этапов при создании подобных полимерных материалов является так называемый полинг, который заключается в ориентации дипольных хромофоров в постоянном электрическом поле, приложенном к материалу, нагретому до температуры, близкой к температуре стеклования; в результате материал становится нецентросимметричным, что необходимо для проявления им квадратичной НЛО активности. Компьютерное моделирование является полезным инструментом для проектирования таких материалов.



(а) Сравнительный анализ влияния силы электрического поля на ориентационный порядок азохромофоров; (б) сополимерная ячейка

На первом этапе методом молекулярного моделирования было изучено влияние выбора модельной системы на локальную подвижность хромофоров в боковой цепи ранее синтезированного в нашей лаборатории линейного метакрилового сополимера с ковалентно присоединенными к боковой цепи азохромофорами (MMA-MAZ). На втором этапе с помощью метода молекулярной динамики был исследован процесс ориентации азохромофоров в составе MMA-MAZ под действием приложенного электрического поля с целью определения оптимальных параметров полинга (напряженности приложенного электрического поля, температуры и времени полинга) для применения их в дальнейшей экспериментальной работе. Параметры силового поля GAFF для изучаемой системы были модифицированы на основе квантово-химических расчетов. Моделирование методом молекулярной динамики проводилось с помощью пакета GROMACS.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00232).

УДК 541.64

КОЛЛАПС ГИДРОГЕЛЕЙ С «ДИНАМИЧЕСКИМИ» СШИВКАМИ

Шибаетов А.В.¹, Дороганов А.П.,¹ Смирнова М.Е.,¹ Ларин Д.Е.,² Емельяненко А.В.,¹
Филиппова О.Е.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

² *Институт элементоорганических соединений (ИНЭОС) РАН, Москва, Россия*
E-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

Полимерные гели имеют чрезвычайно широкое применение в различных областях промышленности, начиная от производства продовольственных товаров, косметики и компонентов различных биосовместимых устройств до загустителей в жидкостях для нефтедобычи. Актуальной проблемой является поиск новых способов увеличения механических свойств гидрогелей для того, чтобы они могли выдерживать большие механические нагрузки. Одним из таких способов является одновременное использование нескольких различных сшивателей, отличающихся по своим свойствам. Целью настоящей работы является синтез и исследование коллапса гидрогелей полисахарида карбоксиметил гидроксипропил гуара, сшитого одновременно двумя типами сшивок – перманентными и динамическими.

Вначале разработана методика создания таких гелей, заключающаяся в последовательном введении в гель полисахарида двух типов сшивок – более прочных ионных сшивок ионами металла и более слабых сшивок, образованных динамическими ковалентными связями. Обнаружено, что наблюдается синергическое увеличение механических свойств гелей с двумя типами сшивателей по сравнению с аналогичными типами гелей с каждым из сшивок по отдельности. Показано, что при введении в гель дополнительных динамических сшивок увеличивается его модуль упругости и энергия, диссипируемая при деформации. Наибольшая диссипация энергии происходит в том диапазоне частот внешнего механического воздействия, в котором происходит обратимый разрыв и рекомбинация более слабых сшивок.

Впервые исследован коллапс гелей с перманентными и динамическими сшивками, и обнаружено, что точкой перехода в сколлапсированное состояние можно управлять – она смещается в сторону более хорошего растворителя при увеличении содержания в системе «динамических» сшивателей. При этом перманентные и динамические сшивки ведут себя по-разному при коллапсе: гель с двумя типами сшивок коллапсирует раньше, чем аналогичный гель, сшитый только перманентными сшивками, количество которых равно суммарному количеству сшивок в первом геле. Теоретически показано, что это обусловлено увеличением количества динамических сшивок при коллапсе, и эффект подтвержден путем непосредственного экспериментального измерения количества сшивок в процессе коллапса.

Благодарность

Экспериментальные исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10162).

УДК 541.64:537.3:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МИКРОДОБАВОК НА ДИНАМИКУ СПИНОВ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ ПЗДДТ/МЭФС₆₁БК

Юданова Е.И., Криничный В.И., Денисов Н.Н., Назаров Д.И.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка, пр. Ак.Семенова, д.1, 142432, Россия

E-mail: yudan@icp.ac.ru

В органических солнечных батареях на основе полимерных композитов с фуллереном (в так называемых объемных гетеропереходах (ОГП)), эффективность преобразования энергии достигает 10-12% [1-2]. Существенным преимуществом таких органических электронных устройств является простота их изготовления и низкая стоимость. Одной из важных задач органической фотовольтаики является оптимизация морфологии композитов для достижения сбалансированного транспорта обоих носителей зарядов и повышения эффективности преобразования солнечной энергии. Добавка низкомолекулярных соединений может не только улучшить смешивание составляющих полимерных композитов на молекулярном уровне, но и ускорить электронные процессы фотогенерации и переноса зарядов в ОГП. В данной работе мы использовали для этой цели низкомолекулярные фотофизические активаторы переноса энергии электронного возбуждения - кумарин и дифенилоксазол. В работе представлены результаты светоиндуцированного ЭПР исследования процессов генерации, разделения, переноса и рекомбинации спиновых носителей заряда в ОГП исходных и модифицированных микродобавками композитов на основе поли-(3-додецилтиофен)/метанофуллерена (ПЗДДТ/МЭФС₆₁БК) в широком диапазоне изменения энергии фотонов и температуры. Под действием светового излучения происходит фотогенерация положительно заряженных поляронов на цепях полимерной матрицы композитов и анион-радикалов метанофуллерена, а также захват части носителей зарядов высокоэнергетическими спиновыми ловушками, которые существенно зависят от количества микродобавок кумарина и дифенилоксазола. Вклады локализованных и подвижных спиновых носителей заряда были определены путем разложения суммарного спектра ЭПР. Температурные зависимости концентраций подвижных и локализованных носителей заряда для модифицированных образцов выявили увеличение обменного взаимодействия между носителями заряда. Модификация исходного композита оптимальным количеством кумарина и дифенилоксазола приводит к увеличению концентрации подвижных носителей заряда благодаря высвобождению части локализованных носителей из спиновых ловушек, а также уменьшению вероятности их рекомбинации. Это существенно повышает эффективность преобразования света композитом, а также предопределяет перспективность его использования в качестве прототипа органического накопителя энергии.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-29-20011-мк.

Ссылки

- [1] Wang S.-f., Liu Y.-n., Yang J., Tao Y.-t., Guo Y., Cao X.-d., Zhang Z.-g., Li Y.-f., Huang W. // Chinese J. Pol. Sci. 2017. T. 35. № 2. P. 207-218.
- [2] Meng L., Zhang Y., Wan X., Li C., Zhang X., Wang Y., Ke X., Xiao Z., Ding L., Xia R., Yip H.-L., Cao Y., Chen Y. // Science. 2018. T. 361. № 6407. P. 1094-1098.

Заочное участие

УДК: 66.095.262.21

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Дикарева Ю.М.¹, Ткаченко С.В.^{1,2}, Удовенко В.А.^{1,2}, Соловьева И.Н.², Ощепков М.С.^{1,2}¹ АО Научный центр «Малотоннажная химия», 107564, Москва,
ул. Краснобогатырская, д. 42, стр. 1² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9
E-mail: dikarevajulia@gmail.com

Синтез флуоресцентных полимерных ингибиторов с молекулярной массой 2000-5000 Да сопряжен с некоторыми трудностями: перегрев реакционной массы, достижение узкого молекулярно-массового распределения и сложность ее контроля. Непрерывный синтез в микропотоке позволяет точно контролировать стехиометрию и температуру, сокращает время реакции и обеспечивает высокую воспроизводимость по сравнению с традиционными методами.

Синтез флуоресцентных полимерных ингибиторов проводили в непрерывном проточном микрореакторе Qmix (CETONI, Германия) по реакции радикальной полимеризации акриловой кислоты в присутствии инициатора – персульфата аммония и регулятора молекулярной массы – гипофосфита натрия. В качестве флуоресцентного мономера был использован *N*-аллил-4-метокси-1,8-нафталимид. Компоненты вводили в реактор через Т-образный смеситель с помощью дозирующего устройства в виде двух растворов (Рисунок 1).

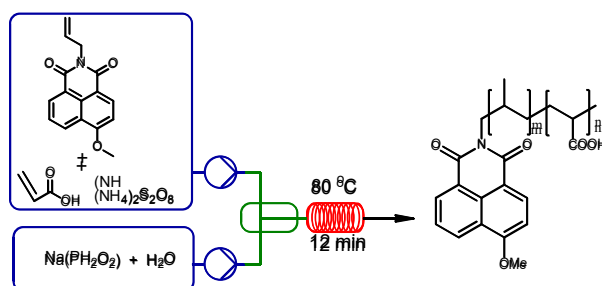


Рисунок 1. Схема синтеза флуоресцентного полимера

Таким образом, проводили серию экспериментов, варьируя соотношение компонентов. Молекулярная масса полученных образцов, рассчитанная по уравнению Марка-Куна-Хаурика-Сакурады и установленная с помощью ГПХ, составила от 2000 до 4500 Да. Установлено, что проведение синтеза в условиях микропотока обеспечивает более стабильный выход продукта полимеризации, более низкую полидисперсность и более высокие прикладные свойства по сравнению с классическим методом синтеза.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-79-10220.

УДК 541.64: 546.26: 547.78

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КВАРЦЕВЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИКАПРОАМИДА

Забегаетова О.Н.¹, Сапожников Д.А.,¹ Байминов Б.А.,¹ Косолапов А.Ф.,² Семенов С.Л.,²
Выгодский Я.С.¹

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28*

² *Научный центр волоконной оптики Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 38
E-mail: Pashkova81@list.ru*

Бесперебойная надежная работа оптического световода (ОС) определяется, главным образом, свойствами защитного покрытия. Основными предъявляемыми требованиями к защитной полимерной оболочке являются ее высокая адгезия к световоду, эластичность, термическая и механическая стойкость. Благодаря комплексу ценных свойств, а также высокой адгезии поликапроамид (ПКА) может представлять интерес в качестве защитного покрытия ОС. Введение модифицирующих добавок позволяет значительно улучшать такие важные эксплуатационные характеристики ПКА как: прочность, термостойкость, водостойкость, представляющие особую значимость для защитных покрытий световодов.

Данная работа посвящена разработке покрытий для ОС на основе молекулярных и нанокомпозитов ПКА. Композиты ПКА получали *in situ* анионной активированной полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии растворенного в расплаве мономера полигетероарилена (полиимида или полиамидоимида) или диспергированных наночастиц (углеродные нанотрубки или графен). Полигетероарилена выполнял двойную роль в качестве армирующего агента и активатора полимеризации ϵ -капролактама. Наночастицы использовали как нативные, так и модифицированные. Для модификации наночастиц отработаны два подхода: ковалентная и нековалентная функционализация. Полученный наноматериал, а также синтезированные нано- и молекулярные композиты охарактеризованы элементным анализом, СЭМ, РФЭС и др., изучены их термические и механические свойства. Из синтезированных образцов модифицированного ПКА приготовлены растворы в муравьиной кислоте и апробированы в качестве покрытия световодов. Оценена прочность на изгиб ОС до и после термического воздействия.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17035 мк).

УДК 547.1'1+54.057

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ MePhSi(OMe)₂ И Me_nPh_{3-n}SiOMe (n=0-2)

Климова Н.В., Иванов А.Г., Лебедев А.В., Кузнецова М.Г., Шулятьева Т.И.

ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС", 105118, г. Москва, Шоссе Энтузиастов, 38

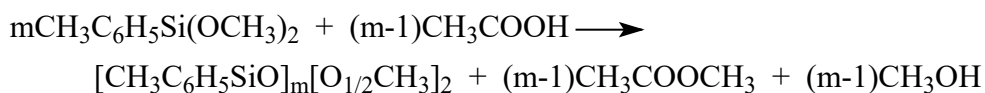
E-mail: natalia.fresh@yandex.ru

Основные области применения олигометилфенилсилоксановых жидкостей определены благодаря таким их качествам, как, стойкость и низкая упругость паров при высоких температурах.

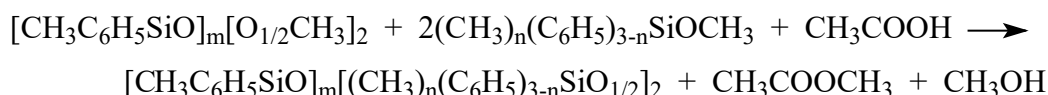
Существующие методы получения олигометилфенилсилоксанов: гидролитическая сополиконденсация хлор-[1] и алкокси-[2] силанов, гетерофункциональная сополиконденсация силанолов [3] или силанолятов [4] с хлорсиланами, приводят к образованию смеси продуктов с различными молекулярными массами.

С целью достижения наилучших результатов по выходу олигометилфенилсилоксанов ацидогидролитическую сополиконденсацию (АГПК) MePhSi(OMe)₂ с Me_nPh_{3-n}SiOMe (n=0-2) проводили в две стадии.

На первой стадии синтезировали 1,3-диметил-1,3-дифенил-1,3-диметокси- и 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенил-1,5-диметоксисиланы АГПК MePhSi(OMe)₂ ледяной CH₃COOH в присутствии минеральной кислоты по схеме (m=2,3):



На второй стадии провели замещение алкокси-групп в продуктах реакции на триорганосилокси-группы по схеме (n=0-2; m=2, 3):



АГПК на каждом этапе завершали отгонкой смеси CH₃COOCH₃ и CH₃OH.

Продукты реакции исследовали спектроскопией ЯМР на ядрах ¹H и ²⁹Si и методом ГЖХ. Выходы всех целевых продуктов [MePhSiO]_m[Me_nPh_{3-n}SiO_{1/2}]₂ (где n=0-2; m=2 и 3) имели значения выше 63%. Максимальный выход, равный 81%, был у 1,1,1,3,5,7,7,7-октафенил-3,5-диметилтетрасилоксана [MePhSiO]₂[Ph₃SiO_{1/2}]₂.

Ссылки

[1] Патент US 4289891, 15.09.1981.

[2] Патент US 4309557, 5.01.1982.

[3] Патент US 3523131, 4.08.1970.

[4] Жунь В.И., Жунь А.Б., Шелудяков В.Д., Клейновская М.А., Поташова Г.Л., Соколов Н.М. // Химическая промышленность. – 1987. – №7. – С. 404-406.

УДК541.64:542.952

Li-СОДЕРЖАЩИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БЕЗОПАСНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Лозинская Е.И.¹, Понкратов Д.О.¹, Шаплов А.С.^{1,2}, Афанасьев Е.С.¹, Выгодский Я.С.¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, ул. Вавилова, д. 28, 119991

² Luxembourg Institute of Science and Technology,
Luxembourg, 5 Avenue des Hauts-Fourneaux, L-4362 Esch-sur-Alzette
E-mail: helloz@ineos.ac.ru

Разработка эффективных твердотельных источников тока – стремительно развивающееся направление, в котором особенно востребованы анионные полиэлектролиты с одним типом подвижных зарядов, например, с катионами Li^+ [1]. Использование последних в литиевых аккумуляторах позволит решить проблему безопасности устройств и предотвратить поляризационные явления. Методом RAFT-полимеризации нами синтезированы блок-сополимеры, в которых ионный блок обеспечивает проводимость по катиону Li, а нейтральный отвечает за прочность и пленкообразующие свойства системы (рисунок, а). Сополимеры отличаются длиной нейтрального и ионного блоков; строением нейтрального блока; соотношением сомономеров в ионном блоке. Данный подход к формированию полиэлектролита открывает возможности для достижения микрофазового расслоения, которое способствует повышению ионной проводимости. На рисунке представлена химическая структура блок-сополимера (а) с максимальной ионной проводимостью – $3,7 \times 10^{-7}$ См/см (25°C) и AFM-изображение пленки из него (б), свидетельствующее о наличии микрофазы в виде ламелей, размером ~40 нм.

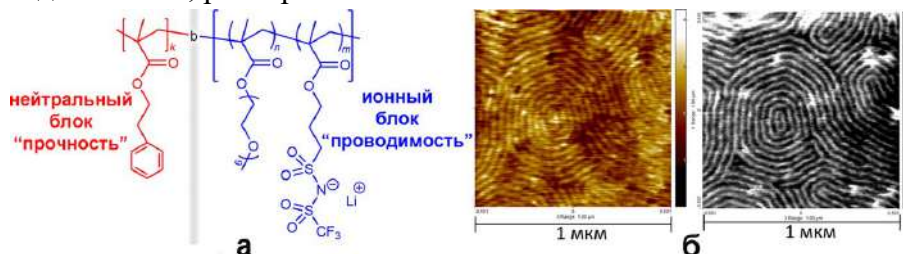


Рисунок. Блок-сополимер (а) и AFM-изображение поверхности его пленки (б)

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-20108.

Ссылки

[1] Zhang H., Li Ch., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M., Zhou Z. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives // Chem. Soc. Rev.– 2017. Vol. 46, № 3.– P. 797-815.

УДК 541.64+622.276.6

НОВЫЕ АМФОТЕРНЫЕ ТЕРПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА, АНИОННОГО И КАТИОННОГО МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Мухаметказы Н.¹, Гусенов И.Ш.², Кудайбергенов С.Е.^{1,2}

¹ Университет Сатбаева, Алматы, 050013, ул. Сатбаева 22, Казахстан

² Институт полимерных материалов и технологий,
Алматы, 050019, микрорайон «Атырау 1», дом 3/1

E-mail: nurbatyr.kaz@gmail.com

Изучена динамическая вязкость разбавленных растворов новых амфотерных терполимеров (АТП) на основе акриламида (ААм), анионного (АМ) и катионного (КМ) мономеров при мольных соотношениях ААм:АМ:КМ = 50:25:25, 60:20:20, 70:15:15, 80:10:10 и 90:5:5 мол.% в модельных солевых растворах и пластовых водах месторождений Кызылкия и Молдабек (Западный Казахстан). Установлено, что среди исследованных амфотерных терполимеров наибольшей динамической вязкостью обладает ААм:АМ:КМ = 80:10:10 мол.% с молекулярной массой $(5-6) \cdot 10^5$ Дальтон. Динамическая вязкость разбавленного водного раствора амфотерного терполимера выбранного состава сравнивалась с динамической вязкостью гидролизованного полиакриламида (ГПАА) со степенью гидролиза 30% и молекулярной массой $17.2 \cdot 10^6$ Дальтон, который традиционно используется для закачки в пласт (Табл. 1, Рис. 1).

Таблица 1. Изменение динамической вязкости 0.2%-ных растворов ГПАА и амфотерного терполимера (АТП) в пластовых водах различной минерализации при комнатной температуре.

Полимер	Минерализация пластовой воды, г/л	Динамическая вязкость, сП	Эффект минерализации
ГПАА	1.4 (Кызылкия)	24.85	Вязкость уменьшается
	163.3 (Молдабек)	5.46	
АТП	1.4 (Кызылкия)	2.86	Вязкость увеличивается
	163.3 (Молдабек)	4.45	

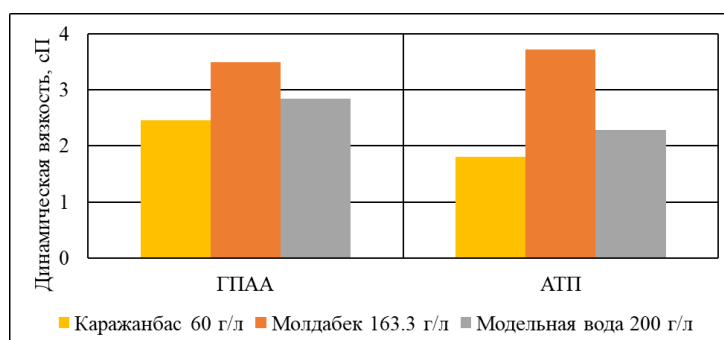


Рисунок 1. Изменение динамической вязкости 0.2%-ных растворов ГПАА и АТП в модельной воде, состоящей из NaCl (185г/л), CaCl₂ (10г/л) и MgCl₂ (5 г/л), с общей минерализацией 200 г/л при 60 °С.

Таким образом, амфотерный терполимер обладает большим потенциалом для полимерного заводнения в пластах с высокой температурой и минерализацией воды.

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ И СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ В ЛИОТРОПНЫХ И ТЕРМОТРОПНЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Рыжов В. А.¹, Жиженков В. В.¹, Квачадзе Н. Г.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

Работа предпринята с целью понять специфику молекулярных механизмов подвижности, осуществляющих самоорганизацию и перестройку структуры в лиотропных и термотропных жесткоцепных жидкокристаллических полимерах; их сходство и различие. Возможность экспериментального изучения локальных ротаций и крупномасштабного движения макромолекул в подобных полимерах обеспечивалась использованием прямых современных методик: метода протонного магнитного резонанса широких линий и инфракрасной спектроскопии в терагерцовом диапазоне частот [1,2]. Спектры протонного магнитного резонанса регистрировали в температурном диапазоне от 20 до 300⁰С на спектрометре ЯМР широких линий, разработанном и изготовленном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Измерение ИК-спектров проводилось на двух приборах: в средней ИК-области 4000-400 см⁻¹ на спектрофотометре Perkin-Elmer 577, в дальней от 400 до 20 см⁻¹ на спектрометре Hitachi FIS-21. Показано, что тепловая молекулярная подвижность в жесткоцепных жидкокристаллических полимерах: лиотропном “Армос” и термотропном ”Vectra A950” совершается за счет рептации макромолекул относительно друг друга, а конформационные переходы в них есть результат случайного накопления смещений, возникающих при локальных изгибных и крутильно-колебательных движениях в звеньях полимерных цепей, т.е. по механизму типа Бреслера-Френкеля.

В целом особенности молекулярной динамики, выявленные при сравнительном анализе ЖК и ЖЦ-полимеров по их ПМР и ИК-спектрам, позволяют яснее представлять картину структурной модификации и динамики мезофаз на молекулярном уровне при тепловых фазовых и релаксационных переходах в подобных системах.

Ссылки

[1] Егоров Е.А., Жиженков В.В. // ФТТ. - 2005. Том 47, № 5. - С. 914 - 919.

[2] Рыжов В. А., Жиженков В. В., Квачадзе Н. Г. // ФТТ. - 2019. Том 61, № 2. – С. 381 - 387.

Микросимпозиум Г

Полимеры и окружающая среда

Приглашённые доклады

УДК 544.07

СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Агина Е.В., Труль А.А., Чекусова В.П., Абрамов А.А., Анисимов Д.С., Пономаренко С.А.

ФГБУН ИСПМ РАН, 117393, Москва, Профсоюзная, 70

E-mail: agina@ispm.ru

Разработка простых, надежных, высокочувствительных газовых сенсоров является одним из вызовов для современной индустрии. Вопросы промышленной безопасности, автоматизации производства, контроля качества продуктов питания, воздуха, а также объемов выбросов от мусорных полигонов наряду с проблемами определения маркеров ряда опасных заболеваний по составу выдыхаемого воздуха во многом сфокусированы на применении газовых сенсоров. Сопряженные полимеры и олигомеры являются перспективными материалами для таких устройств при использовании их в качестве полупроводниковых слоев в составе органических полевых транзисторов (ОПТ), обеспечивая сверхвысокую чувствительность к составу атмосферного воздуха за счет прямого контакта определяемых газов с токонесущим слоем.

В докладе рассмотрены ключевые подходы к обеспечению высокой чувствительности, селективности и воспроизводимости отклика газовых сенсоров на основе ОПТ; представлен новый, простой и быстрый способ изготовления многоразовых газовых сенсоров на основе монослойных ОПТ Ленгмюра-Шеффера [1], в т.ч. модифицированных дополнительным рецепторным слоем, для обнаружения в режиме реального времени различных полярных газов и летучих органических соединений. Изготовленные устройства демонстрируют предел обнаружения по аммиаку, сероводороду и оксиду азота в концентрациях до 50-70 млрд. долей (ppb) при относительной влажности воздуха до 60%. Включение рецепторного слоя поверх полупроводникового монослоя обеспечивает повышение чувствительности устройства, а также позволяет настроить селективность сенсора. Комбинация высокой чувствительности и воспроизводимости сенсора с быстрым откликом и полным восстановлением после окончания воздействия определяемого газа открывает путь к созданию электронного носа на основе массива разработанных сенсоров для использования в реальных газоаналитических системах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-03-00810).

Ссылки

[1] Sizov, A. S. Highly sensitive air stable easily processable gas sensors based on Langmuir-Schaefer monolayer organic field-effect transistors for multiparametric H₂S and NH₃ real-time detection / Sizov, A.S., Trul, A.A.; Chekusova, V.P.; Borshchev, O.V.; Vasiliev, A.A.; Agina, E.V.; Ponomarenko, S. A. // ACS Appl Mater Interfaces. – 2018. Vol. 10, № 50. – P. 43831–43841.

УДК 544.777:544.723.5

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ И СОРБЦИИ ЭКОТОКСИКАНТОВ

Малахова И.А.¹, Голиков А.П.¹, Привар Ю.О.¹, Братская С.Ю.¹¹ *Институт химии ДВО РАН,**г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159**E-mail: sbratska@ich.dvo.ru*

В работе рассматриваются способы получения монолитных сорбентов (криогелей) на основе ковалентно-сшитых полимеров - полиэтиленimina (ПЭИ), хитозана и карбоксиалкилированных производных хитозана. На основе данных о набухании, морфологии, реологических свойствах и сорбционной емкости криогелей обоснован выбор полимеров и сшивающих агентов для получения материалов, обеспечивающих наиболее эффективное извлечение гуминовых веществ, красителей, ионов тяжелых металлов. Показано, что размер молекулы адсорбата и механизм сорбции существенно влияют на форму выходной кривой сорбции и зависимость эффективной динамической емкости от скорости потока.

