

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ИМЕНИ А.Н. НЕСМЕЯНОВА

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



**ШЕСТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ  
КАРГИНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**

**«Полимеры - 2014»**

Том II. Сборник тезисов стендовых докладов  
В 2 частях. Часть вторая

МОСКВА

27 января – 31 января 2014 г

### Организационный комитет

Хохлов А.Р. – председатель  
Зезин А.Б. – зам. председателя  
Черникова Е.В. – уч. секретарь

Алдошин С.М.  
Бакеев Н.Ф.  
Берлин А.А.  
Гришин Д.Ф.  
Иванчев С.С.  
Кабанов А.В.  
Лебедева И.А.  
Лунин В.В.  
Музафаров А.М.  
Новаков И.А.  
Панарин Е.Ф.  
Паписов И.М.  
Пахомов П.М.  
Рюмцев Е.И.  
Садовничий В.А.  
Сергеев В.Г.  
Хаджиев С.Н.  
Чалых А.Е.  
Ярославов А.А.

### Программный комитет

Шibaев В.П. – председатель  
Озерин А.Н. – зам. председателя  
Аржаков С.А. – зам. председателя

Антипов Е.М.  
Бадамшина Э.Р.  
Билибин А.Ю.  
Бирштейн Т.М.  
Валуев Л.И.  
Варфоломеев С.Д.  
Вольнский А.Л.  
Выгодский Я.С.  
Зубов В.П.  
Киреев В.В.  
Кудрявцев Я.В.  
Куличихин В.Г.  
Олейник Э.Ф.  
Папков В.С.  
Пономаренко С.А.  
Потемкин И.И.  
Семчиков Ю.Д.  
Чвалун С.Н.  
Юдин В.Е.

### Секретариат:

Богомолова О.Э.  
Жирнов А.Е.  
Панова Т.В.  
Спиридонов В.В.

Ефимова А.А.  
Лысенко Е.А.  
Сыбачин А.В.  
Шамардина О.М.

Конференция проводится при партнёрстве и финансовой поддержке



<http://kargin.msu.ru/>

Материалы печатаются в авторской редакции

Дизайн, коррекция и верстка к.х.н. Жирнова А.Е.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## ТОМ I

*Программа конференции и пленарные доклады (стр.1)*

### ПРОГРАММА РАБОТЫ СЕКЦИЙ

#### *Приглашённые и устные доклады*

Секция 1 «Современные подходы к синтезу и модификации полимеров»	стр.6
Секция 2 «Полимеры в биологии и медицине, биodeградируемые полимеры»	стр.10
Секция 3 «Функциональные полимеры»	стр.12
Секция 4 «Растворы и расплавы полимеров, полимерные гели»	стр.15
Секция 5 «Теория и моделирование полимерных систем и процессов их получения»	стр.17
Секция 6 «Полимерные материалы»	стр.20

#### *Стендовые доклады*

Секция 1 «Современные подходы к синтезу и модификации полимеров»	стр.25
Секция 2 «Полимеры в биологии и медицине, биodeградируемые полимеры»	стр.34
Секция 3 «Функциональные полимеры»	стр.40
Секция 4 «Растворы и расплавы полимеров, полимерные гели»	стр.44
Секция 5 «Теория и моделирование полимерных систем и процессов их получения»	стр.47
Секция 6 «Полимерные материалы»	стр.50

### ТЕЗИСЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ (стр. 65)

#### ТЕЗИСЫ ПРИГЛАШЁННЫХ И УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

Секция 1 «Современные подходы к синтезу и модификации полимеров»	стр.86
Секция 2 «Полимеры в биологии и медицине, биodeградируемые полимеры»	стр.129
Секция 3 «Функциональные полимеры»	стр.153
Секция 4 «Растворы и расплавы полимеров, полимерные гели»	стр.184
Секция 5 «Теория и моделирование полимерных систем и процессов их получения»	стр.204
Секция 6 «Полимерные материалы»	стр.234

*Авторский указатель (стр.289)*

## ТОМ II

### ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

Секция 1 «Современные подходы к синтезу и модификации полимеров»	стр.313
Секция 2 «Полимеры в биологии и медицине, биodeградируемые полимеры»	стр.381
Секция 3 «Функциональные полимеры»	стр.553
Секция 4 «Растворы и расплавы полимеров, полимерные гели»	стр.608
Секция 5 «Теория и моделирование полимерных систем и процессов их получения»	стр.662
Секция 6 «Полимерные материалы»	стр.709

*Авторский указатель (стр. 930)*

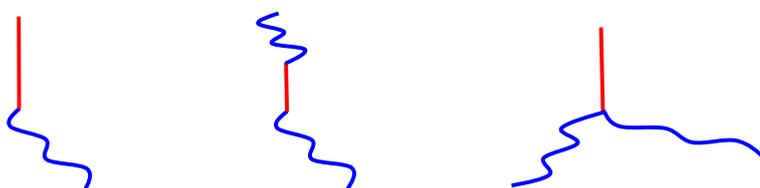
*В сборнике принята сквозная нумерация страниц*

Стендовые доклады  
секций 5 и 6

## ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСПЛАВАХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СОПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ЖЕСТКИМИ И ГИБКИМИ БЛОКАМИ

**Алиев М.А., Кузьминых Н.Ю., Уголкова Е.А.**  
*Институт биохимической физики им.Н.М.Эмануэля РАН,*  
*119334 Москва, ул. Косыгина, 4*  
[maaliev@deom.chph.ras.ru](mailto:maaliev@deom.chph.ras.ru)

В рамках теории слабой сегрегации исследовано термодинамическое поведение различных полидисперсных расплавов RC диблоксополимеров, CRC триблоксополимеров, звездообразных трехлучевых  $RC_2$  сополимеров, образованных жесткими (R) и гибкими (C) блоками (Рис.1): [1]. Количество мономерных звеньев в жестких или в гибких блоках предполагалось случайной величиной, распределенной согласно распределению Шульца-Зимма. Жесткий блок моделировался стержнем, конформации гибкого блока описывались гауссовой статистикой. Помимо изотропных взаимодействий между мономерными звеньями во внимание принимались ориентационные взаимодействия между жесткими (стержнеобразными) блоками. Проведен анализ границ термодинамической устойчивости расплавов сополимеров указанных архитектур относительно образования микрофазно расслоенной и нематической фаз в зависимости от степени полидисперсности блоков соответствующих макромолекул.



**Рис 1. Рассмотренные архитектуры: RC диблок, CRC триблок, звездообразный  $RC_2$  сополимер.**

Показано, в частности, что расплав сополимеров данной архитектуры с полидисперсными стержнеобразными блоками менее стабилен по отношению к формированию нематической фазы нежели монодисперсный сополимер той же архитектуры, в то время как однородное состояние расплава с полидисперсными гибкими блоками менее стабильно к образованию микрофазно расслоенной фазы по сравнению с расплавом, имеющим гибкие блоки фиксированной длины [1].

1. M. A. Aliev, N. Yu. Kuzminyh, E.A.Ugolokova, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications (in press) (2013)

## МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ И ФАЗОВОЙ ОРГАНИЗАЦИИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Аблеев Р.И.\*, Баранец И.В.\*\*, Курлянд С.К.\*\*

\*ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», 450074, г.Уфа, ул. З.Валиди,32

\*\*ФГУП «НИИСК», 198035, г.Санкт-Петербург, ул. Гансальская, д. 1,

*e-mail: baranets@mail.ru*

Создание новых композиционных материалов требует экспериментального изучения эволюции структурно-морфологической и фазовой организации полимерных систем. Микроскопия дает прямую информацию о наличии дисперсной фазы, ее форме, размерах, характере распределения, внутренней структуре, морфологии переходных слоев, природе несущей матрицы. Основная трудность микроскопических исследований полимеров заключается в низком контрасте изображения ввиду малого атомного номера составляющих элементов, что требует от исследователей разработки дополнительных методов микроскопического контрастирования. Более того, большинство макромолекул полимерных компонентов различаются лишь последовательностью соединения одних и тех же химических элементов, что также затрудняет идентификацию местоположения составляющих многокомпонентных систем.

В докладе дана сравнительная характеристика возможностей световой, электронной и цифровой микроскопии в исследовании полимерных многокомпонентных систем. Рассмотрены теоретические основы использования явления плеохроизма для : 1.идентификации местоположения полимерных фаз в многокомпонентных системах ( с последующей количественной обработкой изображений), 2.выявления зон сегментальной растворимости ингредиентов, 3. оценки локальной неоднородности материалов по концентрационному составу методом цифровой микроскопии.

Обосновано применение детального совместного анализа цифровых изображений фиксированных полей зрения, полученных без смещения последовательно в трех режимах микроскопического контрастирования – фазового контраста, скрещенных николей и светлого поля – с целью получения наиболее полных морфологических характеристик. Продемонстрирован прием сканирования препарата динамически вулканизированного термоэластопласта по высоте с шагом, рассчитанным по формуле Берека, с целью получения послойной информации о морфологии объекта и создания объемной модели расположения структурных элементов в материале.

## МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА<sup>1</sup>

**Баруздина О.С., Максимова О.Г., Петрова Т.О., Настулявичус А.А., Байджанов А.Р.**

*Череповецкий государственный университет, Череповец, ул. Советский проспект, 8*

*olgabaruzdina91@mail.ru*

С точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки о поверхности представляет особый интерес исследование адгезивных характеристик полимерных пленок вблизи межфазной границы «полимер-металл», например, для определения оптимального температурного режима в процессе сушки лакокрасочных покрытий металлов на производстве, в частности в цехе полимерных покрытия металла ОАО «Северсталь».

Для исследования свойств полимерных покрытий применена трехмерная решеточная модель Гейзенберга с ориентационными анизотропными взаимодействиями. То есть предполагалось, что первоначально лакокрасочный материал представлял собой систему мономеров, затем, по мере выпаривания растворителя, производилась их ориентация и последующая полимеризация. Для описания хемосорбции на металле использована модель «желе», то есть в потенциальную энергию полимерной системы введено дополнительное слагаемое, зависящее от расстояния до межфазной границы. Вычисления произведены для молекулярных систем поливинилденфторда (ПВДФ) и поливинилхлорида (ПВХ).

Моделирование проводилось с помощью метода Монте-Карло с использованием программного комплекса МК-ORDER. Рассчитаны такие макроскопические характеристики полимерного материала, как параметр порядка, теплоемкость, восприимчивость, коэффициент прилипания, поверхностная энергия в зависимости от жесткости цепи, количества растворителя и температурного режима.

Показано, что существует оптимальный температурный режим сушки полимерного покрытия, при котором возникает максимальная энергия адгезионного соединения системы «полимер-металл».

---

<sup>1</sup>Работа выполнена и поддержана в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (грант №14.В37.21.0075)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

**Борисов Г.В., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г.**

*Томский политехнический университет, г. Томск, ул. Ленина д. 30*

*Borisov\_Georgy@mail.ru*

Одним из важнейших побочных продуктов при получении этилена и пропилена высокотемпературным пиролизом углеводородного сырья является дициклопентадиен, содержание которого в различных фракциях достигает 20 %.

Метатезисной полимеризацией с применением дорогих рутениевых катализаторов из дициклопентадиена получают сшитый полимер, обладающий хорошими физико-механическими свойствами. Однако единственным методом получения изделий из этого полимера является реакционно-инжекционное формование, что несколько сужает круг его применения. Разработка метода получения линейного полидициклопентадиена в адиабатическом реакторе вытеснения является перспективным направлением, поскольку в этом случае применяют каталитическую систему  $AlEt_2Cl:TiCl_4$  и полимеризация протекает по катионному механизму. В результате реакции образуется полимер линейного строения, который можно однократно перерабатывать в изделия.

Математическое моделирование реактора основывается на уравнениях материального баланса по мономеру и уравнения теплового баланса.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_M}{d\tau} &= -k_{0p} \cdot e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} \cdot C_M \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{\Delta H_p}{c_p} \cdot k_{0p} \cdot e^{-\frac{E_{Ap}}{RT}} \cdot C_M + \frac{\Delta H_c}{c_p} \cdot k_{0c} \cdot e^{-\frac{E_{Ac}}{RT}} \cdot C_K \end{aligned} \right\}$$

Система простых дифференциальных уравнений решается для различных начальных условий (концентрация мономера в растворителе, диаметр реактора, объемный расход смеси). Адекватным решением является аппарат, диаметр которого составляет 0,2 м, а длина 3,2 м. В таком аппарате за наименьшее время достигается максимальная степень превращения при концентрации мономера в растворителе 1530 моль/м<sup>3</sup> и объемном расходе смеси 6,1 м<sup>3</sup>/ч.

Полученные данные могут быть использованы при математическом моделировании и расчете кинетических параметров олигомеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза, содержащих дициклопентадиен, а также для разработки технологических процессов получения полидициклопентадиена и нефтеполимерных смол.