На основе криогелей карбоксиалкилированных производных хитозана получены металл-хелатные сорбенты для извлечения из водных сред антибиотиков фторхинолонового ряда и композитные сорбенты, содержащие ферроцианиды переходных металлов, для извлечения радионуклидов цезия. Композитный сорбент на основе криогеля ПЭИ, модифицированного *in situ* наночастицами сульфида цинка, продемонстрировал высокую эффективность извлечения ионов ртути до содержаний ниже ПДК (0.0005 мг/л) при исходной концентрации Hg(II) 200 мг/л.

Для описания кинетики и динамики сорбции на неоднородных сорбентах разработана расширенная модель сорбционных равновесий (непрерывная модель констант скоростей сорбции/десорбции), основанная на модели кинетики сорбции Ленгмюра. Показано, что характеристики сорбентов (аффинность, количество сорбционных центров и их распределение в пространстве констант скоростей сорбции/десорбции), рассчитанные в рамках предложенной модели из кинетических кривых и выходных кривых сорбции находятся в хорошем соответствии, что позволило использовать данные, полученные в статических условиях для моделирования выходных кривых сорбции в динамических условиях. Разработанный подход был применен для исследования сорбции ионов Cu (II), Cd (II), Zn (II) на криогеле ПЭИ в статических и динамических условиях. Расчет коэффициента эффективности колонки в рамках предложенной модели для динамики сорбции был использован для выявления внутренних и эксплуатационных дефектов в «мягких» монолитных сорбентах, вызванных несовершенством метода получения (или его масштабирования) и разрушением пористой структуры сорбента при высоких скоростях потока соответственно.

УДК 541.64

«ЖИВАЯ» РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ЗЕЛЁНАЯ ХИМИЯЗаремский М.Ю.*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские Горы, 1,**E-mail: zaremski@mail.ru*

20 лет назад были сформулированы 12 принципов зелёной химии, целью которой является разработка экологически чистых химических процессов [1].

В настоящий доклад предполагается включить две части, первая — сопоставление применимости/неприменимости принципов зелёной химии к различным типам псевдоживой радикальной полимеризации: в условиях обратимого ингибирования стабильными радикалами (SFRP), с переносом атома (ATRP) и с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT); вторая — обсуждение наших результатов в области SET (Single-Electron Transfer) полимеризации как наиболее "чистого" варианта полимеризации с переносом атома.

Открытый полтора десятилетия назад процесс псевдоживой радикальной полимеризации под действием Cu(0), получивший название SET [2] позволяет получать полимеры с содержанием остаточного катализатора на 2-3 порядка меньшим, чем в традиционных процессах ATRP. Это происходит благодаря тому, что в качестве катализатора используются не соли меди, а металлическая медь в виде проволоки или порошка. Кроме того, реакция протекает в существенно более мягких условиях — при комнатной температуре, с высокой скоростью, возможно проведение процесса в водных растворах. Единственный недостаток SET — ограниченный круг мономеров, способных к контролируемой полимеризации.

В настоящем докладе обобщены наши и литературные данные по исследованию кинетики и механизма SET полимеризации и характеристик полученных полимеров.

Обсуждаются преимущества и недостатки различных форм катализатора (в том числе разработанного нами медного зеркала [3-5]); количественные параметры кинетики полимеризации; проблемы сополимеризации и контролируемого синтеза сополимеров; вопросы остаточного содержания меди в полимерах и способы их очистки.

Благодарность

Автор выражает благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант №18-03-00707), а также студентам Букину Е.А., Загрибельному Б.А., Минеевой К.О. за результаты исследований, использованные в докладе

Ссылки

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York 2000.
- [2] Rosen B.M. Percec V. // Chem. Rev. — 2009. — V.109. — P. 5069–5119
- [3] Заремский М.Ю., Оленин А.В., Букин Е.А. Патент РФ № 2638832, 05.07.2016
- [4] М.Ю.Заремский, Б.А. Загрибельный, А.П.Орлова, С.Б.Зезин, А.В.Оленин Патент РФ № 2566302, 01.07. 2014
- [5] М.Ю.Заремский, Б.А. Загрибельный, С.Б.Зезин, А.П.Орлова, А.В.Оленин Патент РФ № 2566303, 01.07.2014

УДК 54.03; 532.1; 622.06; 66.931

ПОЧЕМУ РЕОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ НЕОБХОДИМОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Малкин А.Я

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru

Рассмотрены области применения полимерных соединений на различных стадиях добычи, трубопроводного транспорта нефти и модификации нефтепродуктов. Полимеры применяют в качестве модификаторов реологических свойств в процессах добычи нефти, ее транспорта и улучшения характеристик нефтепродуктов, потому что растворы полимеров обладают не столько регулируемой вязкостью, но, прежде всего, упругостью, что является свойством, присущим макромолекулам. Существенную роль играют физико-химические взаимодействия компонентов водо-нефтяной жидкости с растворами полимеров. При бурении скважин введение полимеров в буровые растворы (особенно в сочетании с использованием наночастиц) позволяет регулировать вязко-пластичность композиций и резко снизить затраты воды, что благоприятно для улучшения экономических показателей и экологической обстановки. При вытеснении нефти из пластов использование полимеров способствует повышению нефтеотдачи, устраняя закупорку каналов и образуя упругие капли эмульсий. При транспортировке парафинистых нефтей по трубопроводным системам использование полимеров способствует снижению температуры застывания и тем самым образованию твердых парафинистых отложений на стенках трубы. При высокоскоростном режиме турбулентного течения полимерные модификаторы, вводимые в минимальных количествах, способствуют снижению гидродинамического сопротивления, причем этот эффект может составлять десятки процентов. Однако при практической реализации этого эффекта необходимо избегать механодеструкции полимера, которая приводит к резкому снижению эффективности метода. При транспорте тяжелых нефтей полимеры могут использоваться для образования и стабилизации эмульсий тяжелых фракций нефти в воде. Полимеры активно используют для модификации реологических свойств смазок, что позволяет резко улучшить эксплуатационные (прежде всего, температурно-вязкостные) характеристики этих материалов, битумов для увеличения их долговечности и др.

Актуальной задачей в рассматриваемой области остается создание адекватных, методов оценки реологических свойств полимерных жидкостей (их вязкостных характеристик, предела текучести, вязко-упругости).

Благодарность

Настоящий доклад подготовлен при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-17002.

УДК 691.175.2

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИПопов А.А.^{1,2}

¹ *Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4*

² *Российский Экономический Университет им. Г.В. Плеханова,
115093, г. Москва, Стремянный переулок, д.36*

E-mail: anatoly.popov@mail.ru

Помимо широкого использования биоразлагаемых полимеров в медицинской практике, велика потребность в биодеструктурируемых полимерных материалах и в повседневном использовании. Разработка и производство таких материалов особенно актуальна в связи с возрастающей проблемой полимерного мусора. В данном направлении ведутся многочисленные исследования. К одному из них относится создание биоразлагаемых полимеров, получаемых методами биотехнологии и органического синтеза, включая полигидроксикапроаты, полилактид и др. К другому направлению относится модификация синтетических полимеров, в первую очередь полиолефинов, весьма устойчивых к внешним воздействиям и составляющих основную долю полимерного мусора. Одним из способов придания деструктивных свойств полимерам является введение оксодобавок – органических солей переходных металлов, что позволяет ускоренно разрушить сплошность материала, однако при этом не достигается полного разложения. Модификация полиолефинов проводится и добавками биоразлагаемых соединений, включая полигидроксibuтират, полилактид, натуральный каучук, полиамиды, природные полимеры и соединения, входящие в состав отходов различных производств – сельскохозяйственных, пищевых, птицеводческих, деревообрабатывающих и др.

Наши исследования посвящены изучению влияния различных факторов на придание полиолефинам биоразлагаемых свойств, включая иерархию строения полимерной матрицы, характеристику добавки, а именно: химического строения и конформации мономерных звеньев; химического состава сополимеров этилена с пропиленом, этилена с винилацетатом, этилена с октеном; регулярности распределения этиленовых звеньев в сополимерах с пропиленом (блок-и статическое); надмолекулярной структуры, включая степень кристалличности (χ), ориентационный эффект; фазовой структуры полимерных смесей; химического состава природных наполнителей, гранулометрического состава, формы частиц, доли в композиции; степени дисперсности наполнителя в полимерной композиции; химической природы компатибилизаторов и их доли в композиции; условий приготовления композиций. В докладе влияние каждого указанного фактора будет рассмотрено отдельно.

Кроме того, будет показана роль предварительного окисления исходной полимерной матрицы, а также приведена динамика биодеградации композиций, полученных на основе исходных и вторичных полимеров.

УДК 541.64:544.7

ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРОПОДОБНЫЕ ЧЕРВЕОБРАЗНЫЕ МИЦЕЛЛЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕФТЕДОБЫЧЕ

Филиппова О.Е.¹, Молчанов В.С.¹, Шибает А.В.¹

¹ *Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва,
119991, Ленинские горы, д.1, стр.2
E-mail: phil@polly.phys.msu.ru*

Полимеры широко применяются в нефтедобывающей промышленности, в частности, в качестве одного из основных компонентов жидкостей для гидроразрыва пласта. В последние годы усилия исследователей направлены на усовершенствование этих жидкостей с целью повышения их эффективности и уменьшения ущерба окружающей среде.

Одним из способов модификации указанных жидкостей является использование сочетания полимеров и червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ), дающих при смешении синергетический эффект повышения вязкости, что позволяет существенно снизить количество закачиваемых в скважину реагентов.

Целью настоящей работы является создание и исследование сеток на основе комбинации сетчатых структур двух типов: супрамолекулярной и полимерной. Для получения супрамолекулярной сетки использовали длинные переплетенные червеобразные мицеллы ПАВ, а полимерную сетку получали из макромолекул, сшитых динамическими ковалентными связями. Предложено несколько подходов к созданию полимерно-мицеллярных сеток, в том числе с использованием наночастиц в качестве сшивающего агента [1–3]. Показано, что полученные гидрогели сочетают способность к легкой трансформации при воздействии извне (благодаря лабильности сшивок и супрамолекулярной структуре одной из сеток) и механическую прочность за счет полимерного компонента.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-20133).

Ссылки

- [1] Shibaev A.V., Abrashitova K.A., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Iliopoulos I., Philippova O.E. Viscoelastic synergy and microstructure formation in aqueous mixtures of nonionic hydrophilic polymer and charged wormlike surfactant micelles. // *Macromolecules* – 2017. Vol.50. – P.339.
- [2] Shibaev A.V., Makarov A.V., Kuklin A.I., Iliopoulos I., Philippova O.E. Role of charge of micellar worms in modulating structure and rheological properties of their mixtures with nonionic polymer. // *Macromolecules* – 2018. Vol.51. - P.213.
- [3] Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E. Viscoelasticity of smart fluids based on wormlike surfactant micelles and oppositely charged magnetic particles. // *Langmuir* – 2015. Vol.31.- P.110.

Устные доклады

УДК 541.64:544.022.6:66.071.6

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА

Чирков С.В.¹, Левин И.С.¹, Никифоров Р.Ю.¹, Белов Н.А.¹, Николаев А.Ю.²,
Ронова И.А.², Благодатских И.В.², Кечекьян А.С.³, Кечекьян П.А.³, Алентьев А.Ю.¹

¹ ФГБУН ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29.

² ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.

³ ФГБУН ИСПМ РАН, Москва, 117393, Профсоюзная ул., 70

E-mail: servak111@mail.ru

Частично кристаллический термопластичный поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксид (ПФО) с неплотно упакованной газопроницаемой кристаллической фазой [1] является широко известным мембранным материалом, применяемым в коммерческих газоразделительных мембранах Parker для разделения воздуха. Для ПФО известны газоразделительные данные, для пленок, сформированных из разных растворителей, и для образцов с различными молекулярными массами и различной степенью кристалличности [1], однако систематических исследований таких зависимостей не проводилось. По литературным данным коэффициенты проницаемости ПФО варьируются незначительно ($P(O_2) = 12 - 22$ Баррер), при этом считается, что проницаемость аморфной и кристаллической фаз близка [1]. В настоящей работе показано, что в зависимости от молекулярно-массового распределения и степени кристалличности можно получить значительно более широкий интервал варьирования газопроницаемости ($P(O_2) = 20 - 60$ Баррер) при неизменной селективности газоразделения. Показано, что в процессе термообработки, однородной двухосной деформации, обработки нерастворителями, сверхкритическим CO_2 и др. не меняется селективность диффузии и упорядоченность аморфной части полимерной матрицы. При этом изменения проницаемости как при обработке пленок, так и при использовании ПФО с различным молекулярно-массовым распределением, связаны только с изменением степени кристалличности. Показано, что газопроницаемость кристаллической фазы ПФО оказывается существенно выше аморфной, и, следовательно, существует возможность регулирования газотранспортных параметров ПФО варьированием содержания кристаллической фазы.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-19-00614

Ссылки

[1] Polyphenylene oxide and modified polyphenylene oxide membranes: gas, vapor and liquid separation. / Ed. By G. Chowdhury, B. Kruczek, T. Matsuura. – N.Y.: Kluwer Acad. Publishers, 2001. – 334 с.

УДК 541(64+515):547.39

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ: КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Григорьева А. О.¹, Полозов Е. Ю.¹, Таранкова К. А.¹, Зайцев С. Д.¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

E-mail: alex.grigoreva@gmail.com

Связь науки о полимерах с наукой о материалах требует синтеза различных полимерных структур для получения материалов с новыми свойствами. Эти свойства возникают из-за способности сложных архитектур демонстрировать существенно отличающееся поведение, а также способность к самоорганизации в структуры более высокого порядка. Наиболее часто к самоорганизации склонны сополимеры, в которых в качестве гидрофобного фрагмента выступают фторированные мономерные звенья. Содержание фтора и его распределение вдоль цепи определяют свойства таких материалов.

В работе рассмотрено влияние строения фтор(мет)акрилатов на кинетические особенности их RAFT (со)полимеризации, состава, структуры фторсодержащих амфифильных сополимеров, а также pH и ионной силы субфазы на поверхностные свойства мономолекулярных пленок. Исследованы закономерности гомополимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-акрилата (ОФПА) и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА) в присутствии дибензилтретиокарбоната (БТК) в качестве агента обратимой передачи цепи, а также гомополимеризация 2,2,3,3-тетрафторпропил-метакрилата (ТФПМА) в присутствии 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната (ЦПДТ) и 4-циано-4-[(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил]пентановой кислоты (ЦДТПА). Структура полученных полимеров подтверждена методом MALDI-TOF MS. Проведена сополимеризация ОФПА и ГФИПА с акриловой кислотой и *трет*-бутил-акрилатом в присутствии низкомолекулярного (БТК) и высокомолекулярных RAFT агентов. Показаны условия получения статистических и градиентных сополимеров, синтезированы узкодисперсные амфифильные блок-сополимеры ОФПА, ГФИПА и ТФПМА с различной природой гидрофильных фрагментов. Поведение полученных амфифильных сополимеров различной микроструктуры на границе раздела фаз вода/воздух исследовано путем анализа изотерм Ленгмюра, получены мономолекулярные пленки. Наличие надмолекулярных структур подтверждено методом атомно-силовой микроскопии.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00843).

УДК 541.18

ИЗУЧЕНИЕ АБСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫМИ МИКРОГЕЛЯМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Гумеров Р.А.¹, Анахов М. В.¹, Филиппов С. А.¹, Потемкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2
E-mail: gumerov@polly.phys.msu.ru*

Полимерные микрогели представляют собой набухшие в растворе коллоидные сетки размерами от десятков до сотен нанометров. Обладая одновременно свойствами полимерных макромолекул и твёрдых коллоидных частиц [1] микрогели способны набухать и коллапсировать в растворителе при изменении внешних воздействий, сохраняя при этом чёткую форму. В свою очередь, проницаемость структуры таких макромолекулярных объектов может быть использована как для аккумуляции различных низкомолекулярных веществ (и тем самым применяться для адресной доставки лекарств), так и для создания функциональных каталитических систем. В случае водорастворимых сеток, которые зачастую хорошо растворимы и в органических растворителях, микрогели могут также служить центрами абсорбции для гидрофобных жидкостей (например, нефти) и таким образом эффективно очищать водную среду от нежелательных примесей.

В данной работе методами компьютерного моделирования было изучено поглощение растворителя частицами микрогелями в системах из двух несовместимых жидкостей, когда доля одной жидкости значительно меньше доли другой. Было изучено влияние концентрации компонент системы, их степени несовместимости меж собой, а также влияние структуры микрогеля на его абсорбционную способность. Также была рассмотрена агрегация микрогелей при разных концентрациях минорной фазы.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-03-00472. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Plamper, F.A., Functional Microgels and Microgel Systems./ F.A. Plamper W. Richtering // Acc. Chem. Res. 2017. Vol. 50, P. 131–140.

УДК 547.458, 546.72

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Качалова Е. А., Леднев И. Р., Смирнова Л. А.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр-кт Гагарина 23, 603950

E-mail: : katerina_k1997@mail.ru

В наши дни стала актуальной проблема охраны окружающей среды в связи с выбросами предприятий, накоплением не утилизируемых отходов и загрязнением водоемов. Одним из важнейших вопросов в этой области является рациональное использование водных ресурсов. Из-за растущей нехватки воды, очистка сточных вод и водоподготовка являются одной из основных проблем в будущем. Неоднократное использование оборотной воды позволяет уменьшить объемы ее потребления и снизить количество вредных веществ в стоках предприятия.

Целью работы является синтез привитых сополимеров крахмала и акриламида, сшитых в трехмерной структуре с хитозаном [1], исследование их сорбирующей способности в процессах очистки сточных вод и водоподготовки.

Перспективным направлением при разработке сорбентов и флокулянтов является использование природных полимеров, таких как хитозан и крахмал, поскольку они широко доступны, нетоксичны и способны к биологическому разложению. Крахмал, обладающий флокулирующей и сорбционной способностью [2], является дешевым и непрерывно возобновляемым сырьевым источником. Модифицированный привитым полиакриламидом [3] крахмал с включением хитозана позволяет создать эффективный сорбент.

Разработана оригинальная методика получения пористых сорбентов (оформлена заявка на патентование). Показано, что модифицированный крахмал в композиции с хитозаном обладает высокими сорбционными свойствами, сорбирует на своей поверхности до 82% ионов Fe^{3+} из раствора и способен к регенерации и дальнейшему использованию. Сорбционная способность по извлечению широкого спектра ионов металлов показана при обработке сточных вод гальванического производства одного из предприятий Нижнего Новгорода. Материал также высокоэффективен в сорбции галогенов.

Ссылки

- [1] Poon, L. Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties / L. Poon, L. D. Wilson, J. V Headley // Carbohydrate Polymers. - 2014. - 109, p. 92–101.
- [2] Alcazar-Alay, S.C., Meireles, M.A.A., 2015. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. Food Science and Technology (Campinas) 35 (2), 215-236.
- [3] Öztürk, S. Physicochemical Properties, Modifications, and Applications of Resistant Starches / S. Öztürk, S. Mutlu // Starches for Food Application. - 2019. – 8, p. 297–332.

УДК 541.6

НОВЫЙ ТРЕНД ХИМИИ XXI СТОЛЕТИЯ: УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ЧЕРЕЗ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Костина Ю.В.¹

¹*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29*
E-mail: julia@ips.ac.ru

Возможность «тонкого» регулирования свойств полимерных материалов, в том числе покрытий, пленок без изменения химической структуры полимера – научная задача с большими перспективами в прикладном аспекте. Такое регулирование возможно через образование нековалентных связей вещества-добавки с функциональными группами полимера, приводящее к изменению ориентации функциональных групп (изменению конформационной упорядоченности, конформационного набора) в его элементарном звене. В качестве такой добавки может выступать растворитель, используемый при приготовлении пленок полимеров из их растворов – один из самых простых способов формирования полимерных пленок и покрытий. При нековалентных взаимодействиях с функциональными группами полимера (реализующихся за счет диполь-дипольных или водородных связей) растворитель резко увеличивает вероятность одной из конформаций элементарного звена полимера, изменяя конформационный набор макромолекулы. Такой конформационный состав элементарного звена сохраняется и в пленке, и остаточный растворитель может, например, играть роль антипластификатора, увеличивая модуль упругости.

Одним из методов анализа изменений конформационного состава элементарного звена полимера является колебательная спектроскопия. Хорошо разработанная теория, развитая приборная база, методы и методики, ставшие классическими, ставят ИК-спектроскопию в ряд наиболее чувствительных и точных методов анализа структуры вещества. Опираясь на экспериментальные данные и моделируя взаимодействия, в том числе нековалентные, с помощью квантовохимических расчетов, сопоставляя теоретические колебательные и ИК-спектры, можно с высокой вероятностью делать достоверные выводы и находить зависимости влияния структурных (в том числе конформационных) изменений в макромолекуле на свойства полимерного объекта в целом. При понимании механизма возникновения тех или иных изменений можно подключать и другие физико-химические методы определения характеристик полимеров и материалов на их основе, прогнозировать и получать функциональные полимерные материалы с заданными свойствами.

На примере полимеров и сополимеров разных классов (полиимиды, полинонборнены, полиакрилонитрил, натриевая соль гиалуроновой кислоты, и др.) показана возможность «нежного» управления конформационной структурой элементарного звена полимера для изменения его свойств, используя только растворитель.

Благодарность

Работа частично выполнена за счет гранта РНФ 19-19-00614

УДК 004.942: 519.876.5: 544.169

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ МОЛЕКУЛ CO₂, CH₄ И C₂H₆ В ПОЛИМЕРАХ С НИЗКОЙ И ВЫСОКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Мазо М.А.¹, Балабаев Н.К², Алентьев А.Ю³, Белов Н.А³, Ямпольский Ю.П.³

¹ФИЦ ХФ РАН, Москва, 119991 Косыгина 4

²ИМПБ РАН – филиал ИПМ им. Келдыша РАН, г.Пушино МО, 142290, Виткевича 1

³ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29.

E-mail: mikhail.mazol@gmail.com

Проведено молекулярно-динамическое моделирование диффузии молекул CO₂, CH₄ и C₂H₆ в полимерах с низкой (полиэфиримиды) и высокой (Si-содержащие аддитивные политрициклононы) газопроницаемостью. Методика формирования матриц и анализ их структуры описана ранее в работах [1, 2]. 50 молекул газа помещались в сферические полости, которые «выращивались» в случайно задаваемых местах матриц. Для каждого полимера расчеты проводились на 16 независимо сформированных образцах при температурах 300, 350, 400 и 450 К. Моделирование в течение 8 нс проводилось с использованием программного пакета ПУМА и силового поля PCFF. Для численного интегрирования уравнений движения использовался скоростной алгоритм Верле. Шаг интегрирования составлял 1 фс. Температура в системе поддерживалась с помощью столкновительного термостата, давление устанавливали и поддерживали с помощью баростата Беренсена.

При анализе свободного объема атомы полимерных цепочек рассматриваются как жесткие сферы с ван-дер-ваальсовыми радиусами. Для более точного определения коэффициента диффузии используется процедура ТЕКМС [3]. Для политрициклонона с наибольшими коэффициентами проницаемости и диффузии (D) отмечено удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями D. По температурным зависимостям D найдены энергии активации диффузии. Для политрициклононов они оказались существенно ниже, чем для полиэфиримидов. Проанализировано влияние локальной динамики полимерной матрицы и структуры свободного объема на диффузионную подвижность молекул газов.

Благодарность

Вычислительные ресурсы предоставлены межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

Ссылки

- [1] Mazo M, Molecular Dynamics Simulation of Nanostructure of High Free Volume Polymers with SiMe₃ Side Groups / M. Mazo, N. Balabaev, A. Alentiev, Yu. Yampolskii // *Macromolecules*. – 2018. Vol. 51, №4. – P. 1398–1408.
- [2] Mazo M. Structure and Properties of High and Low Free Volume Polymers Studied by Molecular Dynamics Simulation / M. Mazo, N. Balabaev, Al. Alentiev, I. Strelnikov, and Yu. Yampolskii // *Computation*. – 2019. Vol. 7, №2. – P. 27-42.
- [3] Neyertz S. A Trajectory-Extending Kinetic Monte Carlo (TEKMC) Method for Estimating Penetrant Diffusion Coefficients in Molecular Dynamics Simulations of Glassy Polymers / S. Neyertz, D, Brown // *Macromolecules*. – 2010. V.43. – P. 9210-9214.

УДК 677.494

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ВОДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Малахов С.Н., Чвалун С.Н.

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1
E-mail: s.malakhov@mail.ru*

К настоящему времени предложен ряд материалов для отделения углеводородов от воды. Данные сорбенты можно разделить на три условные группы [1-3]:

- неорганические материалы: вермикулит, перлит, диатомит и ряд других минералов, а также волокна неорганической природы;
- органические материалы природного происхождения, например, древесные (капок) и хлопковые волокна;
- органические материалы синтетического происхождения (в форме волокнистых, губчатых и иных структур с высокой удельной поверхностью).

Среди требований, предъявляемых к материалам для отделения углеводородов от воды, ключевыми являются их олеофильность и гидрофобность, что позволяет, с одной стороны, пропускать углеводороды для их сорбции, с другой – препятствовать прохождению воды сквозь фильтр. Кроме того, материал должен иметь высокую сорбционную емкость, а также обладать способностью к последующей десорбции, что позволит его регенерировать для повторного использования. Наконец, материал не должен быть токсичным, излишне сложным в получении и чрезмерно дорогим.

В докладе рассматривается использование нетканых материалов, получаемых методом электроформования полимеров, для сорбции углеводородов с водных поверхностей. Материалы, полученные данным способом, удовлетворяют всем вышеописанным требованиям к сорбентам, сочетая высокую сорбционную емкость и эффективную регенерацию, с простотой получения и низкой себестоимостью.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 18-73-00328.

Ссылки

- [1] Bayat A. et al. Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials // Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. – 2005. – V. 28. – №. 12. – P. 1525-1528.
- [2] Karan C.P., Rengasamy R.S., Das D. Oil spill cleanup by structured fibre assembly // Indian Journal of Fibre & Textile Research. – 2011. – V. 36. – P. 190-200.
- [3] Sarbatly R., Krishnaiah D., Kamin Z. A review of polymer nanofibres by electrospinning and their application in oil–water separation for cleaning up marine oil spills // Marine Pollution Bulletin. – 2016. – V. 106. – №. 1-2. – P. 8-16.

УДК 544.02:544.03

ДЕСТРУКЦИЯ ТРОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛИЭТИЛЕНА И ВТОРИЧНО ПЕРЕРАБОТАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Подзорова М.В.^{1,2}, Тертышная Ю.В.², Попов А.А.^{1,2}

¹ *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова,
117997, г. Москва, Стремянный переулок, д.36*

² *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4*

E-mail: mariapdz@mail.ru

На сегодняшний день огромное количество отходов приходится на полимерные материалы. Один из путей решения проблемы пластмассового «мусора» – вторичная переработка использованных пластмассовых изделий и отходов промышленного производства. Дополнительная причина, стимулирующая рециклинг связана с уменьшением зависимости индустрии пластмасс от нефти как источника сырья.

В данной работе для получения композиций были использованы ПЭНП марки 15803–020, ПЛА марки 4032D и состаренный ПЭНП (ПЭНП_c) (T=90 °C, время окисления 250 часов) как аналог вторично переработанного полиэтилена. Полимерные композиции получали путем предварительного смешения в смесителе Brabender при T=180±2°C. Измельченный материал подвергали прессованию при 180±2 °C с помощью гидравлического пресса ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит [1].

Для анализа структуры и свойств полученных смесей был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), изучена кинетика поглощения кислорода, оценена реакционная способность и определены физико-механические характеристики.

В результате проведенных исследований установлено, что при увеличении содержания ПЭНП_c в композициях степень кристалличности снижается на 7-9 % относительно 100% ПЭНП.

При изучении физико-механических характеристик определено, что относительное удлинение при разрыве композиций с ПЭНП_c несколько ниже, чем данная величина исходной композиции. Прочность при растяжении не так значительно зависит от содержания ПЭНП_c и остается на уровне, подходящем для переработки данных композиций в изделия бытового назначения [1].

Изучение реакционной способности композиций показало, что добавление ПЭНП_c повышает реакционную способность смесей и ускоряет процесс термоокислительной деструкции материала.

Ссылки

[1] Тертышная Ю.В. Вторичное использование полимерных материалов: смеси полиэтилен - полилактид / Ю.В. Тертышная, М.В. Подзорова, А.А. Попов // Экология и промышленность России. – 2016. Т. 20, № 7. – С. 22-25.

УДК 541.64:536.6

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРОСС-МЕТАТЕЗИС В СИНТЕЗЕ НОВЫХ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Роевко А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Шандрюк Г.А., Кудрявцев Я.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,

119991, Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: royenko@ips.ac.ru

К современным полимерным покрытиям в зависимости от области их применения предъявляются различные требования: улучшенные адгезионные, газобарьерные или газоразделительные свойства, устойчивость к воздействию окружающей среды и т.д.

В данной работе разработана стратегия синтеза новых функциональных мультиблок-сополимеров методом макромолекулярного кросс-метатезиса, базирующаяся на доступных мономерах циклооктенового ряда и коммерческом полинорборнене.

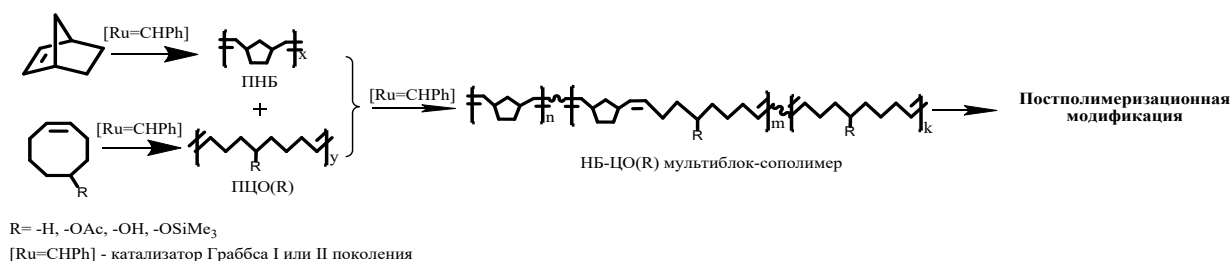


Рисунок 1. Синтез новых мультиблок-сополимеров

Метод позволяет осуществлять направленный дизайн широкого ряда сополимеров в зависимости от требований, предъявляемых к их свойствам. Для этого разработано несколько подходов: введение различных заместителей в мономеры, синтез сополимеров различного состава и строения цепи, постмодификация сополимеров. Так, на стадии синтеза циклооктенов введены –OAc и –OSiMe₃ группы, улучшающие адгезионные, а во втором случае и газоразделительные свойства. Макромолекулярным кросс-метатезисом из полинорборнена и замещенных полиоктенамеров получены мультиблок-сополимеры различного состава и степени блочности с регулируемыми термическими и кристаллическими свойствами. Последующей постмодификацией сополимеров группы –OAc и –OSiMe₃ заменены на –OH группу, придающую полимерам газобарьерные свойства. Эпоксидирование и гидрирование улучшило стабильность сополимеров на воздухе.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект №20-03-00703А

Ссылки

[1] Роевко А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Перегудов А.С., Шандрюк Г.А., Финкельштейн Е.Ш., Кудрявцев Я.В. Кросс-метатезис между полинорборненом и поли(5,6-эпоксид-1-октенамером) // Высокомолек. соед. С, 2019, 61(1), 110-121.

УДК 541.64

ПЯТЬДЕСЯТ ЛЕТ ПРОГРЕССА В БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ЛАКТИДА: ОТ ХИРУРГИЧЕСКИХ НИТЕЙ К СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ИМПЛАНТАТАМ И НАНОЧАСТИЦАМ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Седуш Н.Г.^{1,2}, Кадина Ю.А.¹, Пучков А.А.¹, Калинин К.Т.¹, Разуваева Е.В.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Демина В.А.¹, Гомзяк В.И.¹, Кулебякина А.И.¹, Поляков Д.К.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

E-mail: nikita.sedush@phystech.edu

Полимеры на основе лактида – это биосовместимые и биоразлагаемые материалы с регулируемыми свойствами и сроками биodeградации. Активный интерес к ним появился в 1970 г, когда были разработаны и испытаны рассасывающиеся хирургические нити. Благодаря своей универсальности и отличной биосовместимости сополимеры лактида нашли широкое применение в медицине и фармацевтике для производства различных имплантатов, скаффолдов и матриц для культивирования клеток, систем адресной доставки и контролируемого высвобождения лекарств. Для разработки различных видов материалов и имплантатов необходимы полимеры с заданным комплексом свойств и контролируемой кинетикой биodeградации. «Управлять» ими можно за счет изменения молекулярной и надмолекулярной структуры полилактида, синтеза амфифильных блок-сополимеров, введения различных функциональных наполнителей. Этот комплекс подходов позволил получить как очень мягкие гидрогели на основе блок-сополимеров с полиэтиленоксидом, так и жесткие биоразлагаемые композиты, наполненные гидроксиапатитом, с модулем упругости до 7,3 ГПа. Сополимеризацией L-лактида и ε-капролактона синтезированы материалы с температурой стеклования близкой к температуре тела человека, разработаны стимул-чувствительные имплантаты на их основе. Использование при полимеризации с раскрытием цикла низкомолекулярных и макроинициаторов с различной функциональностью открывает возможность для синтеза звездообразных полилактидов с высокой концентрацией функциональных концевых групп, амфифильных блочных сополимеров с регулируемым гидрофобно-гидрофильным балансом. Разработаны и комплексно охарактеризованы наносомальные лекарственные формы противораковых агентов на основе наночастиц поли(D,L-лактид-со-гликолида), а также амфифильных линейных и разветвленных блок-сополимеров.

Благодарность

Синтез и исследование амфифильных сополимеров и мицелл выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-73-10079).

УДК 54.057

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ НИТИ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ХИТОЗАНА

Успенский С.А.^{1,2,3}, Михайлова Н.П.³, Селянин М.А.³, Кильдеева Н.Р.⁴

¹ *Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Профсоюзная ул., 70*

² *Московский физико-технический институт,
Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9*

³ *Международный научно-исследовательский центр инновационных технологий Мартинекс,
Москва, ул. Павловская, д.7*

⁴ *Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
Россия, Москва, ул. Малая Калужская д. 1*

E-mail: s.a.uspenski@mail.ru

Все известные на рынке компании для создания биodeградируемых нитей используют синтетические полимеры PLGA, PLA, PDO, что существенно ограничивает их применение в медицине по сравнению с природными полимерами такими как фиброин, гиалуроновая кислота, полиглюкозамин, обеспечивающих высокую биосовместимость и способность к регенерации новой ткани. Однако, создание на основе природных полимеров нитей с заданной структурой является непростой задачей и зачастую решается смешением с синтетическими полимерами [1]. Формование нитей с применением только природных полимеров существенно ограничено способами получения из-за неплавкости полисахаридов и отсутствием прядомости их растворов, а также высоких молекулярных масс, необходимых для придания нити достаточных механических характеристик. Послойное нанесение полиглюкозамина и гиалуроновой кислоты с образованием полиэлектролитных комплексов (ПЭК) в виде полиэлектролитных монослоев (ПЭМ) является простым и эффективным решением.

В работе представлен прототип многокомпонентной нити [2], состоящий из природных полимеров, таких как полисахариды гиалуроновая кислота и полиглюкозамин, а также белка-фиброина регенерированного до полипептидов. Предложенные технологии в комбинации с сшивающими агентами [3] обеспечили гибкий подход в создании множества вариаций шовных материалов как с индивидуальной, так и с комплексной биологической активностью. Полученные нити могут быть использованы в общей хирургии для ушивания послеоперационных ран и в качестве мезонитей для компрессионной пластической хирургии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-17059).

Ссылки

- [1] М.А. Селянин, Н.П. Михайлова, А.Н. Зеленецкий, Т.А. Аكوпова, С.А. Успенский. Полисахариды в медицине будущего - М.: Издательский Дом «МАГИСТР-ПРЕСС», 2015г. 978-5-89317-235-5.
- [2] NP Mihajlova, MA Selyanin, SA Uspenskij. Multicomponent mesothread containing hyaluronic acid and method for producing same (variants), № US 10,123,949 B2.
- [3] M.V. Maslova SA Uspenskii, LS Gal'Braikh, NR Kil'Deeva Surgical sutures modified with polysaccharide composites // Fibre Chemistry - 2016. - Т. 48. - № 3. - Р. 253-257.

УДК 544.476:661.183.123.2

СОРБЦИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ, МЕДИ И БИЛИРУБИНА ПЕКТИНОВЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ

Халиков Д.Х., Мирзоева Р.С., Мухидинов Д.С., Авлоев Х.Х.

Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии АН РТ

E-mail: dkhalikov@rambler.ru

Целью работы является определение природы сорбционных центров пектиновых гидрогелей, полученных из различных растительных источников, изучение ионообменной реакции между ними, ионами металлов и билирубина, расчет энергетических составляющих процесса, выявление роли и механизма взаимодействия отдельных функциональных групп компонентов в сорбционном процессе и использование полученных результатов для удаления эндогенных токсинов из биологических жидкостей организма. Объектами исследований являлись: пектиновые вещества (ПВ) выделенные из корзинок подсолнечника (КП), выжимок яблок (ПЯ), кожуры апельсина (ПЦ) и персика (ППр), которые были характеризованы по содержанию остатков галактуроновой кислоты (ГК), степенью их этерификации (СЭ), остатков нейтральных сахаров и ионов кальция. Сорбционные центры определяли методами потенциометрического и кондуктометрического титрования. Полученные данные свидетельствуют о взаимосвязанности количества сорбционных центров и остатков ГК, независимо от природы растительных источников и достигает максимального значения в области рН близкой к рК ($pK=4,00-4,08$) раствора ПВ. Взяв в качестве модели ионы кальция и меди проведена оценка величин адсорбции (q), предельной адсорбции (q_m), кажущейся константы адсорбционного равновесия (K_θ) и изменение свободной энергии процесса их сорбции пектиновыми полисахаридами (dG). На основании изотермы сорбции ионов меди в воде и в ацетатном буфере (АБ) показано, что функция q -рН имеет максимум в области близкой к рК ($pK=4,02$) ПВ, а функции $1/q$ от обратной концентрации адсорбата (C_p) в этой области рН прямолинейная: $1/q=0,011(1/C_p)+0,211$ (МГ), $1/q=0,021(1/C_p)+0,326$ (ПВ) и $1/q=0,003(1/C_p)+0,205$ (МГ в АБ) при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,970, 0,998$ и $0,986$ соответственно. Из этих данных были рассчитаны значения q_m и K_θ соответственно равные $q_m(\text{МГ})=4,74$, $q_m(\text{ПВ})=3,07$ и $q_m(\text{МГ в АБ})=4,88$ мэк/г, а значения K_θ для соответствующих образцов имели величины $K_\theta(\text{ПВ})=15,52$, $K_\theta(\text{МГ})=19,18$ и $K_\theta(\text{МГ в АБ})=68,33$ г/мэк. По данным K_θ производя интегрирование величин $\ln K_\theta$ в пределах значения θ от нуля до единицы были оценены одни из составляющих значений dG - гипотетической свободной энергии Гиббса (dGo), равные $dGo(\text{МГ})=-6,68$, $dGo(\text{ПВ})=-7,20$ и $dGo(\text{МГ в АБ})=-10,29$ кДж/мэк. Совокупность полученных результатов свидетельствует о смещении равновесия в сторону комплексообразования и усиления процесса в ряду ПВ, МГ и МГ в АБ. Для нейтрализации отрицательных зарядов гидрогеля ПВ их обрабатывали растворами CaCl_2 , ведя в них дополнительное количество ионов кальция от 2,35 до 16,9 мэк/г. Концентрации растворов билирубина варьировали от 50 до 573 мкмоль/л. Показано, что уровень снижения билирубина в растворе при контакте с ПВ и МГ КП достигает от 60 до 80%, а значение сорбции почти - $q(\text{Бил}) = 50$ мкмоль/г. Пектиновые полисахариды проявляют сорбционную активность к билирубину непосредственно из плазмы крови, снижая его уровень в случае МГ КП до 20%. Полученные экспериментальные данные дают основание заключить о перспективности работы по использованию соответствующих результатов в клинической практике.

Стендовые доклады

УДК 541.64:536.6

СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НОРБОРНЕНА И НО-, АсО-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛООКТЕНОВ

Аджиева О.А., Роевко А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Кудрявцев Я.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: olga.adzhieva96@gmail.com

Реакция макромолекулярного кросс-метатезиса между гомополимерами позволяет легко синтезировать новые сополимеры, которые в настоящее время трудно или невозможно получить другим путем [1, 2]. В данной работе синтезированы новые мультиблок-сополимеры норборнена (НБ) и 5-ацетоксициклооктена-1 (ЦО-ОАс) взаимодействием полинорборнена и поли(5-ацетоксициклооктена-1) по механизму кросс-метатезиса.

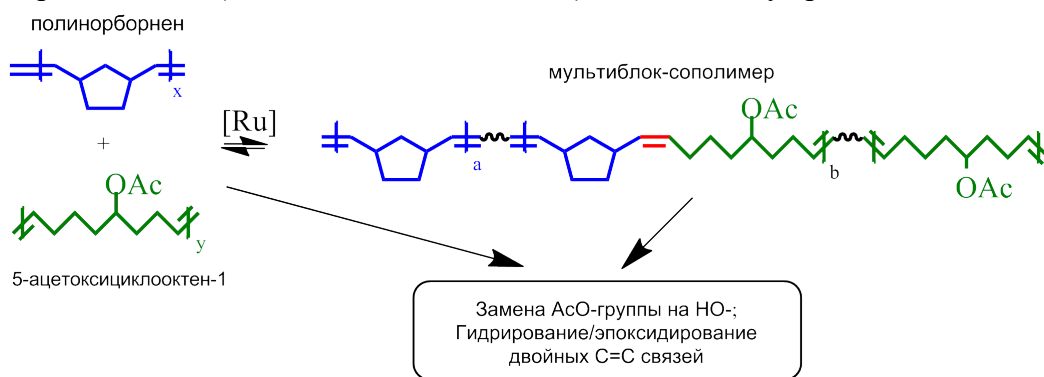


Рисунок 1. Схема синтеза мультиблок-сополимеров НБ и ЦО-ОАс

Показано, что изменением условий проведения реакции можно регулировать степень блочности сополимеров. Новые сополимеры охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ и ДСК. Для исследования поверхностных свойств гомо- и сополимеров применяли метод измерения краевого угла смачивания, а также метод Зисмана. Введение ацетокси- группы в циклооктен, а также постмодификация полимеров путем замены АсО-группы на НО- и/или гидрирования/эпоксицирования двойных связей позволяют регулировать гидрофильность/гидрофобность получаемых гомо- и сополимеров.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект №20-03-00703А

Ссылки

- [1] Роевко А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Перегудов А.С., Шандрюк Г.А., Финкельштейн Е.Ш., Кудрявцев Я.В. Кросс-метатезис между полинорборненом и поли(5,6-эпокси-1-октенамером) // Высокомолек. соед. С – 2019. – № 61(1). – С. 110-121.
- [2] Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V., Olefin metathesis in multiblock copolymer synthesis // Beilsh. J. Org. Chem. – 2019. Vol. 15. P. 218–235.

УДК 541.18.03

НАБУХАНИЕ ПОЛЫХ МИКРОГЕЛЕЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Анахов М.В.¹, Гумеров Р.А.¹, Потёмкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119991
E-mail: anakhov@poly.phys.msu.ru*

Полимерные микрогели представляют собой макромолекулярные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Благодаря пористой структуре, микрогели способны поглощать низкомолекулярные вещества и набухать в растворителях. Так, в системах несовместимых жидкостей типа вода/масло микрогели способны локализовать отдельные компоненты внутри своего объема, экранируя невыгодные взаимодействия компонент [1]. Большой интерес представляет изучение микрогелей со сложным строением. Одним из видов таких структур являются микрогели, имеющие внутри полость, заполненную растворителем. Такие полые микрогели могут использоваться, например, в качестве эффективного средства доставки лекарств [2].

В данной работе с помощью компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц было изучено набухание полых микрогелей в гетерогенных системах типа вода/масло. Было показано, что наличие полости в микрогеле приводит к существованию двух основных режимов поглощения – поглощение оболочкой и полостью. При большом количестве масла в системе оно заполняет полость микрогеля, в то время как оболочка экранирует невыгодные контакты жидкостей. При уменьшении количества масла уменьшается и размер полости, так как оболочка микрогеля всегда должна находиться на границе вода/масло. При достаточно низкой концентрации масла микрогель деформируется настолько, что потери конформационной энтропии микрогеля становятся больше выигрыша в энергии взаимодействия, и происходит переход к другому режиму, когда масло находится в оболочке, а полость заполнена водой. Также исследовано влияние строения полового микрогеля на процесс абсорбции.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-03-00472 и № 20-33-70242. Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

- [1] Enhanced catalyst performance through compartmentalization exemplified by colloidal l-proline modified microgel catalysts / D. Kleinschmidt [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2020, Vol. 559 – P. 76-87
- [2] Hollow poly(N-isopropylacrylamide)-co-poly(acrylic acid) microgels with high loading capacity for drugs / Y. Chen [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2012, Vol. 124, № 6 – P. 4678–4685

УДК 543.421/.424

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ ИКДО IN SITU В ИЗУЧЕНИИ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ЛИГНИНА

Арапова О.В.¹, Бондаренко Г.Н.¹, Цодиков М.В.¹

¹ ИИХС РАН, г. Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: arapova@ips.ac.ru

В настоящее время актуальна проблема утилизации использованных полимерных материалов с точки зрения защиты окружающей среды. В России количество полимерных отходов сопоставимо с ежегодным объемом выпуска пластмасс. Метод высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКДО), позволяющий регистрировать ИК спектры поверхности твердого образца непосредственно в ходе его разложения в токе любого газа (пара) в температурном интервале 25-450 °С представляется наиболее перспективным для изучения процессов разложения полимерных материалов. Методом ИКДО можно исследовать структуру исходного полимера, а также порошка полимера в присутствии катализаторов, а также интермедиатов и продуктов его термического разложения, т.е. подойти к пониманию механизма разложения полимера в зависимости от условий протекания процесса.

В представленной работе исследовано превращение лигнина в конечные ценные продукты. Лигнин - сложный трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу и входящий в состав всех растений на Земле. Вместе с тем, лигнин является основным отходом при производстве целлюлозы и бумаги. Проведенные предварительно эксперименты по утилизации лигнина показали, что при микроволновом воздействии из лигнина в присутствии никелевых и железных катализаторов образуется синтез-газ с соотношением $\text{CO}/\text{H}_2 \sim 1$.

Методом спектроскопии ИКДО установлено, что при конвективном нагреве в диапазоне 25-450 °С из лигнина в присутствии никелевых катализаторов при низких температурах (100-200 °С) происходит выделение смеси ванилиновых производных: спирта и кислоты. Отдельно проведенные эксперименты показали, что ванилиновая кислота превращается в синтез-газ, если созданы условия существования кислоты в мономерной форме, т.е. ванилиновая кислота является интермедиатом превращения лигнина в синтез-газ. Методом ИКДО установлено, что природа катализатора влияет на механизм высокотемпературного разложения лигнина. В частности в присутствии железо-содержащих катализаторов ванилиновые производные в качестве интенмедиатов не обнаружены на поверхности лигнина.

Таким образом, метод ИКДО *in situ* может служить перспективным инструментом для изучения, как эффективности, так и селективности процессов разложения полимерных материалов, которые загрязняют окружающую среду, таких как отходы отработанных полистиролов, полиамидов и полиолефинов и пр.

УДК 678.027.37

ПЕРЕРАБОТКА СОРТИРОВАННЫХ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ЭКСТРУЗИИ И ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ахметов С.Н., Лушкова А.В., Мясоедова В.В., Таран И.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
119991, Москва, ул.Косыгина, 4
E-mail: veravm777@mail.com*

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью применения научных основ химии полимерных композитов [1] для переработки вторичных полимеров и их смесей с полимерами различной химической природы, в том числе дисперсно-наполненных) в различные формованные изделия: автокомпоненты, упаковку, вспомогательное топливо.

Целью работы является подбор концентрационно-температурных условий переработки методами экструзии и литья под давлением смесей полимеров, изучение структурных и термодинамических свойств компонентов, полученных композитов. В качестве компонентов для переработки были выбраны: сортированные грануляты вторичных полиолефинов (втор.ПЭ и втор.ПП), бутадиен-нитрильные каучуки марок БНКС-28АМН и -40АМН (БНК), термоэластопласты стирольного типа (ТЭПы: СБС Л-30-01Ф, СЭБС марки Masflex), простые эфиры целлюлозы (этилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза). Произведена идентификация компонентов и смесей перечисленных полимеров методами ИК-фурье спектроскопии, ТГА и ДСК, а также определены значения показателя текучести расплавов. Для переработки смесей полимеров было использовано оборудование: двух-шнековый экструдер, гранулятор и термопластавтомат.

Разработаны концентрационно-температурные режимы переработки вторичных полимеров и их смесей для экструзии и литья под давлением на промышленных термопластавтоматах. Изучен комплекс структурных и термодинамических свойств смесей полимеров и композитов на основе втор.ПП с ТЭПами и ЭЦ методами ИК-фурье спектроскопии, синхронного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены тепловые эффекты сгорания смесей изученных полимеров и композитов на их основе. Проведенные физико-механические измерения деформационных характеристик свидетельствуют о повышении этих параметров у изученных полимерных смесей на основе вторичных полиолефинов, модифицированных стирольными термоэластопластами.

Ссылки

[1] Мясоедова В.В. Химия энергоемких полимерных нанокомпозитов. // – М.: ИД Академии Жуковского. – 2020. – Глава 2 и 3 С.76-103

УДК 66.081.6:678.5-9

ГАЗОЖИДКОСТНОЕ ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ИЗМЕНЕНИЯ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Белов Н.А.¹, Блинов И.А.², Алентьев А.Ю.¹, Мухортов Д.А.², Никифоров Р.Ю.¹, Камбур П.С.², Капустин В.В.², Безгин Д.А.¹, Пашкевич Д.С.³, Ямпольский Ю.П.^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Ленинский проспект 29

² Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург, ул. Крыленко 26А

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

E-mail: belov@ips.ac.ru

Фтор-содержащие полимеры представляют интерес как для научных, так и для прикладных исследований благодаря комбинации уникальных свойств: термическая стабильность и химическая резистентность, антифрикционные свойства, индифферентность к природным тканям и жидкостям. Среди методов внедрения атомов фтора в структуру полимера (полимеризация новых фторированных мономеров, химическая модификация полимеров по функциональным группам, плазмохимическая обработка в присутствии фторсодержащих низкомолекулярных веществ) прямое фторирование можно рассматривать как относительно простой способ формирования перфторированного слоя полимера. По сравнению с газофазным фторированием наличие жидкой фазы позволяет эффективнее отводить тепло, выделяемое в ходе реакции фторирования, и проводить этот процесс длительное время при высоких концентрациях фтора во фторирующей смеси, и тем самым более прецизионно контролировать глубину фторирования.

Данный метод был применен для исследования коммерческих полимеров (поли-1,6-диметилфениленоксид, эфиры целлюлозы, полистирол, поликарбонат), представляющих интерес в качестве материалов разделительных мембран. Фторирование пленок полимеров проводили в газожидкофазном режиме при комнатной температуре при варьировании времени процесса от 30 до 240 мин и при содержании фтора 4.8 и 9.6 об.% во фторирующей смеси с азотом. Методом энергодисперсионной спектроскопии и электронной микроскопии показано, что с увеличением времени фторирования возрастает концентрация фтора и ширина фторированного слоя с обеих сторон пленки. По данным метода газопроницаемости видно, что прямое фторирование приводит к монотонному убыванию кажущихся коэффициентов проницаемости и диффузии газов с увеличением длительности процесса. Причем, этот эффект усиливается с увеличением размера молекулы пенетранта, что в свою очередь приводит к соответствующему возрастанию идеальных селективностей для пар газов He-CH₄, N₂-CH₄, CO₂-CH₄ и O₂-N₂.