## ТЕОРИЯ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛОСКИХ И КОЛЛОИДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЩЕТОК В БЕССОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Жулина Е.Б.<sup>a</sup>, Булах А.Б.<sup>b</sup>, Борисов О.В.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, С.Петербург*

<sup>b</sup>*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова*

*Email: oleg.borisov@univ-pau.fr*

Силы отталкивания, возникающие при взаимодействии полимерных щеток, декорирующих поверхность коллоидных частиц, определяют агрегативную устойчивость стерически стабилизированных коллоидных дисперсий. В водных средах использование полиэлектролитных щеток позволяет достигать лучшего эффекта за счет комбинации стерического и электростатического отталкивания.

Теория сил взаимодействия между двумя плоскими или сферическими поверхностями, модифицированными полиэлектролитными щетками, была разработана в работе в приближении Пуассона-Больцмана. Конформационные степени свободы привитых цепей учитывались в рамках аналитической теории самосогласованного поля в приближении сильного растяжения. Для расчета сил взаимодействия между сферическими полиэлектролитными щетками использовался метод Дерягина. В результате были получены аналитические зависимости и степенные асимптотики сил отталкивания как функции расстояния между поверхностями прививки.

Силы отталкивания между полиэлектролитными щетками в бессолевом растворе имеют дальнедействующий характер. Отталкивание возникает при начальном перекрывании облаков противоионов, простирающихся в раствор далеко за пределы щеток. В этом режиме сила отталкивания зависит от расстояния между поверхностями, но не зависит от плотности прививки полиэлектролитных цепей. При дальнейшем сближении щеток происходит сжатие облаков противоионов и их частичное перераспределение внутрь щеток, что вызывает уменьшение разностного осмотического давления и, соответственно, уменьшение вытяжки цепей в полиэлектролитных щетках. В этом режиме сила отталкивания определяется ростом осмотического давления противоионов в сжатых щетках и пропорциональна поверхностной плотности заряда, иммобилизованного на привитых к поверхности полиэлектролитных цепях.

Примечательно, что деформация полиэлектролитных щеток при сжатии происходит с сохранением разделяющего их водного зазора. Это предсказание теории позволяет, в частности, объяснить наблюдаемое в эксперименте значительное уменьшение силы трения между скользящими поверхностями, модифицированными привитыми полиэлектролитными цепями.

## ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ПОЛУГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИЛЕ, РАСТЯГИВАЮЩЕЙ ЦЕПЬ ЗА КОНЦЫ

**Бородин И.П.**

*Костромской государственной технологической университет, 156005, Кострома,*

*Дзержинского, 17, [bip2004@mail.ru](mailto:bip2004@mail.ru)*

Повышению интереса к теоретическому изучению динамики полугибких цепей способствует существование в настоящее время методов, позволяющих проводить измерения на отдельных биологических и синтетических молекулах. Эксперименты и компьютерное моделирование показали, что на промежуточных временах, между временами, соответствующими предельным случаям гибкой и жесткой цепей, релаксационный модуль убывает по степенному закону  $t^{-\alpha}$  с показателем  $\alpha$ , изменяющимся от  $1/2$  для гибких цепей до  $5/4$  для жестких цепей. Аналитические подходы к описанию этих результатов основаны на персистентной модели цепи, которая приводит к нелинейному уравнению движения. Здесь мы вычислим модуль потерь и динамический модуль полугибкой молекулы, к концам которой приложена малая осциллирующая сила, на основе наиболее простой динамической модели, обладающей жесткостью на изгиб, которая является дискретным аналогом персистентной модели цепи (впервые предложена Херстом и Харрисом) и не содержит нелинейностей.

Расчет основан на теории линейного отклика, позволяющей найти действительную  $J'$  и мнимую части  $J''$  податливости цепи, с помощью вычисления временных корреляционных функций флуктуаций проекций вектора между концами цепи в равновесном состоянии. На этом основании для динамического модуля и модуля потерь получаем  $G''(\omega) = J''(\omega) \langle h^2 \rangle / 2\varphi(\omega)$ ,  $G'(\omega) = J'(\omega) \langle h^2 \rangle / 2\varphi(\omega)$ , где  $\varphi(\omega) = J'^2(\omega) + J''^2(\omega)$ .

Для иллюстрации представлена зависимость  $G''$  от  $\omega\tau_0$  при  $l_p/L = 1/4$ , где  $\tau_0$  минимальное время релаксации в отсутствие жесткости на изгиб,  $l_p$  – персистентная длина,  $L$  – контурная длина цепи.

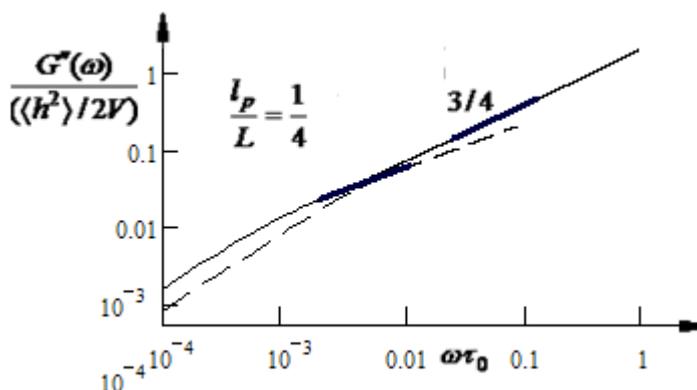
Сплошная линия – модель Херста и Харриса, учитывающая движения масштабом меньшим длины статистического сегмента, штриховая линия – свободно сочлененная цепь. Согласно рисунку релаксационный модуль убывает как  $t^{-\alpha}$  с  $\alpha$  равным  $3/4$  при более высоких частотах, затем идет небольшой разрывной участок, сменяющийся в конце моноэкспоненциальным спадом с максимальным временем модели.

Модуль потерь определяется средней за период осцилляции мощностью, рассеиваемой полимерной цепью. Исходя из этого, можно получить для обоих модулей соотношения

$$G''(\omega) = \chi''(\omega) \langle h^2 \rangle / 2,$$

$$\chi''(\omega) = J''(\omega) / [J'^2(\omega) + J''^2(\omega)], \quad \chi'(\omega) = J'(\omega) / [J'^2(\omega) + J''^2(\omega)].$$

Здесь  $J'$ ,  $J''$  – действительная и мнимая части комплексной податливости, которые определяются с помощью теории линейного отклика, вычисляются временные корреляционные функции флуктуаций проекций вектора между концами цепи в равновесном состоянии. Эти флуктуации сводятся к флуктуациям в отсутствие внешней с для проекций  $\rho_{i\alpha}$  вектора, соединяющего центры вязкого сопротивления цепи, которые описываются уравнениями Ланжевена в отсутствие внешней силы. Времена релаксации цепи определяются соотношением  $\tau_k = \xi / C_G \lambda_k \Lambda_k$ ,



$$G'(\omega) = \chi'(\omega) \langle h^2 \rangle / 2, \quad \text{где}$$

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРУДИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ИЗ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

<sup>1</sup>Антимонов С.В., <sup>2</sup>Сагитов Р.Ф., <sup>1</sup>Василевская С.Ц., <sup>1</sup>Барышников М.Г.

<sup>1</sup>Оренбургский Государственный Университет, г. Оренбург, пр-кт Победы, 13

<sup>2</sup>ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт экологических проблем»,  
г. Оренбург, ул. Караванная, 6а, [rsagitov@mail.ru](mailto:rsagitov@mail.ru)

В настоящее время в России большое внимание уделяется утилизации и вторичной переработке промышленных и бытовых отходов. В различных отраслях промышленности в настоящее время аккумулируется и не перерабатывается огромное количество отходов. Основная масса отходов пищевых производств просто сливается в канализацию, в связи с невозможностью предприятия ее перерабатывать (пивная дробина, спиртовая барда), либо сжигается (лузга). В деревоперерабатывающей промышленности отходы (щепа, стружка, опилки) не вовлекаются в дальнейшую переработку. Такая же ситуация и с отходами полимерных материалов, которых с каждым годом становится все больше и больше.

С этой целью нами были проведены исследования в области экструдирования многокомпонентных смесей из отходов различных производств, предложена технологическая схема линии по получению ДПКТ. Исследование производилось в несколько этапов.

Целью первого этапа (поискового эксперимента) было определение возможности экструзии предложенных рецептов смесей на экспериментальной установке. Кроме того ставилась задача по определению оптимальной скорости вращения шнека (рад/с), при которой материал будет экструдироваться с минимальными удельными энергозатратами.

Целью второго этапа исследований являлось выявление функциональных зависимостей свойств получаемого продукта от производительности экструдера, температуры проведения процесса, влажности экструдированного сырья и процентного содержания компонентов смеси.

Второй этап исследований состоял из двух опытов: в первом опыте исследуемыми объектами экструдирования являлись смесь из различных соотношений связующего звена: полипропилена – блок-сополимер пропилен-Бален 02003 и наполнителей сосновых опилок и крахмала.

В опыте №2 второго этапа исследуемыми объектами являлись смесь из различных соотношений связующего звена: ПЭНД Р-У342 и наполнителей: сосновых опилок, лузги подсолнечника и отрубей.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ПЛАСТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В КАНАЛЕ ПРЕСС-ЭКСТРУДЕРА

<sup>1</sup>Антимонов С.В., <sup>2</sup>Сагитов Р.Ф., <sup>1</sup>Василевская С.П., <sup>1</sup>Барышников М.Г.

<sup>1</sup>Оренбургский Государственный Университет, г. Оренбург, пр-кт Победы, 13

<sup>2</sup>ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт экологических проблем»,  
г. Оренбург, ул. Караванная, 6а, rsagitov@mail.ru

Сложность описания поведения пластического материала при его прессовании на одношнековых пресс-экструдерах заключается в широком изменении свойств компонентов исходного сырья не только в структурно-механическом, но и в физико-химическом плане. Для определения внутренней характеристики предложенной математической модели экструдирования высоконаполненных пластмасс и определения параметров эффекта процесса экструдирования необходимо определить коэффициенты реологического уравнения Оствальда-де Виля. Особенностью предложенной математической модели является определение элементарного слоя в зависимости от высоты экструзионного слоя.

Эксперимент по определению температуры слоя проводили на усовершенствованном пресс-экструдере ПЭШ - 30/4 при трех угловых скоростях вращения шнека (использовали угловые скорости  $\omega=30,45,60$  мин<sup>-1</sup>), использовали пять шнеков с различным шагом витков и шириной лопасти с установленными фильерами длиной  $l=0,060, 0,090, 0,120$  м и диаметром  $d=0,014$  м. Для интенсивного перемешивания в матрице и предматричной зоне были предусмотрены насадки на конце шнеков в виде конусной головки с четырьмя – шестью пазами различной ширины по длине.

Для определения давления в прессуемом материале на фильере были наклеены тензодатчики непосредственно над поршнем в двух сечениях: один в меридиональном направлении, а другой в окружном направлении. Оба датчика наклеены симметрично относительно срединной плоскости.

Из анализа полученных экспериментальных данных и на основе их математической обработки сделали вывод, о том, что температура пристеночного слоя  $t_{сл}$  мало зависит от угловой скорости вращения шнека  $\omega$ , причем замечено, что температура пристеночного слоя возле шнека  $t_{слш}$  несколько выше температуры пристеночного слоя  $t_{сл}$ .

Анализ значений высоты пристеночного слоя  $h_{ст}$  показывает, что то наблюдается небольшой рост высоты пристеночного слоя  $h_{ст}$  с увеличением угловой скорости вращения шнека  $\omega$ , кроме того высота пристеночного слоя  $h_{ст}$  увеличивается с увеличением температуры пристеночного слоя  $t_{сл}$ .

## САМООРГАНИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ

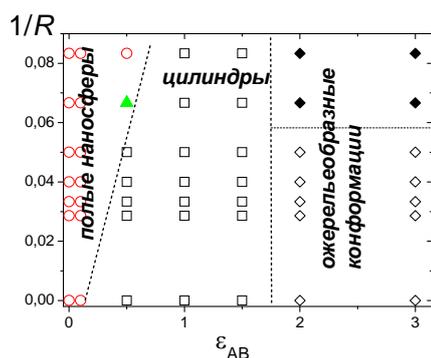
**Глаголева А.А., Василевская В.В., Хохлов А.Р.**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,*

*119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

*e-mail: starostina@polly.phys.msu.ru*

В природе биомакромолекулы во многих случаях находятся внутри малых полостей, например, клеточных мембран. В нашей работе методом компьютерного моделирования исследована самоорганизация гребнеобразных макромолекул, имеющих группы с различным сродством к растворителю, в условиях сферических пространственных ограничений. На рисунке представлена диаграмма состояния в координатах параметр несовместимости звеньев основной  $A$  и боковых  $B$  цепей  $\epsilon_{AB}$  – радиус полости  $R$ , в которую помещена макромолекула.