Благодарность

Работа поддержана Российским научным фондом (грант 18-19-00258).

УДК 39.3:539.6:541.66

МОДЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕН-ОКТЕНОВ

Бессонова Н.П.¹, Крашенинников С.В.², Щербина М.А.¹.

¹ИСПМ РАН, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70.

²НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Акад. Курчатова, 1.

E-mail: besson@cc.nifhi.ac.ru

Достижения в области синтеза олефиновых полимеров позволяют получать композиционно однородные материалы с широким спектром механических свойств и надмолекулярной структуры. Полученные на металлоценовых катализаторах этилен-октеновые сополимеры, предоставляют уникальную возможность проследить за эволюцией свойств при изменении степени упорядочения на объектах с одним и тем же химическим строением, что важно для установления фундаментальных закономерностей соотношения “структура-свойство”, необходимых для создания материалов с заданными характеристиками. Исследовано деформационное поведение этилен-октеновых сополимеров (Dow Chemical Co) плотностью от 0.857 до 0.902 г/см³ при температурах -40÷+25 °С. Установлено, что степень изменения механических характеристик при понижении температуры зависит от плотности образцов. Наиболее существенные изменения обнаружены в образце с меньшей плотностью, причем, при температуре -40 °С прочности всех образцов выравниваются и охрупчивания не происходит. На основе полученных кривых растяжения проведена оценка концентрации различных узлов сетки зацеплений и других ее характеристик в рамках моделей “slip-links” и Ховарда. Показано, что расчетные кривые достаточно хорошо совпадают с экспериментальными. С ростом плотности количество лабильных узлов растет независимо от температуры, тогда как зависимость числа стабильных узлов изменяется экстремально, при этом вклад лабильных узлов для всех образцов и при всех температурах более, чем на порядок превышает вклад устойчивых зацеплений. При понижении температуры число лабильных узлов возрастает нелинейно у всех исследованных образцов, изменение числа стабильных узлов зависит от плотности. Установлено, что рост прочностных характеристик у сополимеров с большей степенью кристалличности происходит исключительно за счет числа лабильных связей, тогда как у остальных - за счет корпоративного повышения числа как лабильных, так и стабильных связей. Резкий рост числа узлов сетки зацепления с понижением температуры наблюдается также для всех образцов и по модели Ховарда, при этом рост плотности ведет к росту числа гибких единиц между узлами сетки зацепления, а их изменение с температурой определяется степенью кристалличности.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-13-00391)

УДК 691.175

СОЗДАНИЕ МОДИФИКАТОРОВ ГРУНТА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

Бовсуновская П.В.^{1,2,3}, Анохин Д.В.^{1,2,3}, Иванов Д.А.^{1,2,3}

¹ МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
Москва, Ленинские горы, 1

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Институтский пер.

³ ИПХФ РАН Московская обл., 7. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1
E-mail: bovspolina@yandex.ru

Работа посвящена изучению стабилизации грунта – процесса введения специальных добавок с целью улучшения его характеристик. Большинство распространенных стабилизаторов имеют в своём составе ПАВ [1]. В данной работе был получен и исследован новый тип модификатора грунта на основе оксида кремния и сополимеров стирола и метилметакрилата морфологии ядро-оболочка, обладающий амфифильными свойствами и полученный без использования ПАВ.

Полученные миниэмульсии стабилизаторов были изучены методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, ТГА. Данные о морфологии частиц в суспензии получены методом малоуглового рентгеновского рассеяния, показавшее наличие наноразмерных монодисперсных коллоидов для полностью полимерных частиц модификаторов грунтов. Были проведены исследования механических свойств образцов грунта, обработанных полученными модификаторами. Полученные модификаторы грунта, позволяют усовершенствовать технологию укрепления грунтов и стать экологически чистой и эффективной альтернативой известным модификаторам.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания 0074-2019-0014 (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

Ссылки

[1] Клейковина М.П., Филиппова К. В. Инновационные материалы - добавки и стабилизаторы для укрепления грунтов // Техника. Технологии. Инженерия. 2017 №3. - С. 31-34.

УДК 541.64

SET – ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА, МЕТИЛАКРИЛАТА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАКРИЛАТА КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, НЕ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОСТАТКАМИ КАТАЛИЗАТОРА

Букин Е.А., Заремский М.Ю.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, ул. Ленинские Горы, 1, 119991

E-mail: bukin997@gmail.com

Полимеризация с переносом атома (ATRP) на текущий момент – самый распространенный метод контролируемого синтеза полимеров. Однако получаемый продукт сильно загрязнен остатками переходных металлов (концентрация может превышать 1000 ppm). В отличие от обычной ATRP, SET – ATRP позволяет контролируемо получать полимеры с гораздо меньшей степенью загрязненности. Это достигается путем замены солей переходных металлов в качестве катализатора на нульвалентные металлы [1].

Данная работа посвящена исследованию кинетики и механизма контролируемой радикальной сополимеризации метилакрилата (МА) с акрилонитрилом (АН), АН с полиэтиленгликолякрилатом (PEG-A, 480 г/моль), МА с PEG-A в различных соотношениях с помощью SET. Полимеризацию проводили под действием катализатора – медной проволоки, инициатора – метил-2-бромпропионата, лиганда – трис[2-(диметиламино)этил]амин в диметилсульфоксиде при температуре 40°C. Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров исследовали методом ГПХ. Линейный рост молекулярной массы полиакрилонитрила с увеличением конверсии доказывает живой механизм реакции.

Кинетику сополимеризации исследовали методом изотермической дифференциальной калориметрии. Для этого мы определили теплоту полимеризации PEG-A (20,6 ккал/моль). Приведенная скорость гомополимеризации убывает в ряду PEG-A = МА > АН.

Впервые методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой мы показали, что остаточная концентрация катализатора в полимере не превышала 35 ppm в случае медной проволоки и 7 ppm в случае медной пленки [2].

Благодарность

Выражаем благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант №18-03-00707), к.х.н. Благодатских И.В. за проведение ГПХ-анализа, к.х.н. Будиной Е.В. за ЯМР-анализ и Загрибелюму Б.А. за анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

Ссылки

- [1] G. Lligadas, S. Grama, V. Percec // *Biomacromolecules* – 2017. Vol. 18, № 10. – P. 2981-3008.
- [2] Заремский М.Ю., Оленин А.В., Букин Е.А. Патент № 2 638 832. 05.07.2016

УДК 678.4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА НА ДЕГРАДАЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Варьян И. А.^{1,2}, Колесникова Н.Н.¹, Масталыгина Е.Е.^{1,2} Попов А.А.^{1,2}

¹ ФГБУН Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской Академии наук,
Москва, ул. Косыгина, 4

² ФГБОУ ВО Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
Москва, Стремянный пер., 36

E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

Одним из перспективных подходов к решению экологической проблемы переработки отходов пластиковой упаковочной и сельскохозяйственной пленки является разработка биоразлагаемых полимерных материалов, получаемых путем добавления к синтетической матрице натурального наполнителя из возобновляемого сырья. В настоящей работе исследованы свойства композитов на основе широко применяемого в производстве пленочных материалов полиэтилена низкого давления (ПЭНП) с добавками сырого натурального каучука (НК), достаточно быстро подвергающегося окислительной и биологической деструкции. Компаундирование полимеров осуществлялось на смесителе типа Брабендер при температуре 140⁰С, далее прессовали при 140⁰С с последующим быстрым охлаждением до температуры 20±2⁰С. Толщина пленочных образцов составила 140±10 мкм.

Результаты определения влияния НК на свойства композитов представлены в Таблице.

Образец ПЭ/НК	ε _p , %	σ, МПа	Е _{упр} , МПа	ΔМ ₀ , %	ΔМ ₁ , %	ΔМ ₂ , %
100	613	15,1	87	0	0	0,3
90/10	120	6,3	62	2	0,5	0,4
80/20	260	6,5	54	3	1,2	0,7
70/30	330	6,4	46	6	1,3	2,7
60/40	330	4,8	38	10	3,2	30,5
50/50	330	3,9	29	12	7,3	42,0
Примечание: ε _p - относительное удлинение при разрыве (при 100 мм/мин.) % (± 10 %), σ - прочность при разрыве, МПа (± 0,5 МПа), Е _{упр} - модуль упругости, МПа (± 5 МПа), ΔМ ₀ – равновесное водопоглощение %, ΔМ ₁ - потеря массы в натуральных условиях в почве теч. 15 мес., мас. %, ΔМ ₂ - потеря массы в лабораторных условиях в почве в теч. 17 мес., мас. %.						

Несмотря на снижение механических показателей, композиции ПЭ/НК удовлетворяют требованиям, предъявляемым к изделиям бытового и сельскохозяйственного назначения. Наибольшая потеря массы, а также интенсивность повреждения образцов после выдержки в почве наблюдается для смесей с 40 и 50 масс % НК. Эти же смеси характеризуются наибольшими показателями водопоглощения, что способствует росту и развитию микроорганизмов. Результаты показали, что композиты полиэтилена с натуральным каучуком обладают более высокой способностью к биологическому разложению в условиях окружающей среды по сравнению с чистым полиэтиленом.

УДК 541 (127 + 64)

ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ДОБАВКАМИ ПОЛИАМИДА

Н.В. Воронцов^{1,2}, Т.В. Монахова¹, А.А. Попов^{1,2}, А.Л. Марголин¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, ул. Косыгина, 4. 119991, Москва, Россия

² Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова,

Стремянный переулок, 36. 117997, Москва, Россия

E-mail: nikolayvorontsov1993@gmail.com

Изучено неингибированное термоокисление композитов на основе изотактического полипропилена (ПП) и алифатического полиамида 6-66 (ПА) при 130 С. Композиты получены смешиванием полимеров в брабендере при 190 С в атмосфере аргона при содержании полиамида 5, 10, 20, 30, 40, 50 % масс. Структура полученных композитов была изучена методами микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрией, ИК-Фурье спектроскопии, измерения плотности, а так же измерения времен корреляции вращения парамагнитного зонда. ПП и ПА в композитах находится в виде отдельных фаз, разделенных межфазной границей.

Показано, что окисление композитов при 130оС характеризуется неаддитивностью кинетики окисления (суммарное окисление не равно окислению отдельных ПП и ПА), что указывает на взаимодействие между фазами ПП и ПА. В отсутствие ингибиторов добавки ПА приводят к увеличению периода индукции окисления, как если бы ПА проявлял свойства ингибитора. Предложен новый механизм ингибирования окисления ПП добавками ПА, который объясняется тем, что в периоде индукции к линейному обрыву цепей добавляется диффузия радикалов ПП в фазу ПА, где радикалы малоподвижны и где окисление идет на порядки медленнее. После выхода из периода индукции квадратичная гибель радикалов в объеме ПП становится намного выше межфазной диффузии, и ингибирование прекращается. Можно надеяться, что предложенный механизм ингибирования имеет более общий характер и будет наблюдаться не только в смесях ПП/ ПА, но в смесях других полимеров.

Обнаруженные эффекты структуры и состава композитов открывают перспективы направленного управления скоростями окисления ПП и ПА, что важно для их стабилизации или разложения в естественных условиях.

Благодарность

Исследование проводилось с использованием оборудования Центра коллективного пользования в Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН.

УДК 66.095.262-911.48:66.095.713.87

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРОЙНЫЕ НАНОКОМПЛЕКСЫ «Bi-β-ЦИКЛОДЕКСТРИН- ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН»

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

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия, В.О., Большой пр., д. 31

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия,
ул. Политехническая, д. 29,
E-mail: irin-gl6@yandex.ru

Для оценки влияния наноконкомплексов «Bi – β-циклодекстрин (β-ЦД) –поливинилпирролидон (ПВП)» (метод получения описан в работе [1]) на формирование гранульных органо-неорганических Bi-содержащих полимеров свободной радикальной эмульсионной сополимеризацией были синтезированы: два гомополимера на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), а также их сополимер при соотношении сомономеров 50 мол% / 50 мол%. Кроме того, для сравнения были синтезированы два контрольных сополимера ГЭМА и ДМЭГ в таких же концентрационных соотношениях, но один из них содержал только комплекс β-ЦД-ПВП без Bi, а второй контрольный полимер являлся сополимером ГЭМА и ДМЭГ без присутствия каких-либо включений.

Все полимеры, синтезированные в присутствии наноконкомплексов как Bi-β-ЦД-ПВП, так и β-ЦД-ПВП, имели значительные выходы. Одновременно, отсутствие наноконкомплексов в процессе синтеза приводило к снижению выхода полимера практически в 2 раза. Следовательно, эффективным стабилизатором суспензии при проведении синтеза являлся наноконкомплекс β-ЦД-ПВП, невзирая на присутствие наночастиц Bi. Кроме того, участие наноконкомплексов в процессе формирования полимерных матриц приводило к снижению набухания полимеров как в водной среде, так и в этиловом спирте. Однако, наблюдалось увеличение гидрофильности полимеров, синтезированных в присутствии наноконкомплексов как Bi-β-ЦД-ПВП, так и β-ЦД-ПВП.

Таким образом, показано, что наличие наночастиц Bi в наноконкомплексе Bi-β-ЦД-ПВП не оказывало существенного влияния на выход синтезированных полимеров. Но, в тоже время, присутствие наноконкомплекса β-ЦД-ПВП в процессе синтеза приводило к существенным изменениям физико-химических свойств синтезированных полимеров.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

Ссылки

[1] Borovikova, L.N. Synthesis and Stabilization of Bismuth Nanoparticles in Aqueous Solutions / L.N. Borovikova, I.V. Polyakova, E.M. Korotkikh, V.K. Lavrent'ev, A.I. Kipper, O.A. Pisarev // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2018. Vol. 92, № 11. – P. 2253–2256.

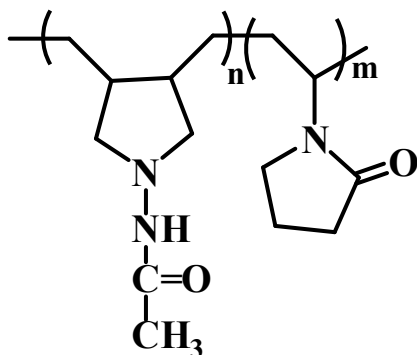
УДК 544.165-544.7

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА N,N-ДИАЛЛИЛ-N'-АЦЕТИЛГИДРАЗИНА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Горбунова М.Н., Батуева Т.Д.

«ИТХ УрО РАН», Пермь, ул. Королева 3

E-mail: mngorb@yandex.ru



В водно-спиртовой среде синтезированы новые полимерные наноконпозиты серебра с использованием сополимера N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина (ДААГ) с N-винилпирролидоном (ВП) в качестве восстановителя ионов серебра и стабилизатора образующихся наночастиц.

В УФ-спектрах растворов полученных наноконпозитов наблюдается характерная полоса плазмонного поглощения с максимумом в области 420 нм, что свидетельствует о формировании серебра в наноразмерном состоянии.

Результаты SEM микроскопии подтверждают получение наноконпозитов с равномерным распределением наночастиц серебра в полимерной матрице. Установлено, что в результате образуются наночастицы сферической формы размером от 8 до 18 нм.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что формирование наноконпозита серебра сопровождается увеличением интенсивности полос поглощения валентных колебаний NH групп при 1553 см⁻¹ и CN групп при 1282 см⁻¹. Можно заметить также уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп ВП при 1668 см⁻¹ и сдвиг этой полосы к 1658 см⁻¹. Эти изменения указывают на вовлечение атомов кислорода и азота ВП и ДААГ во взаимодействие с наночастицами серебра.

Таким образом, разработан эффективный способ получения наноконпозитов серебра без использования восстановителей, что упрощает процесс синтеза, не требует дополнительной очистки продуктов, и тем самым вносит вклад в решение экологических проблем, связанные с загрязнением природы.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590019-р_а.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные, аналитические и биологические исследования.

УДК 541.6

ИЗУЧЕНИЕ БИОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ С ПРИРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Григорьева Е. А.¹, Колесникова Н. Н.¹, Попов А. А.^{1,2}, Ольхов А.А.^{1,2,3} т.д.

¹ ФГБУН «ИБХФ им. Н. М. Эмануэля» РАН, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

² ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г. В. Плеханова», г. Москва, Стремянный пер., д. 36

³ ФГБУН «ИХФ им. Н. Н. Семёнова» РАН, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

E-mail: raraavis171009@rambler.ru

В настоящей работе были получены биоразлагаемые газонаполненные материалы на основе полиэтилена (ПЭ) низкой плотности с добавлением природного биодеструктируемого компонента: древесной муки трёх фракций, размером частиц менее 80, менее 140 и менее 200 мкм, и кукурузный крахмал (~100 мкм).

Для определения способности к биоразложению с образцами были поведены натурные испытания в почве открытого грунта. При этом изменение прочности при натурных испытаниях характеризует способность материалов разлагаться в условиях окружающей среды. Результаты показаны на рисунке 1.

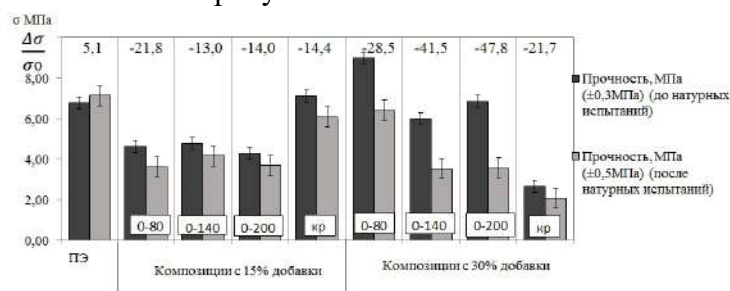


Рисунок 1. Изменение прочности материалов при натурных испытаниях

Результаты показали, что за краткий период натурных испытаний (три летних месяца) у всех образцов композиционных материалов величина прочности понизилась приблизительно на 40%, величина модуля упругости понизилась приблизительно на 30%. Это можно объяснить влиянием удельной поверхности пор в материале. Известно, что макромолекулы на поверхности отличаются от макромолекул в толще полимера, находятся в термодинамически неравновесном состоянии. Полимер будет активнее взаимодействовать с кислородом, агрессивными средами (водой, кислотами), ферментами и продуктами метаболизма микроорганизмов, использующих наполнитель в качестве источника питания. Вследствие водопоглощения осуществляется движение микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности внутрь матрицы; обеспечиваются благоприятные условия для их развития.

Благодарность

Настоящая работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБУН «ИБХФ им. Н.М. Эмануэля» РАН «Новые материалы и технологии» и ЦКП ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова». Автор благодарит сотрудников ЦКП за помощь в проведении исследований.

УДК 54.03+502/504+ 631.4

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГИДРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВОГО ПЕСКА И СВЯЗНО-ПЕСЧАНОЙ ПОЧВЫ

Ильясов Л.О.¹, Панова И.Г.¹, Казуёши О.², Адачи Я.², Хайдапова Д.Д.³, Смагин А.В.³, Ярославов А.А.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.40.

² Университет Цукубы, Япония, 305-8577, Цукуба, Теннодай, 1-1-1

³ Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.12.

E-mail: illeo98@mail.ru

Сопоставлено влияние различающихся по архитектуре полиэлектролитов на основе полиакриловой кислоты: линейной макромолекулы (ПАК), водорастворимого анионного микрогеля (МкГ) и противоположно заряженных интерполиэлектролитных комплексов с их участием, на механические и водоудерживающие свойства полимер-почвенных композитов. В качестве модельных субстратов использованы мелкодисперсная фракция мономинерального кварцевого песка со средним размером частиц 0,12 мм и связно-песчаная почва.

Показано, что при нанесении 1% водных дисперсий полиэлектролитов на поверхность песка/почвы формируются композиционные полимер-почвенные покрытия, корки, (ППК) предотвращающие унос почвы при скорости направленных потоков воздуха 54 м/с. Механическую прочность ППК, отражающую эффективность скрепления грунта/почвы полимерами, оценивали методом конического пластометра Ребиндера с определением их сопротивления к вдавливанию металлического конуса. Кривые водоудерживания почвенных субстратов до и после обработки полимерами получали методом равновесного центрифугирования.

Показано, что прочность защитных композиционных покрытий при обработке МкГ и его комплексами в 14/30 раз выше прочности соответствующих покрытий на основе ПАК и комплексов ПАК. МкГ и анионный поликомплекс МкГ-поликатион в отличие от полиэлектролитов на основе линейного аналога способны существенно повысить водоудерживающую способность субстратов легкого гранулометрического состава. Обработка такими композициями песка и почвы при норме расхода 1% от массы сухого субстрата приводит к увеличению капиллярной и наименьшей влагоемкости, а также влажности капиллярного разрыва и влажности завядания в 2-7 раз по сравнению с контрольными образцами. При этом катионный поликомплекс на основе МкГ демонстрирует низкую прочность защитных покрытий и не влияет на водоудерживающие свойства песка и почвы.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-29-05036).

УДК: 66.095.262.22

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОРНЫЙ КРИОГЕЛЬ ДЛЯ АНАЛИЗА ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ВОДОПОДГОТОВКЕ

Камагуров С.Д.¹, Ощепков М.С.^{1,2}, Ощепкова М.В.², Попов К.И.¹, Ткаченко С.В.^{1,2}¹АО НЦ «Малотоннажная химия», 107564, Москва, ул. Краснобогатырская, 42, стр. 1²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

125047, Москва, Миусская пл., 9

E-mail: s_kamagurov@mail.ru

Наиболее эффективным и экономичным способом борьбы с образованием отложений солей жесткости в водоподготовке является использование соответствующих ингибиторов, среди которых доминирующее положение занимают органические фосфонаты – оксиэтилидендифосфоновая (ОЭДФ), и нитрилотриметилфосфоновая (НТФ) кислоты (рисунок 1).

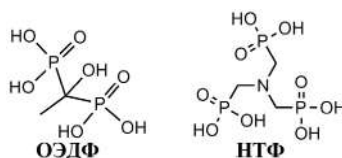


Рисунок 1. Наиболее распространенные промышленные ингибиторы солеотложения

Эффективность ингибиторов в значительной степени зависит от поддержания их оптимальной концентрации в системе, поэтому необходимо регулярно контролировать их содержание.

Для решения этой задачи нами был разработан новый флуоресцентный сенсорный криогель **PDMA-M1** (рисунок 2) на основе *N,N*-диметилакриламида, содержащий в качестве флуорофора 1,8-нафталимид **M1** с полиаммонийным сенсорным фрагментом, который обеспечивает связывание с фосфатными анионами ингибиторов солеотложения (рисунок 2).

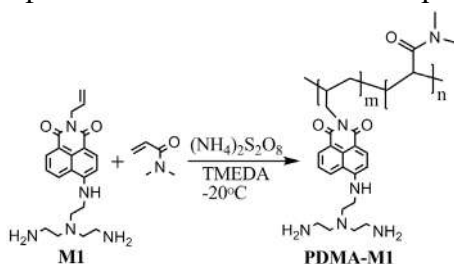


Рисунок 2. Схема синтеза флуоресцентного сенсорного криогеля

Полученный криогель демонстрирует изменение флуоресценции при связывании с неорганическим пирофосфатом, ОЭДФ и НТФ, причем зависимость флуоресценции от концентрации фосфатного аниона линейная, что позволяет рассматривать данный криогель в качестве основы для экспресс-анализа содержания ингибиторов солеотложения в системах промышленной водоподготовки без отбора проб.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-79-10220.

УДК 544.77.022.524

УПРАВЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НЕТКАНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Капралова В.М.¹, Сапурина И.Ю.², Сударь Н.Т.¹, Третьяков А.А.¹¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, 195251² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31, 199004
E-mail: kapralova2006@yandex.ru

Поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимер с трифторэтиленом (ТФЭ) является перспективным материалом медицинского применения благодаря комбинации пьезоэлектрических свойств и биосовместимости, особенно для регенерации тканей периферических нервов [1]. Охарактеризована структура и диэлектрические свойства полимерных волокнистых структур на основе сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом, полученных методом электроформования. С целью создания нетканых композиционных материалов с управляемыми электрическими свойствами проведено покрытие волокнистых структур из сополимера ПВДФ-ТФЭ полипирролом методом полимеризации *in situ*. Показано, что возможно направленно изменять диэлектрические свойства волокнистых структур, покрытых полипирролом, варьируя степень допирования полипиррольного покрытия (Рис.1).

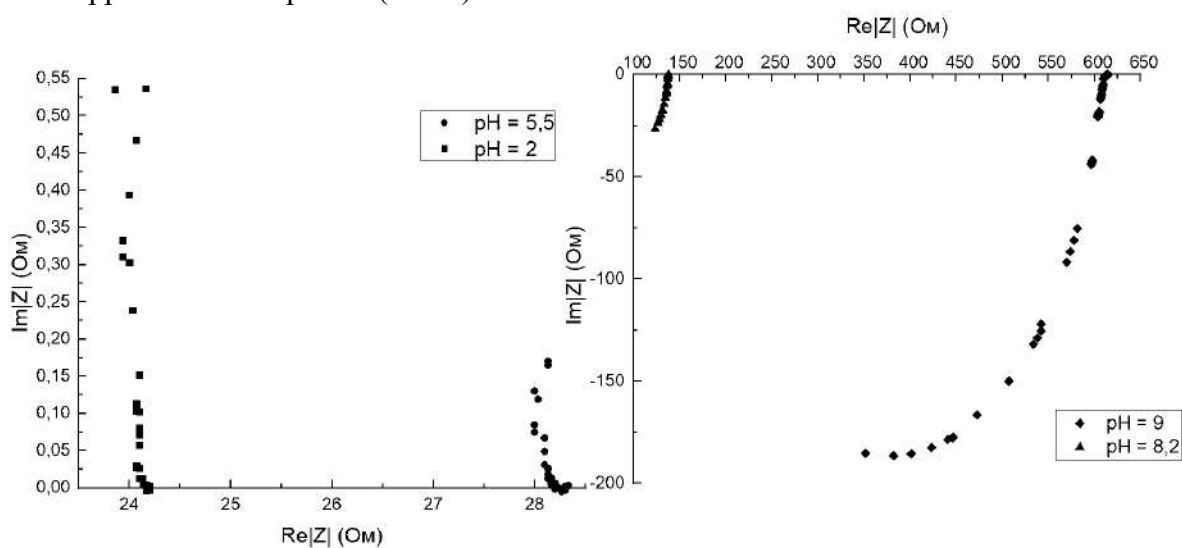


Рисунок 1. Годографы импеданса волокнистых структур ПВДФ-ТФЭ с покрытием из полипиррола, обработанных растворами с различными значениями pH.