На диаграмме выделены следующие области : полые наносферы ( $\circ$ ), прямые и изогнутые цилиндрические структуры ( $\square$ ), ожерельеобразные разупорядоченные ( $\diamond$ ) и упорядоченные ( $\blacklozenge$ ) конформации. Наиболее интересны с точки зрения практического применения полые наносферы – сферические глобулы с полостью внутри (мгновенный снимок и разрез показаны на рисунке). Такие наносферы могут использоваться как наноконтейнеры для адресной доставки веществ, они термодинамически стабильны и просты в получении [1].

[1]. A.A. Glagoleva, V.V. Vasilevskaya, K. Yoshikawa, A.R. Khokhlov, *J. Chem. Phys.*, submitted.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-92109-ЯФ\_а) и ОХНМ РАН (программа «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений»). Расчеты проведены с использованием ресурсов суперкомпьютера СКИФ МГУ «Чебышев».

## **РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТАМИ, И СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Сопотов Р.И.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, giy161@yandex.ru*

Свойства модифицированных эпоксидных полимеров во многом определяются структурой отвержденных композиций, которая в значительной степени обусловлена особенностями процесса отверждения.

В качестве объектов исследований в настоящей работе использовались композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденные дициандиамином и диаминодифенилсульфоном. В качестве модификаторов использовались полисульфон, полиэфиримид, полиэфирсульфон и другие термопластичные полимеры, растворимые в эпоксидном олигомере.

Для композиций, модифицированных термопластами, на свойства отвержденных полимеров влияет ряд факторов: условия совмещения олигомера и полимера, наличие между ними химического взаимодействия; условия отверждения и фазового разделения, если оно происходит; структура отвержденного материала. Химическое взаимодействие между фазой полимера и эпоксидной матрицей приводит к упрочнению материала, с другой стороны увеличение этого взаимодействия может ограничить фазовое разделение и повлиять на структуру сетчатого полимера и теплостойкость. Возможны различные варианты разделения фаз в процессе отверждения: образование зародышей и их рост, спиnodальный распад, а также комбинации этих двух механизмов при различных соотношениях скорости фазового разделения и отверждения. Высокая вязкость может уменьшать скорость фазового разделения в системе.

С одной стороны, повышение температуры отверждения приводит к увеличению совместимости полимера – модификатора и отверждающейся системы, с другой стороны, повышение температуры приводит к возрастанию скорости отверждения и, следовательно, более быстрому фазовому разделению. Было показано, что лучшие физико-механические характеристики были получены для композиций, характеризующихся неполным протеканием фазового разделения.

## ОРИЕНТАЦИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И КРАСИТЕЛЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНО ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Барабанова Н.Н.<sup>1</sup>, Беляев В.В.<sup>1</sup>, Богданов Д.Л.<sup>1</sup>, Бугримов А.Л.<sup>1</sup>, Дадиванян А.К.<sup>1</sup>,  
Чигринов В.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный областной университет, 105005, Москва, ул. Радио, д.10а,

<sup>2</sup> Гонконгский университет науки и технологии, Гонконг, Китай

[dadivank@mail.ru](mailto:dadivank@mail.ru)

Предложен механизм ориентации молекул мезогенов и красителей на поверхности полимеров в поле лазерного излучения, основанный на рассмотрении анизотропии оптической поляризуемости ориентируемых молекул.

Поляризуемость молекулы моделировалась аксиально симметричным эллипсоидом.

Найдена функция распределения молекул ЖК и красителей по углам в зависимости от энергии излучения, анизотропии оптической поляризуемости молекул, числа молекул в домене и параметра порядка.

Проведена оценка влияния апертуры источника света на ориентацию ЖК и красителей.

Определены вероятности планарной и гомеотропной ориентаций ЖК и красителей в зависимости от оптических свойств молекул, их числа в домене и параметра порядка, а также вероятности переходов от одного типа ориентации к другому.

Получена зависимость параметра порядка от времени воздействия света.

Найдены число молекул в доменах ЖК и красителей, и оценены размеры доменов.

Показано, что полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ #12-07-90006\_-Бел-а, 12-07-31172\_мол\_а, грантов Президента РФ НШ-1495.2012.8 и #МК-1969.2012.9.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАПРАВЛЕННОЙ ДИФфуЗИИ ЖИДКОСТИ ПО ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Гагарин М.В.\*, Ермакова И.Н., Столяров В.П., Назаров В.Г.

*Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова*

*127550, г. Москва, ул. Прянишникова, 2а, (i.n.ermakova@gmail.com)*

*\* ГНЦ ФГУП "ВИАМ", 105005, г. Москва, ул. Радио, 17*

Разработаны экспериментальные подходы по формированию градиентных нано-, микро- и макрогетерогенных структур на поверхности полимеров последовательным воздействием фторирующим и сульфорирующим реагентами с промежуточной деформацией растяжением (рис.1 а) или механическим разрушением поверхностного слоя (рис.1 б). Впервые показана возможность применения методов фотолитографии (рис.1 в, г) для получения градиентных структур заданного дизайна с минимальным размером отдельных элементов на поверхности полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

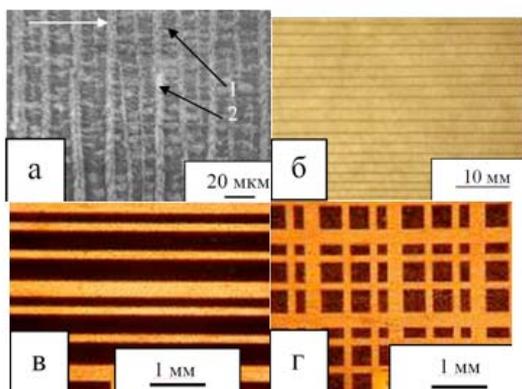


Рисунок 1 – Микрофотографии пленок ПЭНП (микроскоп ПОЛАМ Р-312)

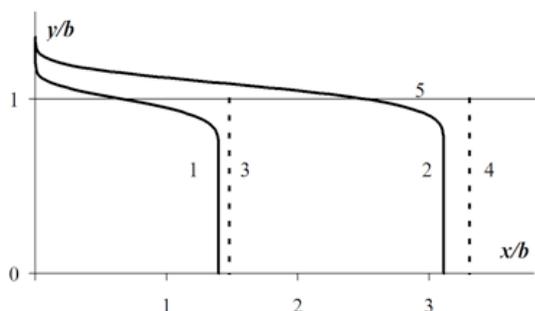


Рисунок 2 – Расчет массопереноса целевого соединения по каналам

Различия в физико-химических свойствах фторированных и сульфированных зон позволяют создать на модифицированной поверхности систему направленного транспорта целевых соединений. С учетом разработанных авторами моделей химической модификации поверхности полимеров [1, 2] смоделирован массоперенос жидкостей по поверхностным гетерогенным структурам заданного дизайна. Выполнен расчет (рис.2) изолиний концентрации целевого соединения (линии 1, 2) вдоль канала шириной  $2b$  (линия 5 – граница канала) для относительных времен диффузии  $\bar{t} = Dt/b^2$ , соответственно,  $\bar{t} = 1$  и  $\bar{t} = 5$ . Пунктиром (линии 3-4) показаны результаты расчетов для случая, когда границы канала полностью непроницаемы для жидкости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 13-03-00734а и 13-03-12017 офи\_м).*

1. Назаров В.Г., Столяров В.П., Гагарин М.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т.48. № 11.
2. Назаров В.Г., Столяров В.П., Гагарин М.В. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т.51. № 3.

# УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ЦЕПИ КАК КОМПОНЕНТЫ ЛИПИДНЫХ МОЛЕКУЛ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА (ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО)

**Журкин Д.В.<sup>1</sup>, Рабинович А.Л.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО “Петрозаводский государственный университет”,  
185910, г. Петрозаводск, ул. Ленина, д.33. E-mail: zhurkin\_dm@mail.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биологии Карельского научного центра РАН,  
185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д.11.

Молекулы фосфолипидов, образующие основу природных мембран, содержат линейные углеводородные цепи различного химического строения. Установление взаимосвязей между структурой и физическими свойствами таких компонентов является важнейшей задачей, поскольку они существенно влияют на свойства мембранных систем. В настоящей работе представлены результаты изучения свойств совокупности таких цепей методом Монте-Карло (МК). Генерирование конформаций цепных молекул осуществляли для непрерывного изменения каждого торсионного угла  $\varphi$  в полном диапазоне от 0 до  $2\pi$ , с учетом взаимозависимости каждых 3-х последовательных торсионных углов  $\varphi_i, \varphi_{i+1}, \varphi_{i+2}$  вдоль по цепи, с использованием выборки по значимости. При температурах 293, 303 и 313 К рассчитаны средние характеристики 70-ти цепей в невозмущенном состоянии, содержащих от 16 до 22 атомов углерода и до 6 двойных связей цис-. Вычислены расстояния между концевыми атомами углерода цепей и их квадраты, радиусы инерции и их квадраты, параметры формы цепей при аппроксимации трехосными эллипсоидами, протяженности вдоль направлений, параллельных главным осям инерции, термодинамические характеристики. Исследованы зависимости всех этих характеристик от местоположения в цепи двойных связей, их количества, количества углеродных атомов в остове цепи, температуры. Выявлены общие тенденции в закономерностях “структура - свойства” для цепей с несопряженными двойными связями цис-. Проведено сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также с результатами МК-расчетов, проведенных с учетом взаимозависимости только 2-х последовательных торсионных углов  $\varphi_i, \varphi_{i+1}$ , и результатами моделирования бислойных систем, образованных липидами с аналогичными цепями.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для научных исследований ведущих научных школ РФ (проект НШ-1642.2012.4).

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

**Зайцева В.В.<sup>1,2</sup>, Зайцев С.Ю.<sup>1</sup>, Тюрина Т.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия медицины и биотехнологии имени К.И.Скрябина», Москва 109472, Россия.

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии и углекислоты им.Л.Н.Литвиненко Национальной академии наук Украины, 83100 Донецк, ул. 50-летия СССР, 155/136, Украина.  
e-mail:valzaitseva@mail.ru

Структуры молекулярных комплексов инициаторов (I): пероксида бензоила (ПБ), лауроила (ПЛ) дикумила (ПДК) и мономерами (M): стирол, акрилонитрил, метилметакрилат, малеиновым ангидридом, N-винилпирролидон были рассчитаны квантово-химическими методами AM1 (MOPAC 2007) и DFT (GAMES US). Образование комплексов изучали по изменению УФ и ЯМР спектров связанных молекул с учетом взаимодействия протонов при C=C мономера с атомами кислорода в C=O и O-O пероксида и протонами его π-системы с кислородом в C=O мономера. Полученные результаты показали, что в супрамолекулярной системе пероксид-мономер реализуется большое количество вариантов подхода молекул друг к другу, что требует определенного параметра для выбора комплекса. По излому экспериментальных кривых насыщения, построенных по данным зависимости оптической плотности смеси от соотношения [I]/[M] при концентрации, например, акрилонитрила ([АН]=const), получены коэффициенты m/n реакции  $m[I] + n[АН] \xrightleftharpoons{K_{\text{св}}} [I \dots (АН)_n]$ . При m=1 n изменяется от 1 до 2 (ПДК), 4 (ПЛ) и 5 (ПБ), причем УФ спектры пероксидов, записанные в мономере показывают существенное изменение формы и интенсивности по сравнению с записью их в гептане. В акрилонитриле найдены полосы при 240, 248, 255, 260 и 268-278 нм, положение которых мало изменяется от природы пероксида. Они относятся к комплексу пероксид...АН, супрамолекулу которого можно представить, согласно энергии перекрывающихся орбиталей и кривым насыщения, в виде присоединившихся двух водородов при C=C молекулы мономера к двум C=O пероксида, одного водорода к кислородам его пероксидной группы и двух атомов азота молекул АН к двум водородам в пара-положении бензольных колец пероксида. Определены константы взаимодействия мономера с пероксидом, позволившие представить концентрацию их комплексов (C<sub>2</sub>) с учетом в смеси комплексов M<sub>1</sub>...M<sub>2</sub> (C<sub>1</sub>). Константы распада комплекса ПБ...АН, рассчитанные по уравнению  $k_d^{\text{св}} = k_{d1}[I]_p + k_{d2}[C_2]$ , равны (10<sup>5</sup> л/моль): k<sub>d1</sub> = 3.27±0.21 и k<sub>d2</sub> = 9.20±0.96, т.е. в системе стирол-АН распад комплекса (k<sub>d2</sub>) протекает быстрее в 2.8 раза, чем в случае свободного ПБ (k<sub>d1</sub>). Сравнительный анализ данных по молекулярным комплексам при сополимеризации мономеров важен в фундаментальном и практическом аспектах.

## РАСПАД МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В СМЕСИ МОНОМЕРОВ

**Зайцева В.В.<sup>1,2</sup>, Тюрин Т.Г.<sup>2</sup>, Зайцев С.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия медицины и биотехнологии имени К.И.Скрябина», Москва 109472, Россия

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.Н.Литвиненко Национальной академии наук Украины, 83100 Донецк, ул. 50-летия СССР, 155/136, Украина  
e-mail:valzaitseva@mail.ru

Образование комплексов пероксидов рассмотрено на примере взаимодействия двойных связей: кислорода карбонильной (малеиновый ангидрид – МА, метилметакрилат – ММА N-винилпирролидон – N-ВП) или нитрильной (акрилонитрил – АН), фенильной (стирол, бензол) групп мономера; кислорода в С=О, О-О; водорода бензольного кольца пероксида бензоила (ПБ). В качестве примера приведены рассчитанные структуры (рис. 1) с СН...О=С или СН...N≡С взаимодействиями для стирола (Ia), АН (Iб), МА (Iв), N-ВП (Iг) с атомами кислорода ПБ, что приводит к изменению электронной плотности на пероксидной связи:

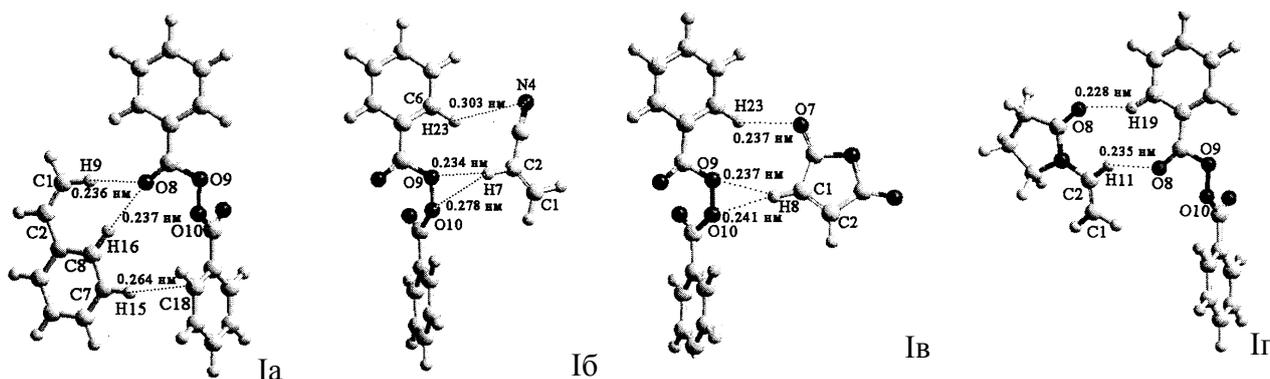


Рис. 1. Оптимизированные структуры комплексов мономеров с атомами кислорода ПБ.

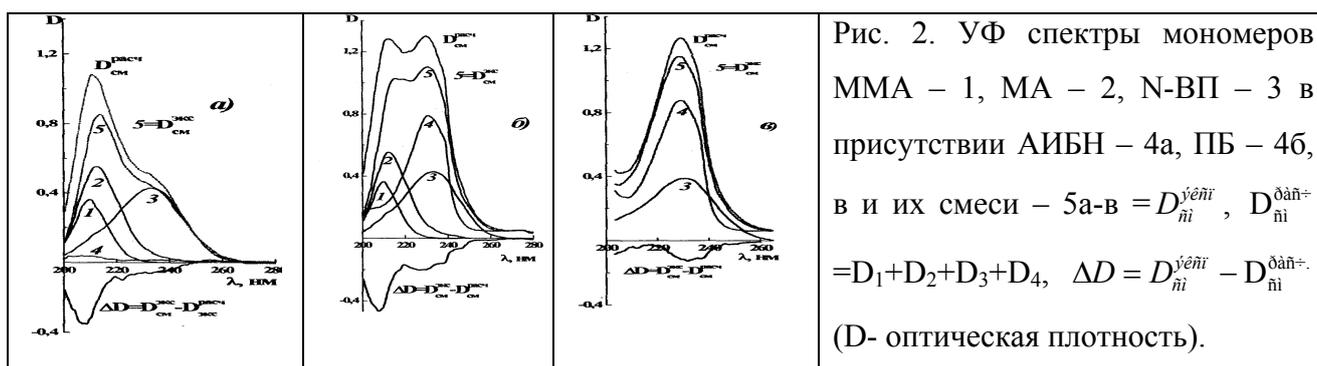


Рис. 2. УФ спектры мономеров ММА – 1, МА – 2, N-ВП – 3 в присутствии АИБН – 4а, ПБ – 4б, в и их смеси – 5а-в =  $D_{\text{ни}}^{\text{y} \ddot{\text{e}} \text{н} \ddot{\text{r}}}$ ,  $D_{\text{ни}}^{\text{d} \ddot{\text{a}} \text{н} \ddot{\text{r}}}$  =  $D_1 + D_2 + D_3 + D_4$ ,  $\Delta D = D_{\text{ни}}^{\text{y} \ddot{\text{e}} \text{н} \ddot{\text{r}}} - D_{\text{ни}}^{\text{d} \ddot{\text{a}} \text{н} \ddot{\text{r}}}$  (D- оптическая плотность).

Теплота образования  $\pi$ - $\pi$ -,  $\pi$ -H-комплексов ( $-\Delta H_{298}^0$ , AM1) и константа равновесия ( $^1\text{H}$  ЯМР,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) равны 16.6-6.2 кДж/моль и 0.22-0.11 л/моль. Участие С=C в комплексе определено по данным УФ (рис. 2), а величины  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^2$  ( $^{13}\text{C}$  ЯМР) для АН, МА, N-ВП в смеси с ПБ составляют: -0.126 и -0.207, -0.288, -0.287, -0.152, -0.160, -0.180, -0.181 м.д. Впервые количественно изучен распад комплексов при сополимеризации в смеси мономеров.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДИНОЧНОЙ ЦЕПИ СОПОЛИМЕРА ИЗ ГИБКИХ И ПОЛУЖЕСТКИХ БЛОКОВ

**Иванов В.А.<sup>1</sup>, Мартемьянова Ю.А.<sup>1</sup>, Пауль В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*119991, ГСП-1, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет*

<sup>2</sup>*Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle (Saale), Germany  
e-mail: [ivanov@polly.phys.msu.ru](mailto:ivanov@polly.phys.msu.ru)*

Изучаются конформационные свойства одиночной цепи полиблок-сополимера, состоящего из гибких и полужестких блоков. Мономерные звенья различных блоков эквивалентны в смысле потенциала объемных взаимодействий, но отличаются внутримолекулярным изгибным потенциалом между последовательными связями вдоль цепи. Рассмотрены регулярные первичные последовательности гибких и полужестких блоков в цепи сополимера с равным содержанием звеньев блоков обоих типов. Варьировалась длина блоков и параметр жесткости полужесткого блока. Моделирование было выполнено с помощью метода Монте-Карло с использованием алгоритма Ванга-Ландау и решеточной модели цепи с флуктуирующей длиной связей, для которой диаграммы состояний одиночной гибкой и полужесткой гомополимерной цепи были определены ранее.

Представлены данные о различных нетривиальных глобулярных морфологиях, которые мы получили в нашей модели для различных значений длины блока и параметра жесткости. Показано, что коллапс цепи может произойти в один или в два этапа в зависимости от значений этих двух параметров, и обсуждается неоднородность внутриглобулярного распределения мономерных звеньев гибких и полужестких блоков. Для короткой длины блока и/или большой жесткости коллапс происходит в два этапа, потому что он идет через промежуточные метастабильные структуры, такие как конформации в форме "гантели". В таких конформациях полужесткие блоки образуют ядро глобулы в форме цилиндра, а гибкие блоки образуют два домена полусферической формы на обоих концах такого цилиндра. Для большой длины блока и/или небольшой жесткости коллапс является одностадийным, и в типичной конформации гибкие блоки образуют сферическое ядро глобулы, а полужесткие блоки расположены на поверхности глобулы и образуют намотку вокруг этого ядра.

*Данная работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-91334-ННИО\_a и 12-03-31254-мол\_a) и Немецкого научно-исследовательского общества (проект PA 473/10-1).*

## О РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ РАСПЛАВОВ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

**Иванова А.Н.<sup>\*</sup>, Кучанов С.И.<sup>\*\*</sup>, Шагинян Ш.А.<sup>\*\*\*</sup>, Маневич Л.И.<sup>\*\*\*</sup>**

<sup>\*</sup> Учреждение Российской академии наук Институт Проблем химической физики  
142432, Черноголовка Московская обл., пр. ак. Н.Н. Семенова, 1. [ivanova@icp.ac.ru](mailto:ivanova@icp.ac.ru)

<sup>\*\*</sup> Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. Н.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

<sup>\*\*\*</sup> Учреждение Российской академии наук Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

На основе бифуркационного анализа с последующим использованием продолжения по параметру, характеризующему отклонение температуры рассматриваемой системы от ее значения на спинодали, исследованы особенности фазового поведения мультислочных полидисперсных сополимеров с учетом их сжимаемости. К таким особенностям относится, прежде всего, конкуренция между микрофазным и макрофазным разделением в условиях, когда локальная неустойчивость однородного состояния при достижении спинодали соответствует лишь макрофазному разделению. Показано, что, тем не менее, в зависимости от структурных параметров глобальная неустойчивость, характеризуемая гиперповерхностью точек помутнения, может иметь следствием как макрофазное, так и микрофазное разделение. В рассматриваемом случае формирование неоднородных структур возможно лишь в результате вторичной потери устойчивости состояния, ответившегося от состояния однородного расплава в точке спинодали. В работе впервые обнаружена неожиданная закономерность, которая состоит в разделении области неустойчивости этого состояния на три температурных диапазона. Два крайних диапазона, примыкающие к точке спинодали и второй граничной точкой, в которой наблюдается поворот экстремали в сторону более низких температур, характеризуются одним и тем же интервалом волновых чисел неоднородных экстремалей, ответвляющихся от однородной экстремали. Все эти экстремали после достижения точек поворота становятся локально устойчивыми. Численные расчеты показали неожиданную картину: все такие периодические структуры при продолжении после поворота в сторону падения температуры, достигают точку помутнения при одной и той же температуре, что и однородная экстремаль. Неоднородные же экстремали, ответвляющиеся в среднем температурном диапазоне, не достигают точек помутнения. При увеличении температуры сначала неоднородность их растет, затем, после ее максимума, падает и структура снова сливается с однородной экстремалью. В заключение отметим, что использованная в статье методология позволяет свести глобальную нелинейную проблему определения неоднородной структуры полимерного расплава к последовательному решению хоть и сложных, но линейных задач.

# ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ СВЕРХВЫСОКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

Курганов А.А., Викторова Е.Н., Королев А.А., Канатьева А.Ю.

*ИНХС РАН, [kanatieva@ips.ac.ru](mailto:kanatieva@ips.ac.ru)*

Современные теории как эксклюзионной, так и гидродинамической хроматографии, не предполагают какой-либо зависимости результатов разделения от скорости потока подвижной фазы. Однако такая зависимость часто отмечалась в литературе и связывалась авторами с конформационными изменениями макромолекул при их движении в потоке жидкости по хроматографической колонке. Проведенные нами эксперименты показали наличие зависимости профиля элюирования полимеров для полистиролов с ММ  $2 \times 10^7$ ,  $8 \times 10^6$  и  $4 \times 10^6$  Да от скорости потока подвижной фазы. Было обнаружено, что полистирол с ММ  $2 \times 10^7$  Да при малых скоростях потока элюируется в форме одиночного почти симметричного Гаусового пика, который начинает раздваиваться при повышении скорости потока. Чем выше скорость потока элюента, тем дальше расходятся два новых пика от исходного, но полностью разделить их не удастся даже при самой высокой скорости потока элюента, достигнутой в данной работе. Аналогичная зависимость профиля элюирования полимера от скорости потока элюента наблюдается и для полистирольных стандартов с ММ  $8.91 \times 10^6$  и  $4.41 \times 10^6$  Да, но диапазон изменений относительного удерживания для этих полимеров заметно меньше. С хроматографической точки зрения подобная трансформация формы пиков может свидетельствовать о наличии динамического равновесия, в котором участвует разделяемое соединение. Примером подобного рода процессов могут служить обратимые реакции первого порядка, хорошо изученные в хроматографии на примере реакций изомеризации и рацемизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 13-03-0068 и Гранта Президента РФ № МК-2241.2013.3.