Ссылки

[1] F.al Halabi Force induced piezoelectric effect of PVDF and PVDF-TrFE scaffolds / F. Al Halabi, O. Gryshkov, , A.I. Kuhn, V. Kapralova, B. Glasmacher // Int. J. Artif. Organs. – 2018. Vol.41, №11. – P. 811-822.

УДК 53.098

ТОКИ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ильясов В.Х.¹, Карамов Д.Д.², Лачинов А.Н.²¹ УГТУ, Ухта, ул. Первомайская, 13² ИФМК УФИЦ РАН, Уфа, пр. Октября, 151E-mail: vilyasov@ugtu.net

Тонкие пленки несопряженного полимера – полидифениленфталида (ПДФ), обладают уникальными электронными свойствами. В работе [1], при исследовании вольт-амперных характеристик (ВАХ), было показано, что внешнее магнитное поле оказывает сильное влияние на перенос заряда в системе Ni - полимер - Cu. При превышении магнитным полем значения порядка 150-200 мТл сопротивление образца резко уменьшается. Ранее в работе [2] было установлено несколько процессов отвечающих за релаксацию заряда пленок ПДФ: дипольная поляризация, проявляющая себя при низких температурах, формирование объемного заряда, захваченного на ловушки, и приповерхностного заряда.

В данной работе впервые рассматривается вопрос о возможности управления энергетическими характеристиками тонких пленок ПДФ, изготовленных их из раствора полимера в полярном растворителе, путем внешнего воздействия в процессе формирования пленок. Тонкая полимерная пленка была изготовлена из раствора ПДФ в циклогексаноне методом центрифугирования на поверхность стеклянной подложки с нанесенным металлическим электродом. Весь процесс формирования пленки происходил под воздействием постоянного магнитного поля (300 мТл). В качестве метода исследования энергетических параметров был выбран метод термостимулированных токов деполяризации (ТСД). Образец представлял собой «сэндвич»-структуру металл – полимер – фторопласт – металл. Вид температурных зависимостей токов деполяризации (форма пиков) для образца, сформированного под влиянием магнитного поля, имеет «упорядоченный» вид, т.е. без резких скачков значений токов деполяризации. Возможно, это связано с ориентацией диполей вдоль магнитного поля и определенному порядку формирования ловушечных состояний в объеме полимерной пленки. Природа данного механизма до конца не изучена и требует дальнейшего исследования и анализа полученного экспериментального материала.

Ссылки

- [1] Лачинов А.Н. Особенности гигантского магнитосопротивления в системе ферромагнетик – полимер / А. Н. Лачинов, Н. В. Воробьева, А. А. Лачинов // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 84. – В. 11. – С. 720.
- [2] Лачинов А.Н. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифениленфталиде / А. Н. Лачинов, В. Х. Ильясов, А. Ф. Пономарев // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – №.8. – С. 78-83.

УДК 541.64:544.7

СИНЕРГИЗМ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СМЕСЯХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И НЕЗАРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА

Шибает А.В.¹, Алешина А.Л.¹, Квятковский А.Л.¹, Ролан С.², Миклард-Гарнье Г.²,
Соллогуб К.², Илиополус И.², Филиппова О.Е.¹

¹ *Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.2*

² *Лаборатория PIMM, Национальная высшая школа искусств и ремёсел,
Париж, 75013 бульвар Д'Опиталь, Франция
E-mail: phil@polly.phys.msu.ru*

Червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются «динамическими» структурами, способными обратимо разрываться и рекомбинировать, а также изменять свои свойства в ответ на внешние воздействия. Переплетаясь, такие мицеллы образуют сетку топологических зацеплений, что придает растворам вязкоупругость. Но, в связи с их «лабильной» структурой, вязкоупругие растворы цилиндрических мицелл ПАВ часто обладают более низкими механическими свойствами, чем «традиционные» полимерные гели. Реологические свойства мицеллярных сеток ПАВ можно улучшить добавлением полимерных цепей, которые, в отличие от мицелл, не разрываются и увеличивают прочность сетки. Полимерно-мицеллярные гели с высокой механической прочностью могут быть использованы для очищения поверхности воды от загрязнений неполярными веществами (углеводородами) вследствие способности цилиндрических мицелл ПАВ абсорбировать углеводороды в своих ядрах. Целью настоящей работы является получение и исследование гелей цилиндрических мицелл ПАВ и незаряженного гидрофильного полимера – гидроксипропилгуара (ГПГ).

Обнаружено, что растворы ГПГ и смешанных цилиндрических мицелл анионного и катионного ПАВ являются однофазными в широкой области концентраций компонентов. Добавление полимера к мицеллам вызывает рост вязкости на 1-2 порядка по сравнению с каждым из компонентов, взятых по отдельности, а также индуцирует увеличение механических свойств и появление выраженного плато на частотной зависимости модуля накоплений (G') вследствие образования зацеплений между полимерными и мицеллярными цепями. Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что цилиндрическая структура мицелл не изменяется в присутствии полимера. Однако среднее расстояние между мицеллами, становится меньше при добавлении ГПГ, что может объясняться формированием микрофазно расслоенных областей, обогащенных либо мицеллами, либо полимером, вследствие слабого отталкивания между компонентами.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-53-15012 НЦНИ_а).

УДК 541.64:577.112.4

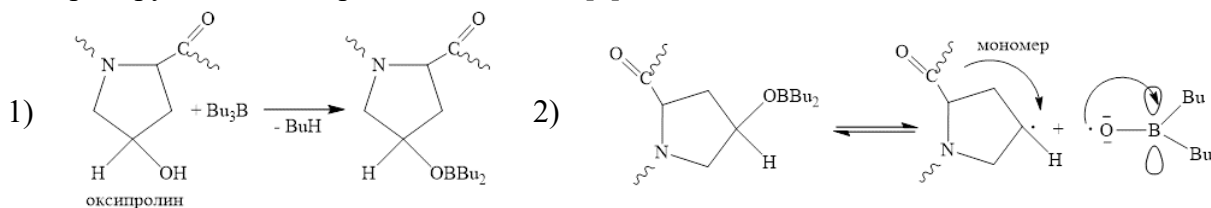
ГРАФТ-СОПОЛИМЕРЫ КОЛЛАГЕНА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ: ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА

Кузнецова Ю.Л., Семенычева Л.Л.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,**Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.**E-mail: kyul@yandex.ru*

В последнее время при создании гибридных материалов особой популярностью пользуется рыбный коллаген, на 96 % идентичный человеческому. Однако работа с таким коллагеном осложняется его способностью к денатурации при температурах выше температуры среды обитания рыбы. Для сохранения структуры коллагена в конечном продукте, важным является выбор низкотемпературного инициатора.

В настоящей работе синтез гибридных сополимеров рыбного коллагена и синтетических полимеров: полиметилметакрилата (ПММА) и полиакриламида (ПАА) в присутствии трибутилборана проводили при температурах 25-60°C в уксуснокислой дисперсии коллагена в две стадии. Первая стадия – борирование коллагена по гидроксильным группам оксипролина, приводящее формированию боросильного фрагмента, вторая – контролируемая полимеризация по схеме [1]:



Полученные продукты характеризуются одной температурой стеклования, что позволяет их считать сополимерами. Молекулярная масса сополимеров превышает молекулярную массу коллагена и имеет тенденцию к увеличению с ростом температуры синтеза. Доля синтетического полимера близка к 50 % и практически не зависит от температуры синтеза. По данным растровой электронной микроскопии полученные сополимеры коллаген-графт-ПММА и коллаген-графт-ПАА сохраняют неизменной структуру коллагена только при температуре синтеза 25°C, увеличение температуры синтеза неизбежно ведет к нарушению структуры коллагена и как следствие уменьшает область применения таких материалов.

Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии».

Ссылки

[1] Кузнецова Ю.Л., Морозова Е.А., Вавилова А.С., Маркин А.В., Смирнова О.Н., Захарычева Н.С., Лякаев Д.В., Семенычева Л.Л. Синтез биodeградируемых привитых сополимеров желатина и полиметилметакрилата // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2020. – № 1 – С. 22–29.

УДК 544.23.022: 544.234

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ. ИЗУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ И ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.

С.А. Легков, Г.Н. Бондаренко, Ю.В. Костина, В.С. Хотимский.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,

г. Москва, Ленинский проспект 29.

E-mail: Legkovs@mail.ru

Известна высокая газопроницаемость таких полиацетиленов, как поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП), что делает его и его структурные аналоги перспективными в качестве материала для газо- и пароразделительных мембран, а также привлекает особое внимание к исследованиям взаимосвязи между свойствами и структурой дизамещенных полиацетиленов (ПА) в поисках структурных критериев, обуславливающих перспективные мембранные свойства полимерных стекол.

В данной работе проводилось исследование структурных особенностей ПТМСП, а также других ПА: поли(1-триметилгермил-1-пропина) (ПТМГП) и поли(-4-метил-2-пентина) (ПМП) сочетанием экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии и квантовой химии. Для трехзвенных моделей всех изученных ПА были получены теоретические колебательные спектры, хорошо совпадающие с экспериментальными ИК и КР спектрами ПА. Теоретический анализ нормальных колебаний позволил выполнить полное отнесение всех колебательных частот и выделить полосы, чувствительные к микроструктуре и конформации цепи ПА. Установлена плоско-ортогональная структура элементарных звеньев дизамещенных ПА, иллюстрирующая отсутствие сопряжения по цепи. Анализ полученных из квантовохимических расчетов электронных характеристик и потенциальных барьеров вращения позволил сделать вывод о высокой кинетической жесткости полимерной цепи ПА и выстроить ряд жесткости, коррелирующий со значениями коэффициентов проницаемости, полученными экспериментально, для мембран ПТМСП разной микроструктуры, ПМП и ПТМГП. Сочетанием экспериментальных (включая высокотемпературные) методов ИК спектроскопии и теоретических модельных расчетов исследованы механизмы физического старения в агрессивных средах и при термообработке. Определены два различных механизма физического старения мембран: релаксационное, проходящее без изменения конформационного состава и конформационное, необратимое, проходящее с изменением в триметилсилильном узле при контакте ПА-мембран со спиртами и этаноламинами.

Т.о. использование сочетания экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии позволяет подойти к пониманию влияния структуры на мембранные свойства ПА, что может привести к повышению эффективности использования мембран на основе полиацетиленов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках темы фундаментальных исследований ИНХС РАН 2019-2023, Шифр 44, госрегистрация АААА-А19-119020490053-0

УДК 677.494.675

ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ МЕТОДА ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Луканина К.И.¹, Кашин А.В.², Ребров И.Е.², Григорьев Т.Е.¹, Чвалун С.Н.²

¹ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182, Россия*

² *Институт Электрофизики и Электроэнергетики РАН,
Дворцовая наб., 18, 191186, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Lukanina.k@gmail.com*

В настоящее время одной из наиболее перспективных областей применения электроспиннинга полимерных ориентированных материалов является создание высокотехнологичных изделий для целей биотехнологии. В данной работе проведено сравнение функциональных свойств высокоориентированных полимерных волоконных материалов, полученных различными модификациями метода электроспиннинга. Ориентированная укладка волокон и возможность создания многослойной высокоупорядоченной архитектуры на нано и микроуровне позволяет регулировать физико-механические и функциональные свойства полимерных материалов в широких пределах.

Существуют различные технологические решения формования упорядоченных полимерных слоев, они сводятся к различным модификациям приемного коллектора. Наиболее распространенным методом является электроформование на вращающийся диск или барабан. В работе получена серия высокоориентированных материалов на вращающемся со скоростью 2500 об/мин диске. В качестве прядильного раствора выбран 10% в/в 1-полилактид в хлороформе. В качестве второго метода выбрано электроформование на щель. Упорядочивание волокон происходит за счет флуктуации заряда в межщелевом промежутке. В работе получена серия материалов при формовании на щель со следующими геометрическими параметрами установки: ширина щели 4 см, размер приемных электродов 2,5 x 5,0 см. В обоих случаях технологические параметры электроформования подобраны для обеспечения устойчивого высокопроизводительного процесса получения материала.

В качестве третьего метода получения высокоориентированных волоконных материалов выбран метод управления электрогидродинамической струей [1]. Метод основан на реверсе прикладываемого напряжения на приемных электродах. Для трех серий полученных материалов проведено сравнение морфологических и физико-механических характеристик.

Благодарность

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ 18-29-17066 мк.

Ссылки

[1] Ребров И. Е., Кашин А. В., Луканина К. И., Антипова К. Г., Григорьев Т. Е., Хомич В. Ю. Многоканальный высоковольтный наносекундный импульсный генератор для системы ориентированной укладки волокон // Прикладная физика. – 2019. – № 3. С. 98-112.

УДК 544.72.023.223

ПОВЕДЕНИЕ КАРБОСИЛАНЦИКЛОСИЛОКСАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ШЕСТОЙ ГЕНЕРАЦИИ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЯХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ МОЛЯРНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Малахова Ю.Н.^{1,2*}, Катаржнова Е.Ю.³, Игнатъева Г.М.³, Бузин А.И.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{1,2},
Музафаров А.М.³

¹ РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр-т Вернадского 86

² НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва, пл. Академика Курчатова 1

³ ИСПИ РАН, 117393 Москва, ул. Профсоюзная 70

*E-mail: j.malakhova@mail.ru

Циклические олигомеры органосилоксанов после утилизации попадают в окружающую среду и в процессе абиотической деградации подвергаются гидролизу во влажной почве, на поверхности водоемов, в атмосфере до SiO₂, H₂O, и CO₂ [1]. Увеличение кислотности, а также каталитическое влияние катионов морской воды на гидролиз силоксановых связей увеличивает скорость гидролиза по сравнению с пресноводными водоемами [2]. Исследование гидролиза циклосилоксанов D3 на поверхности жидкости осложнено их быстрым испарением в атмосферу [1], поэтому представляют интерес модельные химические соединения типа «ядро–оболочка» – карбосилановые дендримеры с циклосилоксанами D3 в качестве концевых групп. В ленгмюровских слоях толщиной в одну молекулу, сформированных на поверхности жидкости, макромолекула карбосиланциклосилоксанового дендримера ориентируется так, что возможно создание условий для протекания реакции гидролиза шестичленных диметилсилоксановых циклов в оболочке дендримера, по аналогии с описанным в [3] гидролизом триметилсилилэфирных производных карбосилановых дендримеров.

В данной работе было изучено поведение карбосиланового дендримера шестой генерации с шестичленными диметилсилоксановыми циклами в каждой ветви оболочки в последовательных циклах сжатия-расширения ленгмюровских слоев при варьировании температуры (10, 20 и 30 °C) и состава субфазы (вода, водные растворы 0.001 М и 0.1 М HCl, 0.01 и 0.1 М NaCl).

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20236).

Ссылки

- [1] Graiver D., Farminer K. W., Narayan R. A review of the fate and effects of silicones in the environment // Journal of Polymers and the Environment. – 2003. – V. 11, № 4. – P. 129-136.
- [2] Cappelle P. V., Behrends T. Dissolution of biogenic silica from land to ocean: role of salinity and pH // Limnology and Oceanography. – 2008. – V. 53, № 4. – P. 1614-1621.
- [3] Trimethylsilyl ethers of amphiphilic carbosilane dendrimers of the third–fifths generations. Specific features of hydrolysis at the water-air interface / Tereshchenko A.S. [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2007. – V. 56, № 11. – P. 2200-2208.

УДК 544.35+544.3.03

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ИЗ МАКУЛАТУРЫ ПРИ РАСТВОРЕНИИ И САМООРГАНИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ В ДМАА/LiCl

Михаилиди А.М.¹, Котельникова Н.Е.²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург, 191186, ул. Большая Морская, 18

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, В.О. Большой пр. 31
E-mail: amikhailidi@yahoo.com

Проблема переработки отходов является одной из самых острых глобальных экологических проблем в современном мире. В России ежегодно образуется 2.5-3 млн тонн бумажной макулатуры, из которых на свалки попадает более 2 млн тонн, для переработки используется всего 800 тыс. тонн. Переработка отходов бумаги и картона представляет практический интерес, поскольку бумажная макулатура представляет собой целлюлозосодержащее сырье, которое может быть использовано для получения ценных целлюлозных материалов. К числу таких материалов относятся функциональные гидрогели (ГГ) на основе целлюлозы, интерес к применению которых растет во всем мире. Целью данного исследования являлась разработка эффективного способа получения гидрогелей из бумажной макулатуры и изучение их свойств.

В качестве исходного сырья использовали отходы картона и газетной бумаги. После предварительной подготовки (измельчение и разволокнение в горячей воде) бумажную массу (концентрация 1 масс. %) растворяли в системе ДМАА/LiCl (содержание LiCl масс. 8 %) [1], при этом растворимость зависела как от вида материала, так и степени его измельчения. После фильтрования растворы отливали в чашки Петри, в которых в течение времени происходило спонтанное гелеобразование, приводившее к самоорганизации целлюлозных цепей и образованию стабильных гелей без изменения температуры, при атмосферных условиях и без добавления осадителя. После замены растворителя при промывке водой были получены супернабухшие гидрогели.

Свойства ГГ изучены химическими методами (определение водоудерживающей способности (ВУС) и пористости) а также с помощью ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ. Показано, что ГГ являются стабильными и проявляют высокую ВУС (>2000 вес. %) и имеют пористость >60%, что было подтверждено с помощью СЭМ. Таким образом, разработан эффективный метод получения гидрогелей из макулатурной бумажной массы, обладающих высокими функциональными свойствами, что является перспективным для практического использования.

Ссылки

[1] Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В., Михаилиди А.М., Сапрыкина Н.Н. Сравнительное изучение методов растворения порошковой целлюлозы в ДМАА-LiCl и химических свойств регенерированных из растворов образцов // Химия раст. сырья. – 2014. – № 1. – С. 27-36.

УДК 541.64: 547.514

НОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ И ПОЛИЕНОВ

Моронцев А.А., Филатова М.П., Грингольц М.Л., Денисова Ю.И., Кудрявцев Я.В.,
Финкельштейн Е.Ш.

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект 29

E-mail: morontsev@mail.ru

Ранее было показано, что введение в метатезисные полинорборнены триметилсилильных боковых заместителей увеличивает жесткость полимерной цепи и улучшает газопроницаемость простых газов (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 и др) [1]. Кремнийсодержащие полиены с гибкой полимерной цепью характеризуются повышенной проницаемостью углеводородов C_1 - C_4 [1]. Целью данной работы является получение сополимеров, которые обладали бы жесткими и гибкими блоками, для последующего изучения их газопроницаемости. Новые сополимеры синтезированы межцепной реакцией кросс-метатезиса между полинорборненами и полиенами (рис.1). Исходные гомополимеры были получены метатезисной полимеризацией норборнена, 5-триметилсилилнорборнена, 1,1-диметилсилациклопентена-3 с раскрытием цикла в присутствии Ru-катализаторов Граббса 1-го (Г1) или 2-го (Г2) поколений. Межцепной кросс-метатезис проводили в среде хлороформа в присутствии тех же катализаторов.

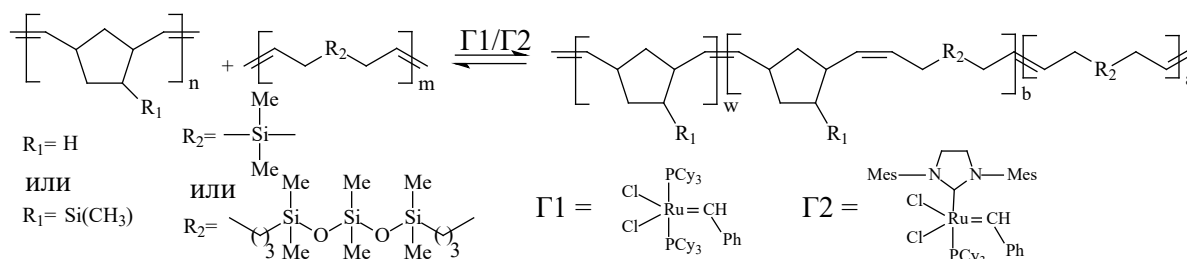


Рисунок 1. Синтез сополимеров реакцией межцепного кросс-метатезиса

Впервые синтезированы статистические мультиблок-сополимеры, содержащие в основной цепи жесткие и гибкие блоки кремнийсодержащих норборнена и линейного мономера. Продукты охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР, ДСК, ГПХ.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Ссылки

- [1] E. Finkelshtein, M. Gringolts, M. Bermeshev et al. in the book: Yuri Yampolskii, Eugene Finkelshtein (Eds) «Membrane Materials for Gas and Vapor Separation». – John Wiley & Sons Ltd., 2017. – P. 143-221.
- [2] Gringolts, M. Olefin metathesis in multiblock copolymer synthesis / M. Gringolts, Yu. Denisova, E. Finkelshtein, Y. Kudryavtsev // Beilstein J. Org. Chem. – 2019. Vol. 15. – P. 218-235.

УДК 541.64

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ 2,2,3,4,4,4-ГЕКСАФТОРБУТИЛАКРИЛАТА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Плуталова А.В., Ващенко А.Ф., Лысенко Е.А., Черникова Е.В.

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские горы 1, стр. 3
E-mail: annaplutalova@gmail.com*

Фторсодержащие полимеры обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая термическая и химическая стабильность, высокая гидрофобность. Благодаря этим свойствам они представляют интерес для применения в качестве гидрофобных покрытий. Недавно было показано, что радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) применима к некоторым фторалкил(мет)акрилатам и может быть использована для синтеза амфифильных блок-сополимеров в условиях гетерофазной полимеризации. Также была установлена принципиальная возможность синтеза сополимеров 2,2,3,4,4,4-гексафторбутилакрилата (ГФБА) с акриловой кислотой (АК) с узким ММР в растворе ДМФА.

Целью настоящей работы является нахождение условий для контролируемого синтеза сополимеров на основе ГФБА и акриловой кислоты разной микроструктуры и исследование их свойств.

Исследована сополимеризация ГФБА и АК в растворе диоксана в присутствии дибензилтретиокарбоната при 80°C при разных составах мономерной смеси (ГФБА : АК = 75 : 25, 50 : 50 и 25 : 75 мол.%). Установлено, что сополимеризация протекает до глубоких конверсий и приводит к образованию сополимеров с $M_w/M_n = 1.2 - 1.3$. В этих системах установлено, что M_n линейно увеличивается с конверсией мономера. Методом кондуктометрического титрования определен состав сополимеров, образующихся на разных конверсиях из мономерных смесей разного состава.

Триблок-статистические сополимеры ГФБА и АК синтезированы под действием полимерных третиокарбонатных ОПЦ-агентов на основе ПГФБА и полиакриловой кислоты. Показано, что полимерные ОПЦ-агенты являются эффективными в сополимеризации ГФБА и АК.

Изучена растворимость полученных сополимеров и кислотно-основные свойства их водных дисперсий. Показано, что энергия гидрофобных взаимодействий в сополимерах возрастает с увеличением в них доли ГФБА.

УДК 541(49+64):547.963.32

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛИПОСОМ

Попов А.С., Трошева К.С., Ерзунов Д.А., Гроздова И.Д., Мелик-Нубаров Н.С.,
Ефимова А.А., Лукашев Н.В., Ярославов А.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3
E-mail: ephimova@genebee.msu.ru*

В настоящее время активно разрабатываются стимул-чувствительные липосомальные контейнеры, способные к высвобождению инкапсулированных веществ в ответ на изменение внешних условий. Например, для создания pH-чувствительных систем в мембраны липосом встраивают липидоподобные вещества, способные изменять конформацию ацильных цепей под действием pH. При этом целостность липидных мембран нарушается, что вызывает высвобождение внутреннего содержимого липосом. В другом случае в липосомы встраивают вещества, способные образовывать координационные комплексы с ионами мультивалентных металлов, которые присутствуют в организме в избыточном количестве при некоторых патологических состояниях. При комплексообразовании структура бислоя нарушается, что также сопровождается высвобождением веществ, заключенных во внутренний объем липосом. Несмотря на довольно широкий выбор стимул-чувствительных контейнеров, получение липосом, способных быстро высвобождать большую часть инкапсулированного вещества за короткое время, остается актуальной задачей. Мы предлагаем новый подход к получению pH-чувствительных липосом посредством включения в мембрану специфического амфифильного переключателя (ЛК)- производного литохолевой кислоты с анионными и катионными группами, присоединенными к противоположным концам стероидного ядра. ЛК меняет свою ориентацию в липосомальной мембране в зависимости от кислотности/основности внешнего раствора, что вызывает разупорядочение бислоя и быстрое высвобождение инкапсулированного препарата. Для повышения эффективности доставки и увеличения терапевтического эффекта липосомы концентрировали на поверхности биodeградируемых катионных наночастиц хитозана. Каждая частица хитозана может связать до 100 липосом. Конъюгаты устойчивы к диссоциации в физиологических средах, но под действием ферментов человеческого организма разрушались до фрагментов, размер которых не превышал 10-15 нм. Показано, что 50-60% инкапсулированного лекарства высвобождается из мультилипосомальных конъюгатов в течение нескольких минут после подкисления окружающего раствора.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00314)

УДК 541.64: 532.72

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Пулялина А.Ю.¹, Файков И.И.¹, Ростовцева В.И.¹, Татауров М.В.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, г. Санкт-Петербург,
Университетский пр., д. 26
E-mail: a.pulyalina@spbu.ru

Разделение различных газовых смесей является важной промышленной задачей, которая становится особенно актуальной в связи с загрязнением окружающей среды. Такие процессы, как удаление серосодержащих примесей из природного газа, очистка выхлопных газов, улавливание CO₂ из атмосферы, создают потребность в энергосберегающих и экологически безопасных методах разделения. Мембранное газоразделение находит все большее применение, поскольку имеет ряд преимуществ по сравнению с альтернативными методами (криогенной дистилляцией, адсорбцией и абсорбцией): компактность оборудования, низкое энергопотребление, а также безопасность по отношению к окружающей среде. Наиболее широко применяемые для газоразделения полимерные мембраны зачастую требуют модификации в целях повышения их селективности и производительности и улучшения эксплуатационных характеристик. Перспективным направлением является использование глубоких эвтектических растворителей (DES) в качестве модификаторов полимерных мембран. Данные соединения отвечают основным принципам «зеленой» химии и, кроме того, характеризуются простотой получения и отсутствием необходимости в очистке.

В задачи данной работы входит разработка композитных полимерных мембран, модифицированных DES, и исследование их характеристик в процессе газоразделения. В качестве полимерной матрицы был выбран полиамидоимид, имеющий высокие показатели термо- и химической устойчивости и механической прочности.

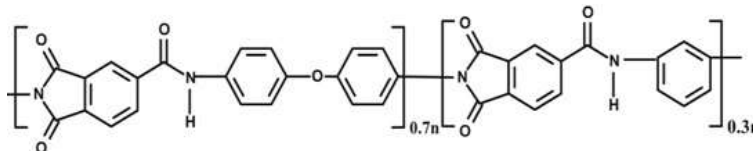


Рисунок 1. Структура полиамидоимида.

В ходе исследования было установлено, что введение DES в полимерную матрицу приводит к изменениям в морфологии мембран, их физико-химических свойствах и транспортных параметров при разделении газовых смесей промышленного значения.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-1280.2020.3. Также было использовано оборудование Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного РЦ «Нанотехнологии», образовательного РЦ по направлению Химия, РЦ «Криогенный отдел».

УДК 541.66

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В РАСТВОРАХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ПАЛЬМООБРАЗНОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Родичкин И.Д.¹, Гумеров Р.А.¹, Потемкин И.И.¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119234
E-mail: rodichkin@polly.phys.msu.ru*

Амфифильные блок-сополимеры служат эффективными стабилизаторами коллоидных частиц в растворах. В простейшем случае, для этой цели используют линейные диблок-сополимеры ввиду простоты синтеза и малой полидисперсности цепей. Однако, при добавлении сополимеров в раствор процесс адсорбции гидрофобных блоков на поверхность наночастиц сопровождается мицеллообразованием. Это «выключает» часть полимерных цепей из работы, понижает стерическое отталкивание частиц и препятствует их стабилизации. Таким образом, важной задачей является предотвращение образования мицелл в растворе коллоидных частиц. Одно из решений – использование сополимеров с разветвленной топологией, таких как гребне- и звездообразные [1]. Своеобразным подклассом таких полимеров являются так называемые «пальмообразные» сополимеры – звездообразные макромолекулы, у которых один луч является гидрофобным и более длинным по сравнению с остальными гидрофильными лучами. Однако, на сегодняшний день исследования, посвященные самоорганизации таких разветвленных сополимеров в селективном растворителе, практически отсутствуют.

Методом диссипативной динамики частиц была изучена агрегационная способность пальмообразных сополимеров в растворе. Было изучено влияние числа гидрофильных ветвей, длины гидрофобного блока и качества растворителя. В результате было установлено, что агрегационное число уменьшается по мере увеличения числа ветвей блок-сополимера с сохранением общей молекулярной массы полимера. Кроме того, были найдены условия, при котором в растворе наблюдались несферические агрегаты.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-53-12036. Моделирование проводилось на суперкомпьютере Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского Государственного Университета.

Ссылки

[1] X. Fan, Z. Li, X. J. Loh Recent development of unimolecular micelles as functional materials and applications // Polym. Chem. 2016. Vol. 7, P. 5898–5919.

УДК 541.64: 532.72

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Ростовцева В.А.¹, Пулялина А.Ю.¹, Полоцкая Г.А.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Санкт-Петербург, Университетская наб. 7-9

² Институт Высокомолекулярных Соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. ВО 31
E-mail: v.rostovtseva@spbu.ru

На сегодняшний день мембранные технологии разделения жидких и газовых смесей являются комплексным решением производственных задач для повышения экологичности процессов, а также экономии операционных и энергозатрат. Первапорация (или испарение через мембрану) представляет собой альтернативу традиционной дистилляции, особенно для разделения азеотропных смесей, смеси близкикопнящих веществ и термически неустойчивых соединений. Особый механизм первапорации, заключающийся в селективной сорбции на поверхности мембраны и селективной диффузии через мембрану, позволяет проводить очистку жидких смесей даже при комнатной температуре без внедрения дополнительных компонентов, что делает процесс ресурсосберегающим и не приводит к выбросу загрязняющих веществ. Эффективность разделения напрямую зависит от выбора мембранного материала, так как процесс осуществляется за счет преобладающей проницаемости одного из компонентов смеси. Поэтому одной из приоритетных задач в этой области остается разработка и исследование материалов с высокими эксплуатационными и транспортными характеристиками.

Полимерные мембраны являются наиболее востребованными в данной области благодаря возможности контролирования разделительных свойств путем химической и физической модификации, а также внедрения наполнителей. Разработка новых полимерных композитов значительно расширяет области применения первапорации в качестве мембранного метода за счет благоприятной комбинации матрицы и наполнителя. Целью данного исследования было получение и исследование новых материалов на основе коммерчески доступных полимеров с внедрением наполнителей различной природы – неорганических модификаторов и звездообразных макромолекул. Особое внимание было уделено анализу зависимости физико-химических свойств и структурных особенностей полимерных композитов от типа модификатора и полимерной матрицы. Транспортные свойства были апробированы для решения технологических задач по очистке и концентрированию органических растворителей методом вакуумной первапорации.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-79-10116.

УДК 544.777, 544.4

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОГЛОБУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ОБЪЕДИНЯЮЩИЕ ДОСТОИНСТВА ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

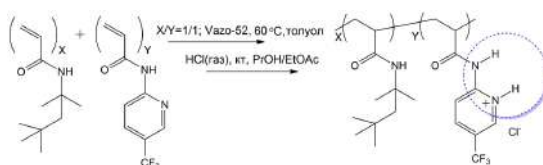
Румянцев М.С., Румянцев С.С., Калагаев И.Ю.

Нижегородский государственный технический университет

им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, ул. Минина, 24

E-mail: rumih@mail2k.ru

Цель работы – объединить в одной каталитической системе высокую скорость проведения реакций и возможность быстрого удаления катализатора из раствора после завершения синтеза. Для этого было предложено использовать способность полимерных систем совершать обратимые фазовые переходы при изменении температуры растворов. Обладая более высокой гидролитической стойкостью по сравнению с акриловыми эфирами, функциональные акриламиды были выбраны в качестве основы для получения полимерных катализаторов. Статистические сополимеры были синтезированы с применением метода традиционной радикальной полимеризации в толуоле (схема) [1].



Анализ гидродинамических свойств полимеров в спиртовых растворах показал, что размер изолированных клубков варьируется в диапазоне 2-3 нм, при этом каталитические наноглобулы остаются термодинамически стабильными (сохранение размера клубка) в широком интервале температур вплоть до температуры фазового перехода. Наличие высшей критической температуры смешения (ВКТС) в спиртовых растворах, а также других органических растворителях дополняет высокая скорость седиментации функциональных полиакриламидов при температурах ниже ВКТС. Эффективность полученных катализаторов была изучена на примере реакций спиртов – тетрагидропиранилирования и ацеталирования. Показано, что близкие к количественным выходы тетрагидропираниловых эфиров достигаются за 80-120 минут при 60 °С и мольной доли катализатора не превышающей 0.2 %. Установлено также, что при использовании предложенных полимерных катализаторов удастся получить более однородный поливинилбутираль, характеризующийся унимодальным и более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с образцами, полученными традиционным методом. Высокая каталитическая активность в гомогенном режиме и возможность удаления в виде осадка за счет охлаждения после завершения процесса позволяет объединить в предложенном полимерном катализаторе достоинства гомогенного и гетерогенного катализа.

Благодарности

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

Ссылки

[1] M. Rumyantsev, S. Rumyantsev // Polymer. – 2018. Vol. 136. – P. 101-108.

УДК 541.64:542.8

ПОЛИТИТАНОКСИД-СОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ОСНОВА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С РЕВЕРСИЕЙ СМАЧИВАЕМОСТИ

Рябкова О.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: riabkova_oa@mail.ru

Самоочищающиеся материалы на основе светочувствительных компонентов благодаря своей структуре и возможности преобразования энергии за счёт солнечного света эффективны как грязеотталкивающие, антибактериальные, фунгицидные и антиобледенительные поверхности. Одними из таких материалов являются композиты на основе TiO_2 анатазной формы в различных матрицах вследствие изменения смачиваемости поверхности при фотохромном переходе $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ [1]. Наибольшая эффективность данного перехода наблюдается в органо-неорганических сополимерах, содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО) [2]. С точки зрения создания новых полимерных самоочищающихся покрытий с переключаемым режимом смачивания поверхности важными аспектами являются быстрая скорость переключения режимов (смачивание-несмачивание), широкий интервал изменения контактного угла смачивания водой и адгезия таких материалов к различным поверхностям.

Целью работы явился синтез оптически прозрачных органо-неорганических терполимеров, содержащих ПТО, гидрофобизация их поверхности, исследование их способности смачиваться водой при УФ-воздействии и после его окончания, теплофизических свойств и адгезионной прочности. Получен ряд органо-неорганических терполимеров с оптической прозрачностью более 90%, содержащих наноструктурированные привитые цепи ПТО, звенья 2-гидроксиэтилметакрилата и третьего винилового мономера. УФ-облучение образцов приводит к переходу $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ с разрывом связи $\equiv \text{Ti}-\text{O}$ и, как следствие, обратимому изменению характера поверхности образцов – с гидрофобного на гидрофильный, угол смачивания водой снижается с 80° до 5° . Дополнительная модификация поверхности образцов F-содержащими латексами увеличивает их гидрофобность ($\theta = 97^\circ$). Установлено влияние звеньев третьего мономера на температуру стеклования и температуру деструкции материалов. Выявлено формирование адгезионно-прочных покрытий на основе терполимеров к поликарбонату, автомобильной эмали и стеклу.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00843.

Ссылки

- [1] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. Bahnemann // Chem. Rev. - 2014. Vol. 114. - P. 9919 – 9986.
- [2] Рябкова О.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. // Перспективные материалы. - 2018. Т. 8. С. 52-61.

УДК 541.64:542.8:544.478-03

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИТИТАНОКСИД, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ

Саломатина Е.В.¹, Шарова А.Ю.¹, Игнатенко А.П.¹, Смирнова Л.А.¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5

E-mail: salomatina_ev@mail.ru

Фотокаталитические наноконпозиционные материалы имеют большой потенциал применения в технологиях очистки окружающей среды, превращения органических соединений в мягких условиях, выработке топлива, при создании самоочищающихся и антибактериальных покрытий. Среди фотокатализаторов самым распространенным является полупроводниковый TiO_2 анатазной аллотропной модификации благодаря его фотоэлектрохромным свойствам вследствие одноэлектронного перехода $\text{Ti}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$, превосходной окислительно-восстановительной способности, стабильности, нетоксичности и низкой стоимости. Несмотря на это, практическое применение порошкообразного диоксида титана имеет существенные недостатки, а именно: широкая запрещенная зона TiO_2 в 3,2 эВ и низкий квантовый выход реакции $\text{Ti}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ (< 20 %). Таким образом, материал эффективно работает только при действии УФ-света. Устранение этих ограничений представляется возможными при создании органо-неорганических полимерных материалов, содержащих цепи наноструктурированного полититаноксида (ПТО). В этом случае открываются возможности для увеличения квантового выхода фотоэлектронной реакции, расширения диапазона активности материала в видимую область спектра, что может быть достигнуто благодаря снижению размеров частиц ПТО, легированию их наночастицами благородных металлов и других полупроводниковых оксидов, в частности ZrO_2 . Целью работы является синтез органо-неорганических материалов, содержащих наноструктурированный ПТО в органической полимерной матрице виниловых (со)полимеров, легирование его наночастицами (НЧ) золота, серебра или оксида циркония; исследование структуры, оптических и фотокаталитических свойств материалов. Были получены оптически прозрачные ($T \sim 90\%$) органо-неорганические сополимеры, содержащие цепи ПТО, самоорганизующиеся в кластеры с размером ~ 6 нм по типу анатаза. Проведено легирование кластеров ПТО *in situ* НЧ Au, Ag и ZrO_2 с размером менее 20 нм. Все синтезированные материалы проявляют выраженную способность к одноэлектронному переходу $\text{Ti}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$, протекающему с обратимым разрывом связи $\text{Ti} - \text{O}$ и формированием окислительных радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$. Установлена высокая фотокаталитическая активность наноконпозитивов в реакциях разложения азо-красителей, фенолов в водной среде, превращении хинонов, полимеризации метилметакрилата при действии как УФ, так и видимого излучения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 19-03-00843).

УДК 54.057

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ПОЛИМОЛОЧНАЯ КИСЛОТА КАК БИОПОЛИМЕР С УМЕНЬШЕННЫМ СРОКОМ ДЕСТРУКЦИИ И РЕЗОРБЦИИ

Свищёва Н.Б.^{1,2}, Успенский С.А.^{1,2}, Куркин Т.С.¹, Касатов Д.А.³

¹ *Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Профсоюзная ул., 70*

² *Московский физико-технический институт,
Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9*

³ *Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 11
E-mail: svishyova.nata@yandex.ru*

Значительное место в ряду биополимеров занимают полимеры на основе молочной кислоты, в том числе - полимолочная кислота (ПМК) – биоразлагаемый термопласт, подходящий как для изготовления пленок и 3D-печати, так и в качестве полимера-носителя лекарственных средств. Однако, в окружающей среде материалы на основе высокомолекулярной полукристаллической ПМК разрушаются более 100 лет [1]. Для ускорения деградации ПМК изготавливают компост: полимер измельчают, поливают и перемешивают при 60°C. В этих условиях ПМК действительно проявляет высокую скорость биодegradации: за месяц разлагаются бутылки с молекулярной массой около 200 кДа [2]. В живом организме пластинки из полукристаллической L-полимолочной кислоты также разрушаются длительное время [3]. Большая часть исследований в этой области посвящены увеличению стабильности ПМК в воде, но если речь идет о применении ПМК в качестве материала для одноразового изделия или биорезорбируемого предмета – акцент смещается в сторону ускорителей гидролиза. Гидролиз ПМК можно ускорить, способствуя расщеплению сложноэфирных связей введением подходящей добавки, содержащей основные или кислотные группы. Такой добавкой выбрана борная кислота – она обладает большой совместимостью и не изменяет свойства полилактида в худшую сторону, в том числе в малых количествах не вредит живому организму – человека или растения – в зависимости от применения. При поликонденсации (по методу [4]) борная кислота может образовывать с молочной хорошо гидролизующиеся связи. В данной работе их наличие подтверждается методами рентгеноструктурного и элементного анализов.

Благодарность

Рентгеноструктурный анализ проведен в ЦКП „Центр исследования полимеров“ ИСПМ РАН

Ссылки

- [1] Kolstad J.J [et al.] Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions // Pol. Degrad. and Stab. - 2012. – V. 97. - Is. 7. - P. 1131-1141.
- [2] Kale G [et al.]. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions // Polymer Testing. - 2007. – V. 26. – Is. 8. – P. 1049-1061.
- [3] Suuronen Riitta [et al.] A 5-year in vitro and in vivo study of the biodegradation of polylactide plates / J. of Oral and Maxil. Surg. - 1998. – V. 56. – I. 5. – P. 604-614.
- [4] Хаптаханова П.А. [и др.] Оптимизирование условий получения олигомолочной кислоты методом поликонденсации в расплаве // Успехи х. и хим. т. - 2018. - Т. 32. - № 6. - С. 166-168.

УДК 544.777

ПОЛИМЕРНЫЕ ПАВ ДЛЯ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Фетин П.А.¹, Кадников М.В.¹, Зорин И.М., Лезов А.А.¹, Паширова Т.Н.², Билибин А.Ю.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, 199034 Университетская наб., д. 7–9

² Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова,

г. Казань, 420088, ул. Академика Арбузова, дом 8

E-mail: p.fetin@spbu.ru

Проведение органических реакций в присутствии мицелл ПАВ, когда возможны эффекты солюбилизации субстрата и локального концентрирования, является одним из решений глобальных экологических проблем, стоящих перед человечеством в 21 веке. Солюбилизация в мицеллы ПАВ малорастворимых в воде веществ и химические реакции между ними в водном растворе полностью удовлетворяет требованиям концепции *green chemistry*. Использование катионных мицелл низкомолекулярных ПАВ обычно приводит к заметному возрастанию скорости реакции щелочного гидролиза сложных эфиров [1]. В этой работе катионные полимерные поверхностно-активные вещества на основе поли(11-акрилоилоксиундецил-триметиламмония) ПАУТА⁺ с различными противоионами (X⁻) были исследованы для целей мицеллярного катализа щелочного гидролиза пара-нитрофенилбутирата. Показано, что в присутствии полимерного ПАВ максимальный ускоряющий эффект $(k_m/k_0)_{\max}$ для ПАУТА-Br больше в 13 раз по сравнению с его поверхностно-активным мономером. Это связано с большей константой солюбилизации субстрата (K_s) и большей степенью связывания нуклеофила (K_{Nu}) с полимерной цепью, в сравнении с мицеллами поверхностно-активного мономера. Критические концентрации агрегатообразования и мицелообразования, рассчитанные из кинетических данных по гидролизу пара-нитрофенилбутирата сопоставимы с величинами определенными классическими методами для исследуемых веществ.

Благодарность

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: Нанотехнологии, Рентгенодифракционные методы исследования, Криогенный отдел, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования.

Фетин П.А. и Кадников М.В. выражают благодарность РНФ проект № № 19-73-00059

Ссылки

[1] - Березин И. В. Физико-химические основы мицеллярного катализа / И. В. Березин, К. Мартинек и А. К. Яцмирский // Успехи химии. – 1973. Т. 17. – 10. – С. 1729 – 1753.

УДК 54.057

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ БОРА НА СВОЙСТВА ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ИХ ДОБАВЛЕНИИ НА ЭТАПЕ СИНТЕЗА

Хаптаханова П.А.^{1,2}, Успенский С.А.^{1,2}, Куркин Т.С.¹

¹ *Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Профсоюзная ул., 70*

² *Московский физико-технический институт,
Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
E-mail: khaptakhanova@ispm.ru*

Среди известных биосовместимых полимеров все большую распространенность приобретают соединения на основе полимолочной кислоты. Их применение обусловлено рядом особенностей, таких как: биологическая инертность, биосовместимость полимера, способность прогнозируемо деградировать в тканях живых организмов. В настоящее время уже разработаны, промышленно производятся и применяются различные системы доставки фармпрепаратов на основе полимолочной кислоты. В работе рассматривается применение полимолочной кислоты в роли потенциального носителя наночастиц бора – мишенного агента для бор нейтрон захватной терапии [1-2]. Применение полимолочной кислоты повышает сродство наночастиц к селективным доставщикам в раковые клетки, а также сохраняет биосовместимые свойства частиц бора.

Проведены исследования по влиянию наполнителя – наночастиц бора с различным гранулометрическим распределением на теплофизические свойства и на надмолекулярную структуру полимолочной кислоты, полученной методом безкаталитической дополиконденсации в твердом теле, при добавлении наночастиц в исходный мономер на начальных этапах синтеза [3]. Концентрация частиц составила 0,1 масс.% от исходного количества мономера. Конечные свойства нанокомпозита исследовали методами ДСК-ТГА, ГПХ, рентгеноструктурного анализа.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-72-30005).

Ссылки

- [1] Успенский С.А, Хаптаханова П.А, Заборонок А.А., Куркин Т.С. и др. // Способ получения композиции для бор-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей (варианты), RU, №2019117707
- [2] P. A. Khaptakhanova, S. A. Uspenskii, T. S. Kurkin // Multifunctional boron nanoparticles: an ecological method of production, properties. J.: XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2019. P. 162-164.
- [3] Хаптаханова П.А. [и др.] Оптимизирование условий получения олигомолочной кислоты методом поликонденсации в расплаве // Успехи х. и хим. т. - 2018. - Т. 32. - № 6. - С. 166-168.

УДК

СИНТЕЗ НОВЫХ РЕГИОРЕГУЛЯРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НОРБОРНЕНА И 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛООКТЕНОВ

Чупахина Е.С.^{1,2}, Роечко А.В.², Денисова Ю.И.², Грингольц М.Л.², Шандрюк Г.А.²,
Кудрявцев Я.В.²

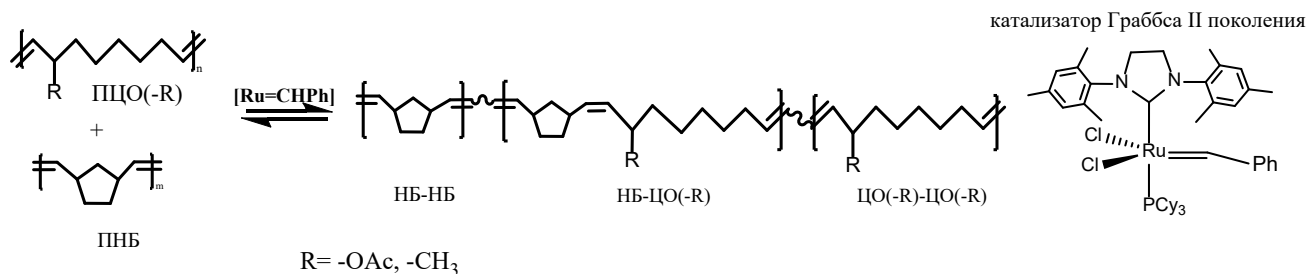
¹ Московский технологический университет, Москва

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: shyps97@gmail.com

Реакция межцепного обмена по схеме кросс-метатезиса позволяет легко получать статистические мультиблок-сополимеры (СМБС). Данный метод удобен в тех случаях, когда синтез непосредственно из мономеров может быть затруднен. В серии наших работ был разработан новый подход в синтезе СМБС норборнена и замещенных циклооктенов с помощью коммерчески доступных катализаторов Граббса I и II поколения [1].

Ранее полученные полимеры и сополимеры имели преимущественное содержание транс-двойных связей, при этом не наблюдалось региорегулярности. В настоящей работе продемонстрирована возможность синтеза региорегулярных СМБС. Для этой цели циклораскрывающей полимеризацией по схеме метатезиса были синтезированы гомополимеры полинорборнен (ПНБ) и 3-замещенные полициклооктены (ПЦО-R). Наличие заместителя в аллильном положении в ПЦО-R обеспечивает присоединение мономерных звеньев по типу голова-хвост.



Межцепной обмен между ПНБ и ПЦО-R проводили в присутствии катализатора Граббса II поколения. Новые СМБС выделены и охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ и ДСК. Показано влияние условий реакции на строение, региорегулярность и свойства новых СМБС.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Ссылки

[1] Olefin metathesis in multiblock copolymer synthesis / M. L. Gringolts, Y. I. Denisova, E. S. Finkelshtein, Y. V. Kudryavtsev // Beilstein Journal of Organic Chemistry. — 2019. — Vol. 15. — P. 218–235.

УДК 541. 64 : 547.56

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

Чурилина Е.В.,¹ Шаталов Г.В.²

¹ ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет инженерных технологий,
г. Воронеж, пр-т Революции, 19

² ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
г. Воронеж, Университетская пл., 1
E-mail: churilina1978@mail.ru

Поиск эффективных способов очистки природных и сточных вод остается актуальной задачей современности. Железо и марганец – самые распространенные загрязнители водных источников. Нормативы показателей качества воды объектов коммунально-бытового водопользования по содержанию марганца и железа составляют не более 0,1 мг/дм³ и 0,3 мг/дм³ соответственно [1]. Согласно результатам мониторинга качества воды на территории Воронежской области и г. Воронежа содержание данных приоритетных загрязнителей превышает ПДК. Природные и синтетические сорбенты широко используются для очистки вод от катионов различных металлов, в том числе железа и марганца [2]. Гомо- и сополимеры на основе N-винилкапролактама (ВК) характеризуются повышенной комплексообразующей способностью [3], что позволяет применить их для очистки водопроводной воды от ионов железа и марганца.

В качестве сорбентов использованы поли-N-винилкапролактама (ПВК) и сополимер ВК с N-винил-1,2,3-триазолом, полученные в условиях термоинициирования радикальной полимеризацией в растворах изопропанола и ДМФА соответственно. Эффективность сорбции оценивали путем сравнения значения исходной концентрации определяемых ионов в растворе с остаточной концентрацией после контакта раствора с сорбентом. Контроль содержания ионов марганца и железа в исходных и равновесных растворах осуществляли фотометрическим методом согласно методикам [4].

Установлено, что степень извлечения из вод ионов марганца и железа полимерами на основе ВК достигает более 90 %. Рассчитанная предельная сорбционная емкость ПВК по отношению к ионам Mn^{2+} составляет 0,364 мг/г.