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК. МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**Комаров П.В.**<sup>1,2</sup>, **Иванов В.А.**<sup>3</sup>, **Chiu Y.-T.**<sup>4</sup>, **Chen J.-P.**<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*ИНЭОС РАН, 119991 г. Москва, ул. Вавилова, pv\_komarov@mail.ru*

<sup>2</sup>*ТвГУ, 170002 г. Тверь, Садовый пер. 35*

<sup>3</sup>*Физический факультет МГУ, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр.2*

<sup>4</sup>*Industrial Technological Research Institute, 31040 Chutung, Hsin-Chu, Taiwan*

Полиакрилонитрил (ПАН) является основным видом сырья для получения нитей-прекурсоров для производства высокопрочных углеродных волокон (УВ). Считается, что использование углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет увеличивать степень кристалличности полимерной матрицы, что может придавать композитам на основе ПАН дополнительную прочность. При получении нитей прекурсоров мокрым способом вязкий концентрированный раствор полимера (прядельный раствор) экструдируется через фильеру в ванну, содержащую осадитель для полимера. Как правило в качестве осадителя используют смесь воды и растворителя. Струя прядельного раствора в осадительной ванне коагулирует, что сопровождается резким увеличением ее эффективной вязкости в результате диффузии растворителя в осадительную ванну и осадителя внутрь формирующейся нити. В зависимости от условий коагуляции (определяемой соотношением вода/растворитель) меняется внутренняя структура волокна.

Целью данной работы было исследование методами компьютерного моделирования влияния весовой доли наполнителя УНТ и жесткости осадительной ванны на структуру композита ПАН/УНТ. На основе динамического метода функционала плотности была разработана крупнозернистая модель прядельного раствора, которая позволила промоделировать систему ПАН/УНТ/растворитель/вода в зависимости от соотношения ее компонент.

В результате выполненного моделирования было показано, что наибольшей однородностью структуры обладает система, получаемая с малой весовой долей наполнителя и в случае мягкой осадительной ванны. Последнее хорошо согласуется с данными из литературных источников.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ СЛУЧАЙНЫХ МАРКОВСКИХ ПРОЦЕССОВ

<sup>1</sup>Падохин В.А., акад. <sup>2</sup>Ганиев Р.Ф., <sup>1</sup>Кочкина Н.Е.

<sup>1</sup>*Институт химии растворов РАН, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д.1,*

<sup>2</sup>*Научный центр нелинейной волновой механики и технологии РАН, Россия, г. Москва, ул.  
Бардина, д. 4, vap@isc-ras.ru*

Предложен стохастический подход к построению вероятностных моделей механодеструкции макромолекул высокомолекулярных соединений. В качестве базовой функции, описывающей состояние макромолекул полимера в процессе их деструкции, выбрана числовая плотность распределения макромолекул по массам (ММР). Исходными для построения моделей кинетики механодеструкции являлись известные в теории случайных процессов обобщённые уравнения Колмогорова-Чепмена-Смолуховского (К-Ц-С) и уравнение Ланжевена. Из уравнения Колмогорова-Чепмена-Смолуховского строго выведена интегро-дифференциальная модель кинетики механодеструкции высокомолекулярных систем. Показано, что в частном случае интегро-дифференциальная модель кинетики механодеструкции порождает известное в литературе ММР распределение Кремера-Лансинга. Рассмотрены более общие стохастические модели кинетики механодеструкции в аппаратах с различной гидродинамической структурой потоков. Показано, что обобщенное уравнение Ланжевена может «порождать» как интегро-дифференциальные, так и диффузионные модели кинетики механодеструкции. На основе математического аппарата теории стохастических дифференциальных уравнений построены и проанализированы обобщённые диффузионные модели кинетики механодеструкции высокомолекулярных соединений. Показано, в частности, что один из вариантов диффузионной модели кинетики механодеструкции в асимптотическом пределе порождает известное в литературе ММР распределение Танга. Проанализирован один из вариантов этого уравнения и получено его аналитическое решение.

Рассмотрены перспективы использования математического аппарата теории марковских процессов для построения моделей механодеструкции высокомолекулярных в полимерах.

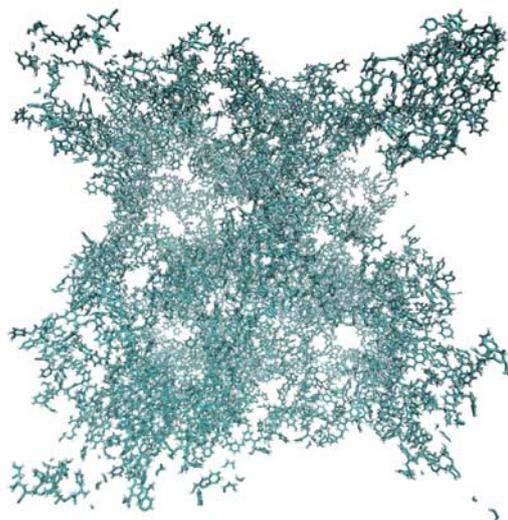
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-08-97608-р-центр-а и № 12-08-00737-а).

## МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

**Лазутин А.А., Глаголев М.К., Василевская В.В.**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991, ГСП-1, Москва, В-334, Ул. Вавилова, 28  
lazutin@polly.phys.msu.ru*

Сверхсшитый полистирол обладает огромной внутренней поверхностью, имеет ажурную структуру, обладает уникально высокой сорбционной емкостью по отношению к органическим веществам, находящимся в водных или воздушных средах и способен набухать в любых органических и неорганических растворителях[1]. Несмотря на практическую значимость, до сих пор остаются не достаточно ясными причины столь необычного поведения и особенности строения сверхсшитого полистирола. В данной работе методом мультимасштабного моделирования исследован процесс синтеза сверхсшитого полистирола, посредством сшивания линейных макромолекул монохлордиметилловым эфиром в дихлорэтано в присутствии катализатора. Расчеты включают цепочку "квантовая механика – атомистическое моделирование – мезоскопическое описание – макроскопические свойства материалов", а их результаты находятся в хорошем соответствии с результатами эксперимента.



Мгновенный снимок ячейки сверхсшитого полистирола в дихлорэтано (растворитель не показан).

[1]. V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa. *Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials*. - *Comprehensive Analytical Chemistry 2010*, 56

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 8021) и Российского фонда фундаментальных исследований. Расчеты проведены с использованием ресурсов суперкомпьютера СКИФ МГУ "Чебышев".

# ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ И ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОЛЬЦЕВЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

**Лазутин А.А., Василевская В.В., Kenmotsu T., Yoshikawa K.**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,*

*119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

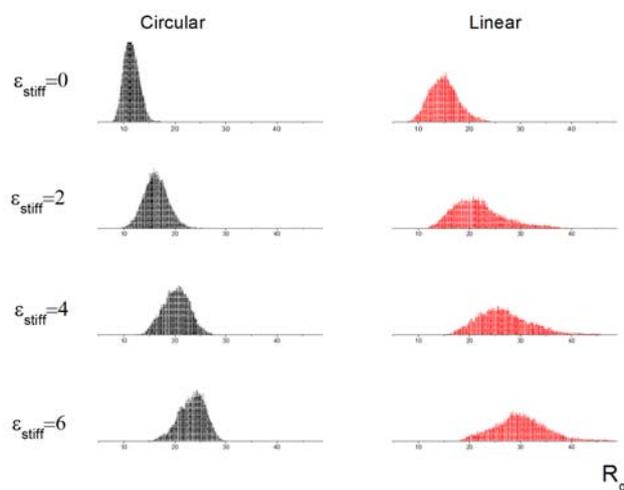
*Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University, Kyotanabe 610-0394, Japan*

Методом компьютерного эксперимента изучены кольцевые макромолекулы различной жесткости.



**Модель кольцевой полимерной цепи**

Конформационные свойства и динамическое поведение таких макромолекул были сопоставлены со свойствами соответствующих линейных макромолекул, а также кольцевых и линейных макромолекул ДНК, жесткость которых варьировалась посредством введения различных интеркалирующих меток.



**Распределения кольцевых и линейных макромолекул по размерам в зависимости от жесткости**

Результаты расчетов находятся в согласии с данными эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-92109-ЯФ\_a) и ОХНМ РАН (программа «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений»). Расчеты проведены с использованием ресурсов суперкомпьютера СКИФ МГУ “Чебышев”.

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИЗИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Маркелов Д.А.,<sup>1,2</sup> Фалькович С.Г.,<sup>1,2</sup> Неелов И.М.,<sup>2,3</sup> Даринский А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

Проведено полно-атомное молекулярно-динамическое моделирование лизиновых дендримеров второй и четвертой генерации в водном растворе при различных температурах ( $T = 283\text{K}$ ,  $300\text{K}$ ,  $323\text{K}$ ,  $343\text{K}$  и  $363\text{K}$ ). Показано, что такие характеристики дендримеров как радиус инерции и его функция распределения, профиль плотности мономеров и распределения концевых групп и точек ветвления практически не меняются в рассмотренном температурном интервале, что отражает жесткость их структуры.

Поступательная и вращательная диффузия дендримеров хорошо описываются моделью непроницаемой сферы в вязкой жидкости, и влияние температуры на эти характеристики определяется температурной зависимостью вязкости растворителя.

Жесткость структуры лизиновых дендримеров проявляется и в ориентационной сегментальной подвижности. В частности, ориентационная подвижность концевых сегментов зависит от числа поколений в дендримере в отличие от гибкоцепных дендримеров типа карбосилановых, где эта подвижность нечувствительна к размер дендримера. Этот эффект связан с большим вкладом вращения как целого в ориентационную сегментальную подвижность для дендримеров с внутренней жесткостью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ грантов 12-03-31243, 12-03-33155 и 13-03-00524). Вычислительные ресурсы и программные пакеты были предоставлены МГУ (суперкомпьютер Ломоносов).*

## **СРЕДНЕ-ПОЛЕВАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА БЕЛКОВОЙ/ПОЛИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ, РАСТЯГИВАЕМОЙ ВНЕШНЕЙ СИЛОЙ**

**Мейлихов Е.З., Фарзетдинова Р.М.**

*НИЦ «Курчатовский институт» 123182 Москва, Россия*

*meilikhov@yandex.ru*

В последнее время появились методы исследования одиночных белковых макромолекул. Так, в экспериментах по механическому растяжению белков внешняя растягивающая сила прикладывается к противоположным аминокислотным остаткам белка, и расстояние между ними измеряется как функция приложенной силы. Большинство подобных зависимостей обладает общим свойством – когда сила достигает некоторой критической величины, белок начинает «течь». Это – фазовый переход, при котором длина белка быстро растет при почти постоянной силе. Описать этот переход можно с помощью теории сетей (графов) [1]. В рамках этой теории мы изучаем фазовый переход белка из упругого в пластичное состояние под действием растягивающей силы. Показано, что с ростом силы происходит резкое падение прочности белка, при котором он теряет свою жесткость и становится пластичным. Вблизи этого перехода прочность белка падает в соответствии с теорией перколяции. Критическая сила зависит от среднего числа слабых связей на один остаток – чем больше это число, тем больше сила, которая индуцирует переход белка в пластичное состояние. Белки со средним числом связей, меньшим некоторого, не могут существовать в глобулярном состоянии – произвольно малая сила их разрушает. Вдали от перехода зависимость критической силы от растяжения – логарифмическая, что согласуется с численными расчетами и экспериментом. Мы полагаем, что средне-полевая модель адекватно описывает интегральные механические свойства белковых макромолекул.

1. Meilikhov E.Z., Farzetdinova R.M., J.Biol. Phys.: Volume 39, Issue 4 (2013), pp. 673-685

## ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК, ОБРАЗОВАННЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

**Мисорин А.К.<sup>1</sup>, Полоцкий А.А.<sup>2</sup>, Бирштейн Т.М.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д.1

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31.

*misorinak@gmail.com*

Развитие современных методов синтеза макромолекул заданной сложной архитектуры позволяет создавать привитые слои (полимерные щётки) из разветвленных макромолекул – звёзд и дендронов. Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию деформации плоских щёток, образованных привитыми звёздами (дендронами первой генерации). Цель работы — установление закономерностей поведения таких щёток при их сжатии непроницаемой плоскостью. Поставленная задача решалась с использованием двух подходов: моделирование численным методом самосогласованного поля (ССП) Схойтенса-Флира и построение простой аналитической теории, основанной на предположении о постоянстве плотности полимера в щётке. Были рассмотрены щётки из звёзд с разным числом лучей, при вариации в широком диапазоне плотности прививки звёзд к поверхности. Получены зависимости силы реакции от степени сжатия щётки.

Было установлено, что при эквивалентном количестве привитого полимера на единицу поверхности щетка из звёзд с бóльшим числом лучей имеет бóльшую толщину в невозмущенном состоянии, что, приводит к бóльшей силе реакции при заданной величине деформации. Сравнение свойств щёток из звёзд и линейных полимеров одинаковой молекулярной массы, привитых с одной той же плотностью прививки, показало, что, в этом случае бóльшую толщину и лучшие барьерные свойства имеет щётка из линейных макромолекул. Проанализировано влияние деформации на «двухпопуляционную» структуру щёток из звёзд. Показано, что сжатие изменяет соотношение «растянутых» и «нерастянутых» звёзд в щётке, причём характер зависимости «популяционного» состава существенно зависит от плотности прививки звёзд в щётке.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00969а).*

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА P-ООД

**Назарычев В.М., Ларин С.В., Гуртовенко А.А., Люлин С.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия, nazarychev@imc.macro.ru*

В настоящее время термопластичные полиимиды (ПИ) привлекают внимание исследователей из-за роста числа областей их практического использования. В данной работе выполнено теоретическое исследование механических характеристик блочного образца полиимида P-ООД (Рис.1.) и нанокompозита на его основе, армированного одностенными углеродными нанотрубками.