Ссылки

- [1] Фоменко, А.И. Исследование сорбционных свойств болотных руд для извлечения ионов марганца и железа из подземных вод / А.И. Фоменко, Л.И. Соколов // ЖПХ. – 2019. – Т.92, Вып. 2. – С. 257-263.
- [2] Калюкова, Е.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами / Е.Н. Калюкова, В.Т. Письменко, Н.Н. Иванская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т.10, Вып. 2. – С. 194-200.
- [3] Чурилина, Е.В. Полимеры на основе N-винилкапролактама / Е.В. Чурилина, Г.В. Шаталов – Воронеж: Изд-во ВГТА, – 2011. – 171 с.
- [4] Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод – М.: Химия, 1971. – 376 с.

УДК 541.64

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГИДРОГЕЛИ ЖЕСТКОЦЕПНОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Шибаетов А.В.,¹ Митюк Д.Ю.,¹ Муравлев Д.А.,¹ Гумилева Л.В.,² Кабаева Н.М.,²
Буяновская А.Г.,² Филиппова О.Е.¹

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет,
Москва 119991, Ленинские горы, д.1, стр.2, Россия

² Институт элементоорганических соединений РАН,
Москва 119991, ул. Вавилова, д.28, Россия

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

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) способны образовывать длинные полимероподобные червеобразные мицеллы. Такие мицеллы, переплетаясь, образуют сетку топологических зацеплений, что придает растворам вязкоупругость и гелеобразное поведение. Гели ПАВ обладают функциональными свойствами, в частности, они сильно восприимчивы к углеводородам, которые сольбилизируются в ядрах мицелл и приводят к перестроению их структуры, что является основой для применения гелей ПАВ в нефтедобыче в технологии гидроразрыва пласта. Механическая прочность растворов червеобразных мицелл ПАВ может быть значительно увеличена путем добавления полимера. Целью настоящей работы является изучение гидрогелей катионного ПАВ эруцил-бисгидроксиэтиламмоний хлорида (ЭГАХ) и жесткоцепного анионного полиэлектролита ксантана.

Исследовано фазовое поведение смесей ПАВ и полимера и обнаружено, что в отсутствие соли в системе наблюдается фазовое разделение, обусловленное выпадением в осадок комплекса полимер-ПАВ [1]. Методом элементного анализа показано, что состав комплекса эквивалентный: одной анионной группе полимера соответствует примерно одна молекула катионного ПАВ. При добавлении соли, подавляющей комплексообразование между ПАВ и полимером, растворы становятся однофазными и гомогенными и приобретают вязкоупругие свойства. Согласно данным малоуглового рассеяния нейтронов, это обусловлено наличием в растворе цилиндрических мицелл ПАВ, которые не разрушаются в присутствии полимера. Смешение цилиндрических мицелл ПАВ и полимера позволяет добиться синергетического повышения модуля упругости системы, что объясняется образованием зацеплений между полимерными цепями и мицеллами.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00879 а).

Ссылки

[1] Шибаетов А.В., Митюк Д.Ю., Муравлев Д.А., Филиппова О.Е. Вязкоупругие растворы червеобразных мицелл катионного поверхностно-активного вещества и жесткоцепного анионного полиэлектролита // Высокомолекулярное соединение, сер. А. – 2019. Т.61. - С.515.

УДК 547.1'1,54.057

СИНТЕЗ МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАНОВ В УСЛОВИЯХ АКТИВНОЙ СРЕДЫ

Шиховцева И.С.¹, Калинина А.А.²

¹ *Российский технологический университет (кампус МИТХТ), Москва, Вернадского 86;*

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул.

Профсоюзная 70;

E-mail: vershininais@mail.ru

В настоящее время силоксановые смолы находят широкое применение в качестве покрытий различного назначения, например, антикоррозионных, антиобрастающих, антиобледенительных, изоляционных покрытий [1]. Особый интерес, с этой точки зрения, представляет использование силоксановых смол в качестве антиабразивных покрытий для оргстекла и поликарбоната, которые характеризуются низкой стойкостью к царапинам.

Целью данной работы является синтез новых гибридных силоксан-метакриловых олигомеров, различающихся по своей структуре и молекулярно-массовым характеристикам поликонденсацией γ -метакрилоксипропил-триметоксисилана и метилтриэтоксисилана в активной среде (Рис. 1).

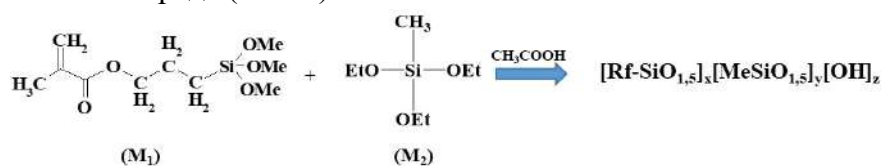


Рисунок 1. Схема синтеза силоксан-метакриловых олигомеров.

В докладе будут представлены результаты по исследованию влияния условий проведения реакции (соотношение исходных реагентов, количества уксусной кислоты, трифторуксусной кислот, хлористого ацетила) на состав и строение образующихся метакрилатсодержащих силоксанов, которые охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа: ¹H ЯМР-спектроскопией, ИК-спектроскопией и гель-проникающей хроматографией.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№18-03-00867)

Ссылки

[1] Краев И. Д. и др. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений //Труды ВИАМ. – 2017. – №. 12 (60).

УДК 541.64:547. 458.81

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ДЛЯ АБСОРБЦИИ НЕФТИ

Иорданский А.Л., Роговина С.З., Жорина Л.А., Яхина А. Р.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail: s.rogovina@mail.ru*

Очистка водной среды при аварийных разливах нефти представляет собой актуальную задачу, требующую создания новых эффективных абсорбентов. В этой связи большой интерес представляют композиции синтезируемых из природного сырья полиэфиров – полилактида (ПЛА) и полигидроксибутирата (ПГБ), способных к утилизации после окончания срока эксплуатации.

Перспективность получения таких композиций обусловлена тем, что добавление ПГБ к ПЛА придает им биоразлагаемость, а присутствие ПЛА позволяет снизить стоимость изделий на их основе по сравнению с материалами из ПГБ. Композиции ПЛА-ПГБ могут быть получены различными способами, определяющими структуру, свойства и, следовательно, возможные области применения создаваемых материалов. На сегодняшний день наиболее перспективными способами их создания представляются такие инновационные методы как твердофазное смешение полимеров и электроформование.

В данной работе для получения нетканых волокнистых материалов для абсорбции нефти были использованы предварительно смешанные под действием сдвиговых деформаций композиции ПЛА-ПГБ. Из их растворов в хлороформе электроформованием были получены ультратонкие волокна и маты, и была определена сорбционная способность полученных нетканых материалов по отношению к сорбции нефти из водной среды. Установлено, что предварительное твердофазное смешение компонентов позволяет увеличить сорбционную способность образующихся материалов. Показано, что методом электроформования о полученные нетканые волокнистые материалы на основе ультратонких волокон ПЛА, ПГБ и их композиций различного состава характеризуются высокой абсорбционной способностью по отношению к нефти и умеренным поглощением воды, что позволяет рассматривать их как перспективные абсорбенты нефтепродуктов при экологических катастрофах и загрязнении водных ресурсов, причем преимуществом разработанных систем является присущая им биоразлагаемость, позволяющая утилизировать их после окончания эксплуатации.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-05017.

УДК 541.64: 547.1'128:544.576

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КАК ЭКОЛОГИЧНЫЙ ПОДХОД К ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АЛКОКСИСИЛАНОВ

Яхонтов Н.Г.², Талалаева Е.В.¹, Горбацевич О.Б.¹, Демченко Н.В.¹, Калинина А.А.¹, Казакова В.В.¹, Музафаров А.М.¹

¹ *Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.*

² *МИРЭА- Российский Технологический Университет, Институт Тонких Химических Технологий им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, пр-т Вернадского, 86.*

E-mail: yakhontov.n@gmail.com

Одной из основных задач современной химии полимеров является развитие новых и совершенствование имеющихся методов их получения с целью создания технологий производства, удовлетворяющих принципам «Зелёной химии» [1]. Примером является переход к «бесхлорной» химии при получении полиорганосилоксанов [2], в частности использование алкоксисиланов вместо хлорсиланов, но традиционные методы на их основе требуют использования неэкологичных катализаторов и больших количеств органических растворителей, что не соответствует принципам «зелёной химии».

Представленная работа является дальнейшим развитием разрабатываемого в коллективе направления «зелёных» методов синтеза полиорганосилоксанов [3,4] и описывает влияние ультразвукового излучения на процессы некаталитического гидролиза алкоксисиланов в отсутствие растворителей и гомо- и гетерофункциональной конденсации продуктов гидролиза.

В докладе на примере алкоксисиланов $R_nSi(OR^1)_4-n$ (где $R=Me, Ph, Dec$; $R^1= Me, Et$) будут представлены результаты влияния природы и размера органических заместителей и условий проведения процесса (мощность, температура, время реакции, соотношение реагентов) на кинетические особенности гидролитической поликонденсации под действием УЗИ и состав и строение образующихся продуктов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (Проект № 19-03-00516).

Ссылки

- [1] Anastas P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C Warner - New York: Oxford University Press, 1998
- [2] Музафаров А.М. Бесхлорная химия силиконов – новая реальность /А.М. Музафаров, Д.И. Шрагин, Н.Г. Василенко– М.: Перо, 2016. – 232 с.
- [3] Калинина А. А. и др. Некаталитическая гидролитическая поликонденсация диорганодиалкоксисиланов при повышенном давлении //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – №. 2. – С. 355-361.
- [4] Калинина А. А. и др. Синтез диметилсилоксанов в условиях активной среды //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – №. 4. – С. 1013-1019.

Заочное участие

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СЕГМЕНТАЛЬНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ХИТОЗАНА

Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б., Мирошникова А.Д.*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН**119071, Москва, Ленинский проспект, 31**e-mail : Lomovskoy@phyche.ac.ru*

Для выявления воздействия микроволнового излучения на молекулярную структуру хитозана (Sigma – Aldrich со степенью деацетилирования 85%) использовались пленки толщиной 0.4 мм, приготовленные из растворов в уксусной кислоте. Пленки подвергались СВЧ воздействию в микроволновой печи мощностью 600 Вт в течение 20 минут.

Был применен метод релаксационной спектроскопии, позволяющий установить непосредственную связь между особенностями строения, характером теплового движения макромолекул, их сегментов и структурно-механическими свойствами [1].

На рисунке представлены спектры внутреннего трения исследуемых образцов, полученные указанным методом.

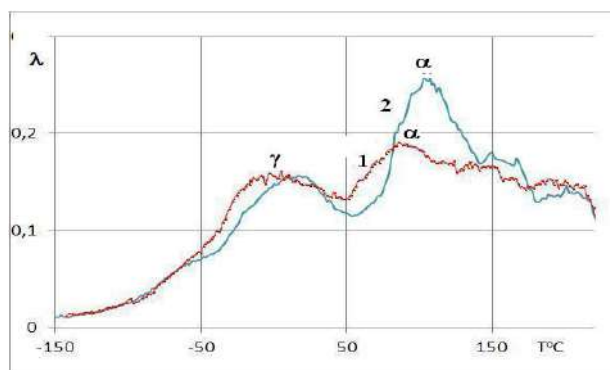


Рис. Спектры внутреннего трения образцов хитозана – облученного (1) и контрольного (2)

λ – логарифмический декремент затухания колебаний в ответ на внешнее деформирующее воздействие.

При рассмотрении таких спектров для образцов, подвергнутых воздействию СВЧ волн и контрольных, обнаружено смещение α - пика диссипативных потерь, ответственного за сегментальную подвижность цепей макромолекул, в сторону низких температур от 107°C до 86°C. (Кривая 2 на рис). Кроме того заметно снижается интенсивность диссипативного процесса $\lambda_{\max}$. Все это дает основание предположить эффект деструкции химической связи. Второй пик потерь, обнаруживающийся при более низких температурах и связанный с присутствием протонированных групп NH_3^+ , также смещается в область более низких температур от 18°C до -3°C. Природу этого явления предстоит еще детально изучить.

Ссылки

[1] В. А. Ломовской Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, строения и структуры // Научное Приборостроение. — 2019. —Т. 29, № .С. 33–46

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания

УДК 620.3

МНОГОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН КАК ПОЛИМЕР

Возняковский А.А.¹, Возняковский А.П.²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 28

² ФГУП “НИИСК”, Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

E-mail: alexey_inform@mail.ru

С момента открытия графена в 2004 году помимо самого графена, появилось целое семейство графеновых материалов в т.ч. graphene nanosheets (GNS) и graphene nanoplatelets (GNP). GNS и GNP представляют из себя структуры с различным количеством слоев графена в пачке. Несмотря на то, что удельная поверхность графена по теоретическим расчетам составляет более 2500 м²/г, на практике исследователями наблюдается серьезный разброс значений удельной поверхности от 100 до 800 м²/г.

Для объяснения этого факта мы предлагаем рассматривать графеновые структуры с точки зрения полимерной химии. В этом случае, собственно, графен - двумерная аллотропная модификация углерода толщиной в один атом – предлагается рассматривать как макромолекулу, GNS и GNP как надмолекулярные структуры, а ансамбль всех частиц представляет собой уникальный полимер гексагона атомов углерода. Данная модель была апробирована на различных образцах GNS (не более 10 слоев в стеке) микронных линейных размеров, синтезированных карбонизацией биополимеров в условиях процесса твердопламенного горения [1]. Было установлено, что при сравнимых линейных размерах (до 10 мкм) частиц различных марок графена с уменьшением количества слоев графена в стеке удельная поверхность образца уменьшается (см. рисунок 1), хотя с уменьшением количества слоев (приближению к, собственно, графену) удельная поверхность должна увеличиваться.

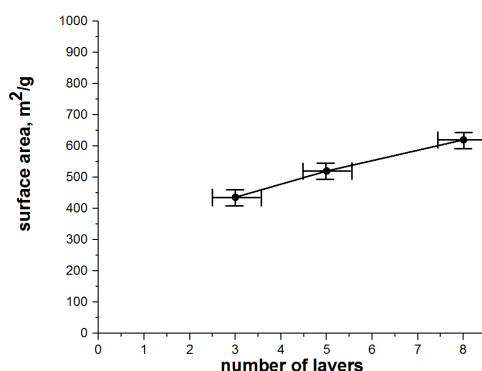


Рисунок 1. Зависимость удельной поверхности графена от количества слоев в пачке

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-24129 мк

Ссылки

[1] Vozniakovskii A. et al. Carbon nanomaterials based on plant biopolymers as radionuclides sorbent // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. – 2019. – С. 1-4.

УДК 621.798:678.07-026.85

ОКСО-БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛАСТИКИ – НОВЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Воробьева Е.В.¹, Попов А.А.²

¹ УО «Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины»,
Беларусь, г. Гомель, ул. Советская, 104

² ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: evorobyova@gsu.by; anatoly.popov@mail.ru

Мир упаковки переживает новую стадию своего развития. Не так давно приоритетным являлось широкое внедрение одноразовой упаковки, этому способствовали возможность использования высокоскоростного экструзионного оборудования, доступность и дешевизна термопластов и, в частности, полиолефинов. Требования заказчиков к упаковке обычно ограничивались хорошим внешним видом и определенной механической прочностью изделия. Однако в настоящее время все чаще главное требование к упаковке заключается в возможности её безопасной утилизации, то есть в возможности ее биodeградации или оксо-биodeградации.

У производителей имеющих налаженный выпуск упаковки из традиционных пластиков (ПЭ, ПП) большой популярностью пользуются комплексные *оксо-добавки*, введение которых должно обеспечить получение *оксо-биоразлагаемой упаковки*. Состав многих оксо-добавок запатентован [US 5854304 A, RU 2352597 C1, US 20060280923 A1], и патент в настоящее время поддерживается производителем, но в общем можно сказать, что добавки включают термостабилизаторы, антиоксиданты, катализаторы окислительных процессов (в основном соединения переходных металлов), наполнители неорганической природы.

Социологические исследования показывают, что потребители готовы платить и даже переплачивать за упаковку, которая содействует экологической безопасности окружающей среды [1]. Экологическая воспитанность и ответственность покупателя подталкивает производителей и маркетологов к завышенной оценке (оксо-) биоразлагаемости полимерного упаковочного материала. Необходимы общие критерии определения оксо-биоразлагаемости упаковки и эффективности оксо-добавок, то есть необходима стандартизация. Стандарты оксо-биоразложения (Охо-Biodegradation Standards) были введены в странах ЕС (BS 8472: 2011 (Великобритания); SPCR 141:2010 (Швеция); AC TS1-808:2012 (Франция)), в США (ASTM D6954:2004) и ОАЭ (S5009:2009), а с 1 октября 2018 г. введен в действие национальный стандарт ГОСТ 34281-2017 «Оксо-биоразлагаемая упаковка. Метод оценки оксо-биodeградации полимерных пленок». Разработка и введение стандарта служит индикатором существенного развития нового рынка оксо-биоразлагаемых пластиков и упаковки.

Ссылки

[1] Гришанова, С.В. Проблемы экологизации потребления и экологическая маркировка продукции / С.В. Гришанова, М.Н. Татаринова // Вестник Алтайского государственного аграрного университета.– 2013.– №. 9 (107).– С. 147-152.

УДК 541.64+678.55+632.952

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛФЕНОЛА И ВИНИЛБЕНЗИЛОВОГО СПИРТА СО СТИРОЛОМ

Гусаров М.В.¹, Крылов А.В.¹, Дешева Е.А.², Новикова Н.Д.², Тверской В.А.¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86

² Государственный научный центр Российской Федерации, Институт медико-биологических
проблем Российской академии наук, г. Москва, Хорошевское ш., д. 76а

E-mail: gusarovmv@mail.ru

Практически все конструкционные материалы и изделия подвержены биоповреждению. В связи с этим приобретает значение разработка пленкообразующих полимеров, которые обладают биоцидными свойствами. В частности, известно, что такими свойствами обладают полимеры, содержащие фенольные группы и группы бензилового спирта.

Цель настоящей работы – синтез и изучение свойств сополимеров п-винилфенола (ВФ) и винилбензилового спирта (ВБС) со стиролом.

Ввиду ингибирующего действия фенольных групп и групп бензилового спирта на полимеризацию мономеров, содержащих эти группы, сополимеризацию со стиролом проводили мономеров, где эти группы защищены в виде соответствующих ацетатов. Сополимеризацию винилбензилацетата (смесь м- и п-изомеров) (ВБА) и п-ацетоксистирола (АС) со стиролом проводили в бензоле (инициатор ДАК) при температуре 70 °С. Состав сополимеров определен ¹Н ЯМР-спектроскопией. Константы сополимеризации стирола (M₁) с АС (M₂) равны 0,8 и 1,5, соответственно, а стирола (M₁) с ВБА (M₂) 0,9 и 1,0, соответственно.

Ацетатную защиту в этих сополимерах снимали омылением едким натром при 80 °С в растворе смеси 1,4-диоксан/вода. Степень омыления контролировали ИК-спектроскопией по появлению полосы поглощения гидроксильной группы и исчезновению полосы поглощения >C=O сложноэфирной группы.

Методом ИК-спектроскопии в омыленных сополимерах показано образование водородных связей как между гидроксильными группами, так и гидроксильными и карбонильными группами. Так для сополимеров с ВБС наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения –ОН группы от 3452 до 3355 см⁻¹ и максимума полосы >C=O группы от 1748 до 1691 см⁻¹. Вискозиметрические исследования растворов этих полимеров подтверждают вывод об образовании межмолекулярных водородных связей.

Стойкость пленочных покрытий к воздействию плесневых грибов оценивали, используя штаммы микромицетов плесневых грибов: *Penicillium expansum*, *Penicillium aurantiogriseum*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus sydowii*, *Cladosporium cladosporioides*. Показано, что увеличение концентрации звеньев ВФ и ВБС приводит к подавлению роста микроорганизмов. Так по шестибальной шкале рост грибов на пленке полистирола равен 3 баллам, на пленке сополимера, содержащего 8 моль-звено % звеньев ВБС равен 1 баллу, а на пленке сополимера, содержащего 38 моль-звено % звеньев ВБС рост грибов отсутствует (0 баллов).

УДК

СЕДИМЕНТАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИБРИДАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕКТИНА

Кашина Е.С., Губочкина Д.В., Занина И.О., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, Россия

E-mail: shabrova.93@mail.ru

В процессах флокуляции многокомпонентных дисперсных систем актуальна разработка новых продуктов на основе природных образцов в комбинации с синтетическими полимерами. Органические гибриды на основе модифицированного пектина являются подходящей альтернативой природным полимерам и позволяют увеличить функциональность в характере их воздействия на устойчивость дисперсных систем.

В режиме свободного оседания проведен сравнительный анализ концентрации и флокулирующего поведения органических гибридов на основе цитрусового пектина, его модифицированного образца и катионного сополимера акриламида на процесс седиментации суспензии бентонитовой глины (средний размер частиц $\bar{R} = 5,5 \cdot 10^{-6}$ м, $\rho = 2,63 \cdot 10^3$ кг/м³) в водной и водно-солевой (NaCl) средах. Модифицированный образец на основе цитрусового пектина был получен методом химического взаимодействия исходного пектина с катионным мономером – (1,2-эпоксипропил) триэтиламмоний хлоридом в щелочной среде [1]. В качестве синтетического полимерного флокулянта был использован статистический сополимер акриламида (АА) с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата (М $3,8 \cdot 10^{-6}$ и $\beta = 4$ мол. %). Органические гибриды были получены смешением водных растворов катионного сополимера акриламида и цитрусового пектина и его модифицированного образца при комнатных условиях без проведения полимеризации в оптимальных соотношениях 1:3; 1:1 и 3:1.

По данным седиментационного анализа в системах с участием гибридных образцов наблюдалось увеличение флокулирующей способности по сравнению с индивидуальными полимерами. Установлено различие по флокулирующим показателям органических гибридов в водной и водно-солевой средах, обусловленное влиянием ионов электролита Na^+ и Cl^- на электроповерхностные свойства частиц суспензии бентонитовой глины. Отмечены более высокие значения флокулирующих эффектов органических гибридов в водно-солевой среде. Результаты подтверждаются размерами агрегатов, сформированных гибридными образцами. Синтезированные органические гибриды с высокой флокулирующей способностью относительно ряда коммерческих полимеров, могут быть использованы для направленного регулирования седиментационной устойчивости сложных, многокомпонентных дисперсных систем.

Благодарность

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

Ссылки

[1] Проскурина В.Е., Шаброва Е.С., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. С. 1378-1384.

УДК 547.53.554+541.183.3

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В.*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, ул. Валиханова, 106**E-mail: kovriginatat@mail.ru*

В настоящее время достигнуты значительные успехи в области полимерной химии: разработаны, внедрены в производство технологии синтеза различных типов ионообменников и мембран, которые успешно используются для решения ряда важных задач. Развитие науки и техники требует дальнейшего усовершенствования и расширения областей их практического применения, так как именно ионный обмен является более прогрессивным, совершенным и высокоэффективным технологическим процессом, способствующим решению целого комплекса актуальных на сегодняшний день задач [1].

В качестве исходного сырья для получения ионообменных мембран нами были выбраны различные глицидиловые соединения: диглицидиловый эфир резорцина (ДГЭР), тетраглицидиловый эфир 4,4'-диаминодифенилметана (ТГЭДАДФМ) или аллилглицидиловый эфир (АГЭ) с полиэтиленполиамином (ПЭПА). Присутствие аллильных соединений как известно [2], позволяет максимально улучшить химические, термические и прочностные характеристики конечных продуктов.

С целью нахождения оптимальных условий процесса исследовали влияние различных факторов на некоторые электрохимические и физико-механические показатели образующихся мембран.

Установлено, что наибольшей статической обменной емкостью (СОЕ - 4,8 мг-экв/г) обладают мембраны на основе АГЭ и ПЭПА. При этом образцы обладают высокой электропроводностью (80 Ом·см), а прочность на разрыв составляет 50 кг/см².

Свойства мембран на основе ДГЭР или ТГЭДАДФМ, синтезированных в присутствии аллильных соединений, заметно отличаются. Так, мембраны на основе ДГЭР имеют более высокую СОЕ при более высоких электрохимических и физико-механических показателях (65 кг/см²).

Таким образом, нами получены ионообменные мембраны с высокой СОЕ и достаточной механической прочностью которые могут быть рекомендованы для применения в электродиализных установках.

Ссылки

- [1] Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В. Синтетические и природные иониты и сорбционные технологии. – Алматы: ИП «Бекетаева», 2018. – 440 с.
- [2] Раскильдина Г.З., Вильданова З.Р., Борисов Н.И., Казакова А.Н., Низаева Э.Р., Злотский С.С. Замещение аллильного хлора на иод в 3-хлорпропенах и превращения полученных соединений // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 2. – С.16-20.

УДК 544.169

ОКСО-БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Луканина Ю.К.¹, Попов А.А.^{1,2}

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им.Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Россия, г.Москва, ул. Косыгина, 4*

² *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Россия, г.Москва, Стремянный пер., 36*

Традиционно биodeградация рассматривается как биохимическая трансформация соединений при минерализации микроорганизмами [1]. Согласно стандарту ASTM D-5488-94d биodeградация определяется как «процесс, в результате которого материалы разлагаются на углекислый газ, метан, воду, неорганические соединения или биомассу, а основным механизмом является ферментативное действие микроорганизмов, которое может быть измерено стандартными тестами за определенный период времени». В качестве российского аналога можно привести ГОСТ Р 54530 «Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения».

Оксо-биоразлагаемые полимерные материалы (состоящие из полимерной матрицы, прооксидантной добавки и, возможно, наполнителя) представляют собой новую ветвь полимерных материалов с запрограммированными по времени эксплуатационными свойствами. Тонкий баланс содержания антиоксиданта и прооксиданта гарантирует, что после заданного срока службы начинается относительно быстрое абиотическое окисление. Как следствие, материал теряет свои механические свойства и распадается на мелкие фрагменты [2]. Эти функции обеспечивают потенциальное решение проблем «визуального загрязнения» пластиковым мусором и его макро-токсичность в окружающей среде, которые постоянно находятся в центре внимания общественности. На молекулярном уровне абиотическое окисление приводит к резкому снижению молекулярного веса, появлению полярных групп и увеличению гидрофильности. Предполагается, что окисление делает материал гораздо более уязвимым для биodeградации. Помимо этого, входящий в состав наполнитель природного происхождения может также способствовать ускорению процесса биологической деструкции подкисленного композиционного материала и увеличивает доступность полимерной матрицы для микроорганизмов.