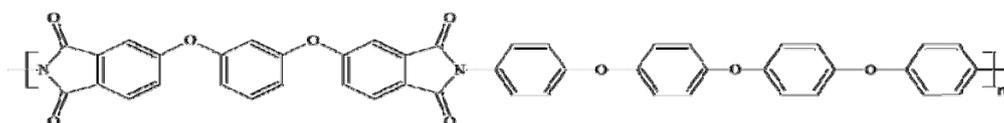


Рис.1. Химическая структура повторяющегося звена ПИ P-ООД.

Компьютерное моделирование было выполнено методом молекулярной динамики (пакет Gromacs) с использованием собственных программ обработки данных. Подробное описание методики моделирования, создания равновесного образца и параметризации электростатических взаимодействий (ЭВ) приведено в работах [1-3]. Расчет механических характеристик был выполнен с помощью приложения одноосного аффинного растяжения к границам периодической ячейки моделирования. Было изучено влияние степени уравнивания системы, метода параметризации ЭВ, скорости охлаждения, скорости деформации, молекулярной массы полимерного образца, температуры, давления и массовой доли углеродного нанонаполнителя на значения модуля Юнга. Анализ полученных данных позволил установить, что модуль Юнга рассмотренных систем во многом определяется методом параметризации ЭВ, предысторией охлаждения образца, скоростью деформации и массовой долей наполнителя и не зависит от степени уравнивания и молекулярной массы полимера.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 8023) и РФФИ (код проекта 12-03-31324\_мол\_а)

### Список литературы

[1] Lyulin S.V. et al. Polymer Science Ser. A, **54**, 631 (2012). [2] Nazarychev V.M. et al. Polymer Science Ser. A, **55**, 570 (2013). [3] Lyulin S.V. et al. Macromolecules, **46**, 6357 (2013).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА МОНОМЕРОВ К ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИСТА<sup>i</sup>

**Настулявичус А.А., Максимова О.Г., Баруздина О.С., Байджанов А.Р.**

*Череповецкий государственный университет, [ganuary\\_moon@mail.ru](mailto:ganuary_moon@mail.ru)*

Для повышения эффективности технологических процессов и улучшения качества производимой продукции, в лабораториях ЧГУ и в цехе полимерных покрытий металла (ЦППМ) на ОАО «Северсталь» проводятся исследования поверхностей полимерных покрытий металлопроката с помощью различных физических методов. Стойкость покрытия определяется физико-химическими свойствами, которые удобно исследовать методами компьютерного моделирования.

Цель данной работы заключается в создании компьютерной 3d-модели процессов движения и прилипания молекулы к листу металлопроката. Было рассмотрено движение системы мономеров и полимерной цепочки внутри растворителя. Для решения задачи применяется метод молекулярной динамики. Цепочка движется внутри растворителя с заданной концентрацией. В качестве математической модели полимерной системы была выбрана модель Каргина-Слонимского.

Проведены исследования транспорта полимерных молекул и системы отдельных мономеров к поверхности металла. Приведены временные зависимости доли мономеров, достигших поверхности металла. Показано, что оптимальным для достижений лакокрасочного материала (ЛКМ) к поверхности металла является следующий режим: первоначально ЛКМ является низкомолекулярным веществом, одновременно в процессе сушки происходит миграция мономеров и их полимеризация.

---

<sup>i</sup> Работа выполнена и поддержана в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (грант №14.В37.21.0075 )

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ХИТИНА И ХИТОЗАНА В БИОРЕСОРБИРУЕМЫХ КОМПОЗИТАХ

Округин Б.М.<sup>1</sup>, Ильяш М.Ю.<sup>2</sup>, Неелов И.М.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

В последнее время для создания биосовместимых композитов используются природные биоресорбируемые полисахариды и, в частности, хитин и хитозан. В экспериментальных работах было недавно показано, что наночастицы наполнителя (хитина) в композите дополнительно ориентируют молекулы хитозана, однако механизм ориентации был не ясен. Чтобы понять молекулярный механизм этой ориентации мы провели минимизацию энергии и короткое молекулярно-динамическое моделирование (с силовыми полями OPLS и AMBER94) для систем, содержащих одну молекулу хитозана на поверхности хитинового нанокристаллита. Каждый хитиновый нанокристаллит в нашем моделировании содержал 16 цепей хитина (по 4 цепи в каждом из 4-х слоев), состоящих из 8 мономеров. Начальные конформации хитиновых цепей в нанокристаллите были взяты из кристаллической структуры  $\alpha$ -хитина. Хитозановая цепь в нашем моделировании также состояла из 8 мономеров и имела длину близкую к размеру хитинового нанокристаллита. Для изучения влияния угла ориентации  $f$  цепи хитозана относительно цепей хитина на энергию ее взаимодействия с поверхностью нанокристаллита мы взяли несколько различных начальных углов  $f$  от  $f = 0$  до  $180^\circ$ , где угол  $0^\circ$  соответствует ориентации цепи хитозана, параллельной цепям хитина в кристаллите, а угол  $180^\circ$  – антипараллельной. Было показано, что параллельная (а также, хотя и в меньшей степени, антипараллельная) ориентация цепей хитозана относительно нанокристаллитов хитина выгоднее, чем их расположение под углом друг к другу, что приводит к дополнительной ориентации макромолекул хитозана хитиновым наполнителем. Этот результат находится в соответствии с экспериментом, который демонстрируют, что хитозановые цепи ориентированы частицами хитина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ грантов 13-03-00524 и 13-03-00728). Вычислительные ресурсы и программные пакеты были предоставлены МГУ (суперкомпьютер Ломоносов).*

## ПАРАМЕТРЫ КИСЛОТНОСТИ ПОЛИАМФОЛИТОВ И МЕТОД ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**Нестеронок П.В., Солдатов В.С.**

*Институт Физико-Органической Химии НАН Беларуси*

*220072 Минск, Сурганова 13, [petr.nester@gmail.com](mailto:petr.nester@gmail.com)*

Вопрос о кислотно-основных свойствах ионогенных групп полиамфолитов изучен недостаточно. В литературе имеется всего несколько работ, в которых по кривой потенциометрического титрования (КПТ) сделаны попытки охарактеризовать кислотно-основные свойства некоторых полиамфолитов [1]. При анализе КПТ используется только ожидаемое по способу получения строение функциональных групп в полимерной матрице полиамфолита, по которому затем оцениваются предполагаемая кислотная сила группы и соответствующая ей область нейтрализации.

В работе [2] предложена модель в которой потенциометрическое титрование ионитов рассматривается как частный случай ионного обмена между ионитом и находящимся в растворе титрантом, а также метод компьютерного анализа КПТ ионитов путем ее реконструкции по трем константам – параметрам кислотности. Метод дает хорошие результаты применительно к полифункциональным анионитам и катионитам с неразрешенными точками эквивалентности. Однако его невозможно напрямую использовать применительно к полиамфолитам.

Основная цель данной работы состоит в том, чтобы предложить вариант метода определения кислотно-основных свойств полиамфолитов в котором учтены особенности их титрования. Нами показано, что кривые титрования не позволяют количественно определять число и тип ионогенных групп (катионообменные, анионообменные) полиамфолитов. Теоретически существует возможность того, что одна и та же КПТ может соответствовать двум (и более) полиамфолитам с одинаковой обменной емкостью, но с различными как по составу, так и по кислотно-основным свойствам группами. Для выявления интегрированных в КПТ процессов нейтрализации катионообменных и анионообменных групп нами предложено использовать данные о насыщении полиамфолитом и катионами и анионами титранта в зависимости от pH равновесного раствора. Использование данного подхода позволило нам разработать метод определения параметров кислотности полиамфолитов по средствам компьютерного анализа приведенных выше зависимостей.

1. Зареченский В.М., Хорошевский Ю.М. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 9. С. 1499 – 1504.

2. Soldatov V.S. // React. & Funct. Pol. 1998. Vol. 38. P. 73 – 112.

## ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ

**Никитин А.Н.<sup>1</sup>, Hutchinson R.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт Проблем Лазерных и Информационных Технологий РАН, г.Шатура Московской области, ул. Святоозерская, д. 1; E-mail: anatoly\_nikitin@mail.ru*

<sup>2</sup>*Department of Chemical Engineering, Dupuis Hall, Queen's University, Kingston, Canada*

На основе экспериментальных и теоретических исследований кинетические аномалии при полимеризации акрилатов, известные с начала 60-х годов прошлого столетия, были обоснованы в начале этого века наличием внутримолекулярной передачи цепи при этой полимеризации. Эта передача цепи приводит к появлению в системе третичных радикалов, реактивность которых значительно понижена по сравнению с реактивностью вторичных радикалов, что и обуславливает некоторые особенности полимеризации акрилатов.

В данной работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния других факторов, связанных с появлением третичных радикалов, на кинетику радикальной полимеризации акрилатов. С учетом структур вторичных и третичных радикалов впервые предложена модель предконцевого звена для полимеризации акрилатов. Показано, что влияние предконцевого звена может быть дополнительным фактором, усложняющим кинетику этой полимеризации, особенно при уменьшении концентрации акрилата, что является важным при исследовании сополимеризации акрилатов с другими мономерами и их полимеризации в растворе. Получены новые аналитические выражения для расчета концентраций радикалов, скорости полимеризации, средней константы реакции роста цепи, уровня разветвлений и средней длины цепи с учетом влияния предконцевого звена. При высоких температурах ( $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) становятся существенными такие факторы как реакции  $\beta$ -распада третичных радикалов с образованием макромономеров и участие этих макромономеров в реакции роста радикалов. Показано, что экспериментальные зависимости среднечисловых и средневесовых молекулярных масс удается описать удовлетворительно только с учетом реакции присоединения макромономеров к вторичным радикалам. Эти макромомеры имеет важное практическое применение для синтеза привитых сополимеров. Путем аппроксимации расчетных зависимостей экспериментальным для н-бутилакрилата получены значения кинетических констант для реакций  $\beta$ -распада и присоединения макромономеров к вторичному радикалу. Также приведены соотношения, позволяющие определить, когда те или иные реакции, связанные с внутримолекулярной передачей цепи, должны быть учтены при описании кинетики полимеризации акрилатов.

## НОВЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

**Никитин А.Н.<sup>1</sup>, Hutchinson R.A.<sup>2</sup>, Buback M.<sup>3</sup>, Hesse P.<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup>*Институт Проблем Лазерных и Информационных Технологий РАН, г. Шатура Московской области, ул. Святоозерская, д. 1; E-mail: [anatoly\\_nikitin@mail.ru](mailto:anatoly_nikitin@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Department of Chemical Engineering, Dupuis Hall, Queen's University, Kingston, Canada*

<sup>3</sup>*Institute for Physical Chemistry, University of Göttingen, Tammannstrasse 6, Göttingen, Germany*

<sup>4</sup>*BASF SE, Polymer Process Development, GME/W – B001, D-67056 Ludwigshafen, Germany*

Несмотря на наличие известных и практически одинаковых по точности методов Майо и Клея-Гильберта для нахождения константы скорости реакции передачи цепи (на мономер, на инициатор, т. д), разработка более точных и альтернативных методов определения этой константы до сих пор представляет определенный интерес.

В настоящее время, методы с использованием импульсно-периодического лазерного излучения для инициирования радикальной полимеризации являются наиболее надежными и точными для определения кинетических параметров полимеризации. В данной работе разработан новый метод определения константы передачи цепи с применением такого инициирования. В этом методе фотополимерные смеси предлагается облучить излучением разной частоты с последующим анализом молекулярно-массовых распределений, полученных с помощью гель проникающего хроматографа. Для определения константы передачи цепи предлагается выбрать те распределения, которые содержат информацию о пиках, связанных как с обрывом цепи, так и с передачей цепи. Для определенного соотношения высот этих пиков имеет место соотношение

$$k_{trA}[A] = bf_a$$

где  $k_{trA}$  – константа передачи цепи на агент А,  $f_a$  – частота лазерного излучения и  $b$  – константа, определяемая путем моделирования. Достоинством предложенного на основе этого соотношения метода определения  $k_{trA}$  является то, что можно также определить закон зависимости этой константы от длины цепи.