Ссылки

[1] Wiles DM, Scott G. Polyolefins with controlled environmental degradability / Polym Degrad Stab – 2006. Vol.7, №91. – P.1581-1592.

[2] Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Хватов А.В. Биodeградация полимерных композиций с про-оксидантом // Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" Сборник материалов том II 2019 г. - М: НПП "ИСИС" - с. 560-564.

УДК 661.183.12:628.316:661.843

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ СТРОНЦИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАМИНОВ

Мельников Е.А., Ковригина Т.В., Чалов Т.К., Ергожин Е.Е.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Республика Казахстан, Алматы,
ул. Ш. Уалиханова, 106
E-mail: sebas273@mail.ru

Нами получены полифункциональные макросетчатые аниониты на основе эпоксиаминов. Сначала из анилина (А) или бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии NaOH при $t = 50^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч синтезировали глицидиловые производные аминов (эпоксиамины). Затем проводили их поликонденсацию с полиэтиленимином (ПЭИ) в растворе ДМФА при разных массовых соотношениях, $t = 60-65^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 5-6$ ч, после чего реакцию массу отверждали при $\tau = 100^{\circ}\text{C}$ в течение 16-24 ч. В результате были получены новые аниониты А–ЭХГ–ПЭИ и БА–ЭХГ–ПЭИ пространственного строения, которые могут быть использованы в гидрометаллургии, для очистки сточных вод и т.д. Основные физико-химические свойства полученных ионообменников приведены в таблице.

Таблица – Физико-химические свойства синтезированных анионитов

Аниониты на основе	СОЕ _{НСl} , мг-экв/г	V _{уд} , мл/г	Химическая устойчивость в растворах, %			Термическая устойчивость в воде, %
			5 н H ₂ SO ₄	5 н NaOH	10% H ₂ O ₂	
А–ЭХГ–ПЭИ	4,83	4,5	92,5	94,9	70,1	95,0
БА–ЭХГ–ПЭИ	8,95	5,7	97,9	98,7	72,0	94,1

Методом классической полярграфии изучена сорбция ионов стронция. Установлено, что более высокой сорбционной способностью при извлечении ионов стронция (II) обладает анионит БА–ЭХГ–ПЭИ по сравнению с ионообменником А–ЭХГ–ПЭИ, сорбционная емкость (СЕ) которых составляет 507,7 и 491,36 мг/г, соответственно. Оптимальным значением pH для извлечения данными ионитами является 1,0. В этих условиях происходит максимальное поглощение ионов стронция (II). Исследование кинетических свойств синтезированных анионитов показало, что равновесное состояние на ионите А–ЭХГ–ПЭИ достигается через 3 ч, а на ионите БА–ЭХГ–ПЭИ за 1 ч.

УДК 667.6, 666.29

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛКМ ДЛЯ ШЕЛКОТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ ПОРИСТОГО ФАЯНСА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ РАСКРАСКОЙ КИСТЬЮ

¹Папулова Г.Н., ²Квасников М.Ю.¹Московский Государственный Технологический Университет «Станкин»,
г.Москва, 127055, Вадковский пер., 3А²Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева,
г.Москва, 125047, Миусская площадь, 9
e-mail: papulova_galina@mail.ru

Среди различных методов многокрасочного декорирования пористой керамики важное место занимают: шелкотрафаретная печать(графика), декалькомания(сплошное покрытие), роспись кистью(орнаменты).Возможно совмещение методов и замена декалькомании шелкотрафаретной печатью, что улучшает дизайн керамики. Фаянс с последующим нанесением водной суспензией глазури и обжигом при 1150° С, приобретает мягкие теплые тона. Целью исследований является оптимизация состава ЛКМ[1] для нанесения на пористую керамику методом шелкотрафаретной печати с последующей раскраской кистью. Задачей исследований явилось изучение физико-химических, декоративных и технологических свойств покрытий[2] на основе различных водорастворимых полимеров определенной концентрации, как 4 - 8% водный раствор поливинилового спирта(ПВС); 4% водный желатин; карбаминоформальдегидная смола КФ-Ж(22-26%) ; раствор патоки (55%); 8% - водный раствор Na-карбоксиметилцеллюлозы; глицерин; 2% раствор ПВС в глицерине. Результаты исследований представлены в таблице.

Свойства покрытий	Состав ЛКМ					
	1	2	3	4	5	6
Время проп.и выс.мин	6	4,5	5	1	2	3
Кратность нанес.рис.	45	40	35	30	28	40
Четкость контура рисунка, а,мм	0,15	0,18	0,2	0,065	0,06	0,04
Качество глаз.после обжига	накол	хор.	хор.	накол	накол	хор.
Стираемость при мех.возд., е,мм	12,0	9,0	11,0	10,5	8,0	4,0
Смываемость в воде,мас.%	47	20	25	40	15	10
Влагопоглощение, мас.%	43	45	48	35	30	20

Выводы: составы 5 и 6 приемлемы по технологическим соображениям для шелкотрафаретной печати пористого фаянса с последующей росписью кистью.

Ссылки

- [1] Шарипов Ж.О., Мавланов Б.А. Использование полимерных композиций на основе поливинилового спирта в качестве загустителя печатных красок//Молодой ученый. – 2016. - №3. – с.355-356.
- [2] Папулова Г.Н. Изучение влияния физико-химических свойств и структуры КФ-олигомеров на свойства красочных покрытий на керамических поверхностях//ЛКМ и их применение. – 2017. - №7-8. – с.44-46.

УДК 543 : 667.212

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРАСИТЕЛЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Санникова Н.Ю., Олейникова Е.А., Животенко Т.С., Суханов П.Т.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
394036 Воронеж, пр-т Революции, 19
E-mail: cnu@inbox.ru*

Разработка методов контроля воздействия человека на окружающую среду – сложная задача экологического мониторинга. Качество воды большинства объектов не отвечает нормативным требованиям и устанавливается только по результатам полного химического и бактериологического анализа. Среди продуктов промышленного производства особое место по своему отрицательному воздействию на водную среду и живые организмы занимают синтетические вещества. Очищенные сточные воды производства красящих веществ содержат водорастворимые соединения (сульфокислоты, сульфоазо- и азокрасители, диазосоединения – сульфаниловая и нафтионовая кислоты), которые повышают показатель окисляемости вод, ухудшают органолептические свойства воды, оказывают негативное влияние на биоценоз водоемов.

В качестве экстрагентов нами применены водорастворимые полимеры – поли-N-виниламиды и полиэтиленгликоли с различной молекулярной массой. Выбор полимеров обусловлен их экологической безопасностью. Двухфазные водные системы на их основе успешно применяются для экстракционного извлечения и разделения органических и неорганических веществ различных классов.

Предлагаемый способ определения сульфоазокрасителей в сточных водах включает предварительное их извлечение растворами полимеров с последующим фотометрическим измерением концентратов. Изучено распределение красителей E102, E110, E122, E124, E129 в системе водный раствор полимера – насыщенный водный раствор сульфата аммония. Оптимизированы условия экстракции, обеспечивающие практически полное извлечение красителей из водно-солевых растворов. Интерпретировано влияние структуры и молекулярной массы полимера на полноту извлечения сульфоазокрасителей.

Высокая эффективность экстракционных систем связана с образованием комплексных соединений полимеров с красителем. Комплексообразование обусловлено гидрофобными взаимодействиями этиленовых групп ПЭГ с ароматическими группами красителя, а также с образованием водородных связей между ОН-группами полимера и красителя.

Минимально определяемые концентрации сульфоазокрасителей в анализируемых водных растворах составляют 0,1 – 0,01 мг/дм³. Относительная погрешность определения не превышает 10 %. Степень извлечения аналитов превышает 90 %, что позволяет рекомендовать водорастворимые полимеры для извлечения и концентрирования сульфоазокрасителей при анализе сточных вод.

УДК 541.66:544.015:539.6

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОТИВОИОНА НА ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ступников А.А.^{1,2}, Бакиров А.В.^{2,3}, Щербина М.А.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{2,3}

¹Московский технологический университет, институт тонких химических технологий,
Москва, Россия, 119571, Проспект Вернадского, д. 86

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Москва, Россия, 123182, пл. ак. Курчатова, д. 1

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия, 119607, ул. Профсоюзная, д. 70

E-mail: gubio@ya.ru

Известно, что секторообразные дендроны на основе бензолсульфоновой кислоты являются перспективными соединениями для создания проводящих жидко-кристаллических материалов, за счет образования колончатых упорядоченных, биконтинуальных, смектических фаз [1]. Изменяя форму молекулы за счет модификации противоиона и длины алкильных окончаний можно оказать сильное влияние на фазовое поведение таких систем [2]. В данной работе рассмотрено влияние как длины алкильных окончаний от 6 – 18 метиленовых единиц, так и размера органических противоиона ($N(CH_3)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$, $N(C_4H_9)_4^+$) на фазовое поведение секторообразных дендронов 3,4,5-трис(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты.

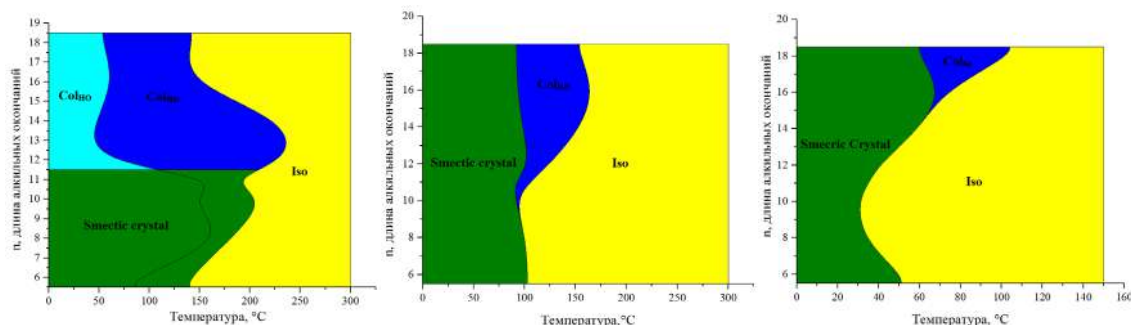


Рисунок 1. Фазовые диаграммы бензолсульфонатов с длиной алкильных окончаний от 6 – 18 метиленовых единиц и противоионами $N(CH_3)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$, $N(C_4H_9)_4^+$

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00967 А

Ссылки

- [1] Self-assembling of tapered benzenesulfonate based dendrons with bulky aromatic focal groups / Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yan L., Beginn U., Zhu X., Möller M., Chvalun S.N. // Mend. Commun. – 2015. – Vol. 25. – P. 142-144.
- [2] Giant supramolecular liquid crystal lattice / Ungar G., Liu Y., Zeng X., Percec V. & Cho W.D. // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 1208–1211.

УДК 541(64+515):547.39

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1,1,3,3,3-ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Таранкова К.А.¹, Григорьева А.О.¹, Зайцев С.Д.¹

¹ *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

E-mail: csenia7@gmail.com

Среди методов контролируемых радикальных процессов полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) имеет ряд несомненных преимуществ, связанных с эффективностью, простотой и универсальностью [1,2]. Особый интерес представляют полифтор(мет)акрилаты и их сополимеры, на основе которых могут быть получены супергидрофобные поверхности [3]. В присутствии симметричных тритиокарбонатов рост цепи может протекать по-разному относительно тритиокарбонатного фрагмента с образованием симметричных, концевых и асимметричных структур. Варьируя условия синтеза, можно направлять полимеризацию в сторону образования той или иной структуры [4].

В работе исследована полимеризация 1,1,1,3,3,3-гексафторизопротилакрилата (ГФИПА) в присутствии дибензилтрисульфидокарбоната (БТК) в качестве агента обратимой передачи цепи. Установлено, что процесс протекает в псевдоживом режиме, на что указывает узкое молекулярно-массовое распределение и линейное увеличение молекулярной массы с конверсией. Изучено влияние растворителя на кинетику процесса, а также на положение трисульфидокарбонатной группы макромолекуле полимера. Установлена структура полимеров методом MALDI-TOF MS. Реализована блок-сополимеризация ГФИПА с *трет*-бутилакрилатом и N-изопропилакриламидом. Изучены поверхностно-активные свойства полученных амфифильных блок-сополимеров.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00843).

Ссылки

- [1] Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner Kowollik. New York: Wiley Interscience, 2008.
- [2] Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Polymer. 2008. V. 49. № 5. P. 1079.
- [3] Mojtaba Enayati, Alireza Abbaspourrad // Journal of polymer science, Part A: Polymer chemistry 2018, 56, 1684–1694
- [4] Вишневецкий Д.В., Черникова Е.В., Гарина Е.С., Сивцов Е.В. // Высокомолекулярные соединения, серия Б, 2013. Т. 55. № 9. С. 1221-1232.

УДК 691.175

МАЛЕИНИЗИРОВАННЫЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН КАК КОМПАТИБИЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Турдикулов И.Х., Саидмухаммедова М., Абдурахманова В.,
Атаханов А.А., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, г. Ташкент, ул. А.Кадыри 7б

E-mail: polymer@academy.uz

Создание биоразлагаемых полимерных композиционных материалов на основе синтетических и природных полимеров в настоящее время является приоритетным направлением новых технологий. Синтетические и природные полимеры термодинамически не совместимы, что создает проблемы по получению композиционных материалов на их основе. Термодинамическую и технологическую совместимость можно достичь путем введения специальных агентов – компатибилизаторов. Малеинизированные полиолефины – наиболее широко применяемые компатибилизаторы. Они в своем составе содержат полиолефин, который близкий по природе с полимерной матрицей и малеиновый ангидрид, который может вступать в ковалентные связи с гидроксильными группами на поверхности природного полимера.

В работе были проведены исследования по получению компатибилизатора путем химической модификации низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) малеиновым ангидридом (МА) в расплаве. Малеинизация НМПЭ по сравнению с аналогичной реакцией для высокомолекулярного полиэтилена имеет важное преимущество в том, что процесс протекает при температуре плавления НМПЭ, то есть при 110°C, тогда как для высокомолекулярного полиэтилена эта реакция протекает при 190°C.

Было изучено кинетика реакции и влияние переменных факторов на степень прививки малеинового ангидрида, которую определяли путем титрования и вычисления кислотного числа. Увеличение продолжительности реакции и количества инициатора приводит к повышению степени прививки до 9,1%. В ИК-спектрах малеизированного НМПЭ появляются новые пики, относящиеся к колебаниям связей в химических группах, соответствующим волновым числам: 1864 и 1784 см⁻¹ -валентные карбонильной группы в циклическом ангидриде. В дифрактограммах полученных образцов наблюдается уменьшение степени кристалличности от 62% до 42% в зависимости от условий проведения реакции. По результатам термического анализа была рассчитана энтальпия плавления образцов, которая уменьшается от 217 Дж/г до 130 Дж/г. Полученный малеинизированный низкомолекулярный полиэтилен был использован в качестве компатибилизатора при получении биоразлагаемых полимерных материалов на основе полиэтилена и крахмала.

УДК 678

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Фуразов М.Н.¹, Панов Ю.Т.¹, Ильин М.И.²

¹ Кафедра химических технологий.. Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых. Ул. Горького, 87г. Владимир, 600000 Владимирская область. Россия.

² ЗАО «Полицелл». Ул. Б. Нижегородская, д.77. г. Владимир, 600000 Владимирская область. Россия.

E-mail: tpp_vlgu@mail.ru

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – это простой эфир целлюлозы, который нашёл широкое применение в промышленности, но основным потребителем данного продукта остаётся нефте- и газодобывающий комплекс, где его применяют при бурении скважин в качестве стабилизатора буровых растворов. Сегодня к КМЦ предъявляются высокие требования к качеству продукции, из-за чего была выделена особая марка - полианионная целлюлоза (ПАЦ), отличающаяся высокой степенью замещения (более 0,9), содержанием основного вещества 98% и показателем фильтрации модельного бурового раствора менее 10. Для получения продукта с заданными характеристиками необходима модернизация процесса получения ПАЦ, а также применения реакторно-смесительных машин специально разработанных для такого производства. Целью настоящей работы является разработка детерминированной модели карбоксиметилирования и применения её для обработки экспериментальных данных и расчёта неизотермических реакторов.

В работе рассматривается процесс получения КМЦ и ПАЦ в различных инертных средах (1 – вода, 2 – этиловый спирт – вода, 3 – изопропиловый спирт – вода). (см.) Для обработки полученных данных была создана модель макрокинетики карбоксиметилирования. Исследования показали, что эффективность реакции с увеличением температуры в среде этанола увеличивается, в водной среде – уменьшается, в среде изопропанола – остаётся неизменной.

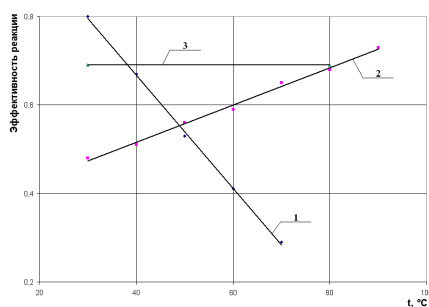


Рисунок 1. Зависимость эффективности реакции карбоксиметилирования (отношение реальной степени замещения к расчётной) от температуры

Разработанная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными. Результаты работы можно использовать для оптимизации процесса получения КМЦ и ПАЦ)

УДК 626.32-678.664.631.879

ОТЧИСТКА ВОД ОТ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХИТИНА И ППУ

Чан И Доан Чанг¹, Зенитова Л.А.²

^{1,2} Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Карла Маркса, 68

E-mail: tydtrang@gmail.com, liubov_zenitova@mail.ru

В настоящее время, нефть и нефтепродукты являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды, особенно воды. Использование адсорбентов считается эффективным способом решения этой проблемы. Сорбенты разделяются на три основные группы: неорганические минеральные, натуральные и синтетические полимерные сорбенты. В частности, синтетические полимерные адсорбенты оцениваются как высокоэффективные для ликвидации нефтяных загрязнений. Пенополиуретан (ППУ) считается одним из полимеров с высокой нефтяной сорбционной способностью, возможностью многократного использования, хорошей плавучестью. Однако, его стоимость достаточно высока. Между тем, хитин является одним из дешевых натуральных материалов с хорошей способностью удаления нефти, который привлекает внимание многих ученых. Однако, согласно многим исследованиям, он в состоянии насыщения теряет свою плавучесть; кроме того, его невозможно повторно использовать [1]. Таким образом, введение дешевых материалов, таких как хитин, в состав ППУ является целесообразным.

В данной работе исследуется сорбционная способность комбинированного адсорбента на основе хитина и ППУ. Для получения сорбентов состав ППУ добавлено 10% масс. хитина (ППУ10М). Для имитации нефтяного загрязнения воды, 40 г нефти добавляли к 250 мл морской воды (толщины нефти ~ 1,1 см); процесс адсорбции материала ППУ10М проводится в течение 60 минут. Результаты показали, что ППУ10М обладает хорошей способностью удаления нефти с нефтеемкостью до 14 г/г; процент удаления нефтяных загрязнений ~ 58-66%. В то же время плавучесть сорбента ППУ10М через 7 дней почти не изменилась в то время, как более 75% масс. хитина, используемого в качестве сорбента, затонуло. Благодаря эластичной структуре сорбента ППУ 10М его можно использовать повторно путем отжима до 20 циклов. При этом эффективность адсорбции существенно не изменяется, а количество регенерированной нефти достигает 96%. Таким образом, комбинация двух полимеров хитина и ППУ дает новый адсорбент, включающий в себя преимущества обоих исходных материалов, таких как высокая сорбционная способность по отношению к нефти, плавучесть, возможность повторного использования и экономичность для ликвидации нефтяных загрязнений.

Ссылки

[1] Lidia, B. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review / B. Lidia, W. Agnieszka, K. Dorota, F wojciech // Minerals. – 2017. – Vol. 7, №3. – P. 1-25.

УДК 667

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА И БЛОКИРУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ИЗОЦИАНАТОВ

Чурилов Ю.В., Лазарева Л.И., Новикова Д.Р., Точилкина Е.О., Квасников М.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., д. 9

E-mail: yuriychurilov@gmail.com

Блокированные изоцианаты широко используются для термоотверждения грунтовочных и однослойных покрытий на металлах, нанесенных методом катодного электроосаждения [1]. Среди блокирующих агентов наибольшую реакционную способность имеют спирты с эфирной связью. Скорость реакции первичных спиртов с изоцианатами примерно в трижды быстрее скорости реакции вторичных, третичные группы вступают в реакции медленно, и они склонны к дегидратации [2].

Активность спиртовых компонентов зависит от положения гидроксильной группы в молекуле. Скорости реакции изоцианатов с первичными и вторичными спиртами различаются из-за стерических препятствий вблизи реакционного центра. Таким образом, скорость реакции н-бутанола выше, чем у изопропилового спирта, но на активность спирта влияет еще и эфирная группа, способствующая увеличению скорости реакции [3]. Из этого следует, что взаимодействие изоцианата с бутилцеллозольвом будет протекать быстрее, чем с н-бутанолом. Поэтому в исследованиях в качестве блокирующего агента использовался бутилцеллозольв. Методом ИК-спектрии исследовалась эффективность следующих катализаторов при блокировке изоцианатов: октоат свинца, октоат цинка, дилаурат дибутилолова. Самым оптимальным катализатором оказался дилаурат дибутилолова – рисунок 1.

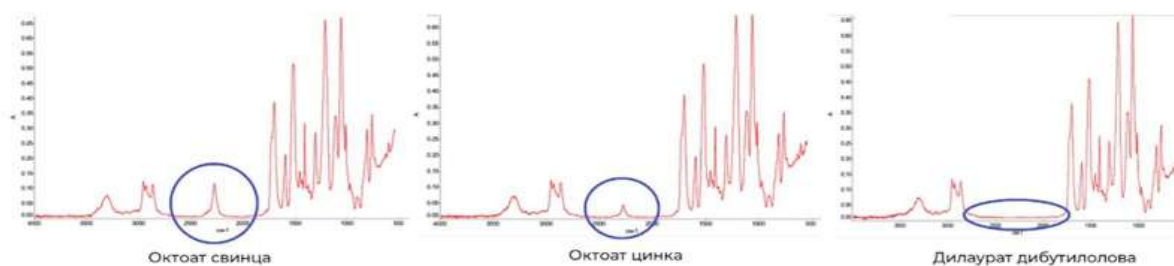


Рисунок 1. Сравнение пика изоцианатных групп при реакциях с различными катализаторами

Ссылки

- [1] Квасников М. Ю., Львин К. К., Чурилов Ю. В. Лакокрасочные металлополимерные покрытия, осаждаемые на катоде // Международный Научный Институт "Educatio". — 2017. — Т. 2, № 29. — С. 27–29
- [2] Wicks Z.W., Wicks D.A. Blocked isocyanates III Part B: Uses and applications of blocked isocyanates // Progress in Organic Coatings. 2001. №41. — Р. 1-83
- [3] Крылова И.А., Коган Н.Д. Окраска электроосаждением. М.: Химия, 1982 г.



ООО «СокТрейд Ко»
Офис: Москва, ул. Орджоникидзе 11, стр. 3
Адрес для корреспонденции:
119071, г. Москва, а/я 22
Тел. +7(495) 604-44-44
Факс: +7(495) 234-47-66
info@soctrade.com, soctrade@mail.ru
www.soctrade.com

Уважаемые коллеги!

Компания SocTrade является одним из крупных поставщиков лабораторного и диагностического оборудования на территории России и стран СНГ. Мы работаем на российском рынке с 1986 года и являемся эксклюзивными представителями более 30 лидирующих мировых поставщиков лабораторного оборудования.

Миссия нашей компании – гибко, оперативно и эффективно решать проблемы и задачи наших клиентов, устанавливая долгосрочные взаимовыгодные отношения.

Мы предоставляем полный спектр услуг:

- консультации по выбору типа оборудования, подбору комплектации и т.п.,
- поставка оборудования и расходных материалов,
- запуск оборудования в эксплуатацию,
- техническая поддержка, сервис, гарантийное и послегарантийное обслуживание,
- постановка методик, помощь в решении проблем поверки, аттестации и валидации оборудования.

Наши возможности, опыт и квалификация сотрудников позволяют решать практически любые задачи, связанные с оснащением лабораторий контроля качества и научно-исследовательских центров высокотехнологичным оборудованием, наилучшим образом подходящим для решения задач наших заказчиков и обладающим оптимальным соотношением цена/качество.

В специализированных каталогах и на веб-сайте SocTrade представлено оборудование для всех стадий осуществления аналитического контроля и исследования материалов:

- оборудование для исследования, счета и фракционирования нано- и микрочастиц,
- оборудование для анализа поверхностных явлений и изучения процессов смачивания,
- трибомашин – оборудование для изучения процессов трения и износа,
- муфельные и другие печи, в том числе специализированные,
- реакторы химические, в том числе для сверхкритических процессов,
- термостаты лабораторные, сушильные шкафы, инкубаторы,
- оборудование для контроля качества в нефтегазовой промышленности, агро-секторе, фармацевтической промышленности
- титраторы, плотномеры, вискозиметры, рефрактометры,
- общелабораторное аналитическое оборудование.

Мы ведем активный диалог с производителями лабораторного оборудования, представителями сертификационных органов, ведущими учеными, специалистами предприятий, постоянно следим за новыми разработками приборов и изменениями в нормативной базе. Все это позволяет нам в течение многих лет обеспечивать наших партнеров высококачественным оборудованием и поддерживать стабильно высокое качество наших услуг.

Будем рады видеть Вас среди наших заказчиков!