Метод был успешно применен для определения константы передачи цепи на н-додецилмеркаптан для полимеризации н-бутилметакрилата при температурах –11, 0, 25 и 40 °С. Параметры Аррениуса для этой константы были определены равными  $A(k_{trA}) = (2.2 \pm 0.6) \times 10^6 \text{ сек}^{-1}$  and  $E_a(k_{trA}) = (22.1 \pm 0.7) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СШИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПЕРОКСИДАМИ НА ПЛАСТОМЕТРЕ БРАБЕНДЕРА

**Панкратов А.В., Панов Ю.Т., Фридман О.А.**

*Владимирский государственный университет, Россия, г. Владимир, ул. Горького, 87,*

*e-mail: [eklip.nauka@mail.ru](mailto:eklip.nauka@mail.ru)*

Как известно, процесс сшивки полиэтилена сопровождается значительным изменением вязкости расплава, что позволяет использовать изменение вязкости расплава как показатель степени сшивки. Однако, когда степень сшивки превышает 20%, применение традиционных методов измерения вязкости становится невозможным. В настоящей работе мы использовали пластометр Брабендера для изучения процесса сшивки пероксидами полиэтилена высокого давления.

Методика проведения эксперимента заключалась в том, что в камеру пластометра загружали навеску полиэтилена и после того как образовывался однородный расплав (крутящий момент перестает изменяться во времени), добавляли пероксид дикумила. После добавления пероксида крутящий момент резко возрастает, а затем несколько снижается и выходит на постоянное значение. Чем выше количество введенного пероксида, тем, естественно, выше степень сшивки и, соответственно, величина постоянного значения крутящего момента. Степень сшивки также контролировали по содержанию гель-фракции в сшитом продукте. При увеличении концентрации сшивающего агента от 0,3 до 0,9 массовых частей степень сшивки возрастала от 40 до 80%.

Нами исследована температурная зависимость времени выхода на постоянное значение крутящего момента при одной и той же концентрации пероксида. Применяя метод трансформации кинетических кривых [1], можно использовать данные по времени выхода на постоянное значение (что означает завершение процесса сшивки при заданной концентрации сшивающего агента) для расчета энергии активации реакции сшивания.

Полученное значение энергии активации 35 Дж/моль соответствует литературным данным. Методика была применена при исследовании процесса получения химически сшитого пенополиэтилена.

### Литература

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. Б.П. Никольского. – Л.:Химия, 1987. – с. 723-724.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ГЕТЕРОПОЛИМЕРОВ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ С ПОМОЩЬЮ ПРОСТОЙ МОДЕЛИ

**Полоцкий А.А.**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,*

*199004 Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31.*

*alexey.polotsky@gmail.com*

Рассмотрена адсорбция случайного АВ-сополимера на случайной поверхности, содержащей сайты двух типов (а и b). Для решения задачи выбрана упрощённая двумерная модель частично направленного полимера. Такая модель позволяет избежать сложностей, связанных, в частности, с возможной многократными «посещениями» одного и того же сайта разными звеньями цепи, и решить задачу точно. Для этого была использована комбинация метода производящих функций (большого канонического ансамбля) и приближения «размороженного» беспорядка - последнее дает хорошую оценку для точки адсорбционного перехода. Исследовано влияние характера корреляций в сополимере и на поверхности на точку перехода. Показано что при определенном выборе параметров взаимодействия между мономерами и сайтами на температуру перехода влияет согласованность корреляций в сополимере и на поверхность, при этом некоррелированный (бернуллевский) сополимер оказывается «нечувствительным» к корреляциям на поверхности – температура перехода при этом не изменяется. Такой же эффект был обнаружен ранее другими авторами при компьютерном моделировании на более реалистичных полимерных моделях. Показано, как развитый формализм может быть распространен на случай регулярных (периодических) сополимеров и поверхностей.

## МЕЗОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В ДИНАМИКЕ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД. ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ТЕЧЕНИЯ НА ЕЕ ОСНОВЕ

**Пышнограй Г.В., Мерзликина Д.А., Толстых М.Ю.**

*Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, Молодежная, 55,  
pyshnogra@mail.ru*

Поведение полимерных материалов существенно отличается от поведения традиционных объектов изучения, что обусловлено сложностью их структуры, совмещающей порядок твердых тел и хаос жидкостей. В силу этих особенностей строения полимерные материалы обладают уникальными свойствами: способностью к большим необратимым деформациям в состоянии высокоэластичности; твердостью и текучестью в зависимости от времени (частоты) деформирования. При этом полимеры, встречающиеся на практике, могут обладать существенной полидисперсностью и разветвленной структурой. Это приводит к необходимости учета многих релаксационных процессов при записи реологического уравнения состояния. В данной работе для построения реологического определяющего соотношения используется реологическая модель, обобщенная на случай учета нескольких невзаимодействующих мод. Каждая из таких мод соответствует учету в тензоре напряжений вкладов той или иной полимерной фракции и характеризуется своим временем релаксации и вязкостью. При этом для получения реологического определяющего соотношения в случае одной моды был использован микроструктурный подход, позволяющий проследить связь между макро- и микрохарактеристиками полимерной системы. Изучение движений с одним временем релаксации было проведено на основе динамики суспензии невзаимодействующих нелинейных гантелей. При этом удалось существенно расширить применимость реологической модели по частоте внешнего воздействия на полимер и, таким образом, появляется возможность описания с единых теоретических позиций достаточно медленных течений как полидисперсных линейных, так и разветвленных полимеров.

## МЕЗОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В ДИНАМИКЕ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД. 3D ТЕЧЕНИЕ В КАНАЛЕ С ПРЯМОУГОЛЬНЫМ СЕЧЕНИЕМ

**Пышнограй Г.В.<sup>1</sup>, Толстых М.Ю.<sup>1</sup>, Кошелев К.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, Молодежная, 55,*  
[pyshnogra@mail.ru](mailto:pyshnogra@mail.ru)

<sup>2</sup> *Институт водных и экологических проблем СОРАН, 656038, Барнаул, Молодежная, 1*

В работе приводятся результаты численного решения задачи о расчете трехмерного профиля скорости нелинейной вязкоупругой жидкости в канале с прямоугольным сечением. Реологическое поведение полимерного расплава описано в рамках модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского. Вначале была сформулирована полная гидродинамическая задача для расчета установившегося профиля скорости в исследуемом канале. В качестве дискретного аналога полученной системы дифференциальных уравнений в частных производных использован метод контрольного объема. Численные алгоритмы были реализованы с использованием параллельных вычислений на основе технологии CUDA. Это позволило существенно увеличить количество расчетных ячеек, что сказалось на точности проводимых вычислений. В рамках проводимого исследования было рассмотрено влияние условий прилипания и скольжения на вид профиля скорости и компонент тензора напряжений. При этом пришлось переформулировать полученное ранее выражение для скорости скольжения на твердой границе. Это выражение записано в форме нелинейного граничного условия третьего рода и имеет вид функциональной зависимости между скоростью проскальзывания на стенке и градиентом скорости.

С использованием этого условия были численно рассчитаны установившиеся течения в каналах с квадратным сечением при наличии прилипания и скольжения на границе. Расчеты были выполнены методом. Получено, что при малых значениях градиента давления, профиль скорости близок к параболическому. При этом значения скоростей при учете проскальзывания больше по абсолютной величине.

При более высоких градиентах давления профиль скорости сильнее отличается от параболического в обоих случаях. Для более наглядного представления были построены трехмерные изображения для профилей скорости и компонент тензора напряжений.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗВЕНЬЕВ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРАЛЛИЛЛОВЫМИ ЭФИРАМИ С ПОМОЩЬЮ УКРУПНЕННОЙ МАРКОВСКОЙ МОДЕЛИ

**Родин В.М., Ловчиков В.А., Емельянов Г.А.**

*ФГУП «НИИСК», 198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1*

*rodin\_viktor@mail.ru*

Традиционно рост цепи сополимера описывается кинетическими уравнениями состава, среди которых наибольшее распространение получило уравнение состава Майо-Льюиса. Данная схема учитывает влияние последнего присоединившегося звена на реакционную способность макрорадикала. В кинетических схемах исследователям приходится использовать ряд приближений. Так предполагается, что все реакции роста – реакции первого порядка по каждому мономеру и активному центру. Также имеет место условие стационарности, т.е. равенство скоростей перекрестного роста цепи  $V_{ij} = V_{ji}$ . При невыполнении этих условий невозможен математический вывод уравнения состава.

При переходе от кинетической модели построения цепи к стохастической мы нивелируем данные приближения, оперируя не скоростями реакций  $V_{ij}$ , а вероятностями  $P_{ij}$  перехода из  $i$ -го состояния в  $j$ -ое. В этом случае описание образования цепной макромолекулы при сополимеризации можно представить конечной цепью Маркова.

В данной работе представлена статистическая модель сополимеризации этилена и перфтораллиловых эфиров общей формулы  $CF_2=CF CF_2OR_f$  ( $R_f$  – перфторированный радикал), при влиянии на реакционную способность макрорадикала последнего присоединившегося звена. Рассмотрена модель, учитывающая ориентацию фторированного звена вдоль цепи, а также укрупненная модель без учета данной ориентации. С помощью метода ЯМР-спектроскопии найдены значения переходных вероятностей при росте макроцепи, относительные реакционные способности мономеров, средние величины длин блоков.

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РАСТВОРОВ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТОНКОМ ПЛОСКОМ СЛОЕ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

**Родионова А.С., Иванов В.А., Мартемьянова Ю.А.**

*119991, ГСП-1, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет  
e-mail: [rodionova@polly.phys.msu.ru](mailto:rodionova@polly.phys.msu.ru)*

С помощью компьютерного моделирования изучаются атермические полуразбавленные растворы жесткоцепных полимеров в плоском слое между двумя жесткими поверхностями. Моделирование проводится методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле с использованием решеточной модели цепи с флуктуирующей длиной векторов связи и алгоритма с конформационным смещением выборки.

Главный интерес представляет изучение влияния ширины тонкого слоя полимера на переход между изотропной и нематической фазами в полуразбавленном растворе цепей (явление капиллярной нематизации), а также явление индуцированного поверхностью нематического упорядочения. В предельном случае полубесконечной системы (т.е. для большой толщины пленки) нематическое поверхностное упорядочение сравнивается с теорией индуцированного поверхностью упорядочения для фазовых переходов первого рода. Это упорядочение изучалось ранее на простых решеточных моделях антиферромагнетиков, но никогда не обсуждалось для таких сложных жидкостей, как полуразбавленные или концентрированные растворы жесткоцепных полимеров.

В работе определены зависимости смещения точки нематического перехода (по отношению к точке перехода в свободном объеме) и ширины области гистерезиса от толщины слоя. Определены характеристики обнаруженного перехода от двуосной к одноосной симметрии упорядоченного состояния вблизи поверхностей. Детально изучены профили плотности и параметров порядка в слое. Построена фазовая диаграмма в переменных «плотность – толщина слоя».

*Данная работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-03-91339-ННИО\_а и 12-03-91334-ННИО\_а) и Немецкого научно-исследовательского общества (проект 436 RUS 113/791). Соавторами данной работы являются М.Р.Стукан, М.Мюллер, В.Пауль, К.Биндер.*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ БЕЛКОВОГО МЕДИАТОРА ВИРУСНОЙ ФУЗИИ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

**Сербин А.В.<sup>1,2</sup>, Цветков В.Б.<sup>1,3</sup>, Большиков Б.Д.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ИИХС РАН, <sup>2</sup>НИФ Здоровья, <sup>3</sup>ИБМХ РАМН, Москва, heal@aha.ru

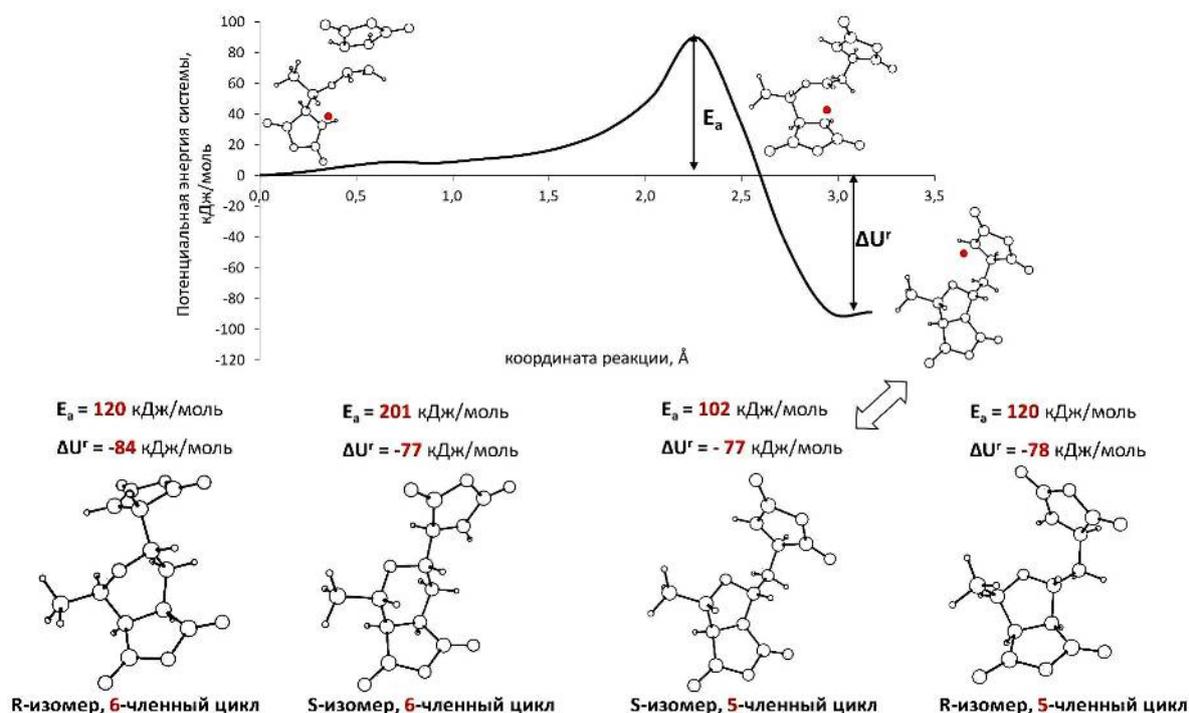
Наноразмерный (2.5×5.1 нм) комплекс [HR1]<sub>3</sub> α-спиралей первых регионов повторяющихся гептад (HR1) трех молекул гликопротеина gp41 оболочки вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) является ключевым медиатором проникновения вируса в клетки на этапе слияния (фузии) оболочки вируса с плазматической мембраной. Методом молекулярной динамики (МД) исследована роль системы Н-связей в самоорганизации [HR1]<sub>3</sub> и ее взаимодействиях с ингибиторами поликарбоксилатного типа, модифицированными боковыми якорными группами. На примере 11-мерной трехъякорной модели M<sub>11+3dNb</sub>, репрезентативно имитирующей полимерный мотив высоко активного ингибитора ВИЧ, и M<sub>11</sub> (аналог без якорей) в условиях МД симуляции (80 нс, при 300 К с учетом сольватации) показано нижеследующее. Комплекс [HR1]<sub>3</sub> в присутствии полиэлектролита сохраняет стабильность своей 3D самоорганизации. При этом используется статистически усреднено (в динамическом равновесии тепловых флуктуаций) ~ 125,3 Н-связей, основная часть (94,9%) которых реализуется для α-спирализации, где доминируют (82,0%) N-H...O=C связи атомов полипептидного остова (в соответствии с классическим порядком повторяющихся гептад ... **a, b, c, d, e, f, g** ... организованных в α-спирали через водородные мостики между *i*-тым и *i*-4-тым остатками), а Н-связи между остовом и боковыми группами аминокислот, либо только между боковыми группами аминокислот реализуются в соотношении 9,1% и 3,8%, соответственно. На межспиральную самосбоку в [HR1]<sub>3</sub> (*coiled-coil*) комплекс задействовано 5,4% Н-связей между атомами: остова (0%), остова-боковых групп (3,8%) и боковых-боковых групп (1,3%). При этом боковые группы в позициях **a** и **d** исключены из внутриспиральной стабилизации, играя решающую роль в межспиральных контактах. Доступными для Н-взаимодействий с внешними лигандами остаются атомы боковых групп в **b, c, e, f, g** позициях: Gln (18 остатков), Arg и Asn (по 6 остатков), Lys, Thr (по 3 остатка). Эти вакансии используют 44 группы -COXH и 11 -O- групп основной цепи M<sub>11</sub>/M<sub>11+3dNb</sub> для формирования сети Н-связей с [HR1]<sub>3</sub>. При этом кислородные группы реализуют перемещения цепи подобно сороконожке, а инертные (алициклические) якоря, не только не подавляют Н-связи, но и усиливают их интенсивность во времени за счет дополнительной и ускоренной стабилизации полиэлектролита на поверхности вирусной мишени.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПУТЕЙ РАДИКАЛЬНОЙ ЦИКЛОСОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ("ДВЭМА")

Цветков В.Б.<sup>1,2</sup>, Большиков Б.Д.<sup>1</sup>, Сербин А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИНХС РАН, <sup>2</sup>НИФ Здоровья, Москва, heal@aha.ru

ДВЭМА - чередующийся сополимер дивинилового эфира (ДВЭ) с малеиновым ангидридом (МА) - лежит в основе полимераналогичного синтеза широкого круга физиологически активных ВМС иммуномодулирующего, противоопухолевого и противовирусного назначения. В связи с недостаточной ясностью вопроса циклоизомерного состава ДВЭМА в данной работе выполнено моделирование альтернативных маршрутов радикальной чередующейся циклосополимеризации ДВЭ и МА (1:2) в процессе роста цепи. В частности, показано, что энергия активации центров роста по различным путям циклизации существенно зависит от стереоизомерных вариаций переходных состояний (рис.).



Суммарный анализ вероятностей реализации таких состояний говорит в пользу преобладания пятичленной ("фурановой") конфигурации сочленения мономеров ДВЭ и МА в цепи полимерного продукта, что согласуется с предварительными данными спектрометрических (ЯМР, ИК) исследований. При этом, предположительно, именно фурановая компонента, имитирующая цепочечные мотивы нуклеиновых кислот (НК), играет существенную роль в повышенном уровне индукции  $\alpha$ -интерферона – первичного иммунного ответа клеток на вирусные НК-носители чужеродного генома.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

<sup>1,2</sup>Солодько В.Н., <sup>1</sup>Свистков А.Л.

<sup>1</sup>*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь*

<sup>2</sup>*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь*

В работе представлены определяющие уравнения упруговязкопластической модели полимерного материала в случае конечных деформаций.

В основе построения модели лежит мультипликативное разложение деформационного градиента на правые тензоры упругих, релаксирующих, пластических и вязких растяжений и тензоры поворота. Разложение построено с учётом физически интерпретируемых состояний деформирования материала. В качестве следствия получено аддитивное разложение тензора скоростей деформации.

Вводятся понятия равновесного и релаксирующего тензоров напряжений и формулы для их определения с учётом выражения для плотности свободной энергии. Получены уравнения изменения во времени упругого и релаксирующего тензоров растяжений.

Представленная система уравнений позволяет построить математическую модель механического поведения полимерного материала, проявляющего свойства нелинейной вязкоупругости и пластичности. Для этого необходимо задать выражение плотности свободной энергии и определить скалярные величины, отвечающие за пластическое и вязкое поведение полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-08-00740-а, № 13-01-96009 р\_урал\_a и проекта МИГ Министерства образования Пермского края по соглашению С-26/627.

## СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИМЕТИЛЕНА НА РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЯХ

**Стрельников И.А.\*, Балабаев Н.К.\*\***, Мазо М.А.\*, Олейник Э.Ф.\*

*\*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,*

*119991 Москва ул. Косыгина 4, strlnkv@gmail.com*

*\*\*Институт математических проблем биологии РАН, Пущино, 142290 Московская область*

Исследования пластической деформации стеклообразных твердых тел методами компьютерного моделирования получило существенное развитие в течение последних нескольких лет. Это относится и к деформации стеклообразных полимеров. Однако роль цепных движений в неупругой деформации таких полимеров является далеко не решенным вопросом. Разные авторы проводили расчеты на различных моделях полимеров от моделей «бусинки-пружинки» до аморфного поликарбоната и полистерена. Наиболее подробно рассматривались крупнозернистые модели полиэтилена и полипропилена, в которых  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группы рассматриваются как одна частица.

Проведенное нами моделирование низкотемпературной деформации: полноатомной и крупнозернистой модели полиметилена, позволило сравнить механизмы пластической деформации в этих моделях. В полноатомной модели наблюдается больший модуль упругости, при этом деформация напряжения текучести в рассмотренных моделях примерно одинакова. При деформации в рассмотренных моделях наблюдалась схожая картина конформационной подвижности: число конформационных переходов в единицу времени возрастает с увеличением деформации, однако соотношение *транс* и *гауз* конформеров практически не изменяется.

В обеих моделях наблюдается сильная внутримолекулярная корреляция неаффинных смещений частиц, затрагивающая порядка 10 частиц. Межмолекулярная корреляция в полноатомной модели существенно выше, чем в модели с объединёнными атомами, и может считаться сопоставимой с внутримолекулярной. В модели с объединёнными атомами в деформационных перестройках цепочек преобладает механизм проскальзывания фрагментов, состоящих из транс-конформеров, вдоль своей оси относительно ближайшего окружения. В то время как в полноатомной модели явно выраженный механизм перестроек не обнаружен.

## ТОПОЛОГИЧЕСКИ НЕПРЕРЫВНАЯ ШКАЛА ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ И СШИВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ

**Суханов П.П., Кимельблат В.И.**

*Казанский национальный исследовательский технологический ун-т,  
Российская федерация, г. Казань, ул. К.Маркса, 68; e-mail: [paulpost3@yandex.ru](mailto:paulpost3@yandex.ru)*

Традиционным является описание топологии макромолекулярного ансамбля (ММА) с позиций его *связности*, которая оценивается по *косвенным признакам* – по ее влиянию на физико-механические, молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики ММА. Эти характеристики по своей природе далеки от топологии, но поддаются теоретической оценке с позиций *связности* ММА. В то же время современные возможности спектроскопии, в особенности ЯМР, позволяют получать данные о центрах разветвления и концевых группах макромолекул, то есть *более близкую к топологии* информацию, в *широком диапазоне физико-химических и топологических состояний ММА*.

В этой связи *переход от шкалы связности к шкале дискретности элементов ММА* может стать наиболее естественным способом согласования теории со спектроскопической информацией. Кроме того, эта шкала *более соответствует природе и характеру эволюции топологической структуры полимеров*. Шкала дискретности позволяет *единообразно* и с учетом масштаба топологических структур описывать топологию высокомолекулярной системы во всем интервале ее изменения - от линейных до полностью сшитых макромолекул - без нарушения ее монотонности даже в области гелеобразования. Поэтому эволюция макроцепей в дискретном описании предстает как *топологически непрерывный процесс*.

Предлагаемая шкала дискретности полимерных цепей задается значениями характеристического параметра  $\gamma$  (где  $\gamma$  (гамма) – среднее число концов (свободных цепей) макромолекул, приходящихся на каждый центр (узел) разветвления). Величина  $\gamma$  пропорциональна *вероятности обрыва цепи, исходящей из центра разветвления*, а эффективность ее использования показана на примере анализа процессов образования полимерных сеток из полиэфирных, полиуретановых и полисульфидных олигомеров. При этом в рамках дискретного подхода теряют *обособленный* смысл понятия степени разветвления и плотности сшивки ММ цепей. А в случае применения методик пространственного ЯМР открывается возможность получения распределения дискретных параметров по объему образца. И хотя предлагаемая методика возникла из обработки данных, получаемых методами ЯМР, ее теоретический базис допускает использование и иных методов и методик измерения характеристических параметров дискретности ММА.

## СИММЕТРИИ БИОПОЛИМЕРОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КОНСТРУКЦИЯМИ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ

Талис А.Л.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН*

*119991 Москва, ул. Вавилова 28, talishome@mail.ru*

Нецелочисленная ось  $18/5$  (вращение на  $100^\circ$ ) является винтовой осью  $\alpha$ -спирали [1], а укладка  $\alpha$ -спиралей в глобулярных  $\alpha$ -белках определяется их размещением на ребрах “квазисферических” многогранников [2]. Однако, для традиционной теории биополимеров вопрос о существовании симметричных конструкций, априори выделяющих именно данную ось и данный тип многогранника, остается открытым. Иными словами, необходимы конструкции, определяющие симметрии биополимеров, подобно тому, как федоровские группы определяют симметрии кристаллов. В [3] была определена замкнутая последовательность трех 4-мерных полиэдров (политопов), вершины которых расположены на 3-мерной сфере и соответствуют подсистемам второй координационной сферы 8-мерной решетки  $E_8$ . Подструктурам данных политопов соответствуют спиральные объединения полиэдров, винтовые оси  $L/d$ ,  $1 \leq d \leq L/2$  таких объединений определяются инвариантами решетки  $E_8$  и задают вращение на угол  $(360^\circ/L) \cdot d$ . Второй политоп данной последовательности содержит подструктуру с винтовой осью  $40/11$  (вращение на  $99^\circ$ ), которая размножает особое 7-вершинное объединение тетраэдров в спираль из граничащих по граням тетраэдров, определяющую параметры  $\alpha$ -спирали. Взаимное расположение в политопе таких подструктур соответствует объединению  $\alpha$ -спиралей в суперспираль. “Квазисферические” многогранники [2] представляют собой многогранники Бернала [4], пустотам которых соответствует “квазишаровое гидрофобное ядро” [2]. Законы объединения многогранников Бернала определяются как политопом [4], вкладывающимся в первый политоп последовательности, так и в рамках подхода [3]. Подструктуры третьего политопы позволяют, в конечном итоге, получать геликоидальные объединения стержней, сопоставимые с определенными формами ДНК [3]. Развиваемый подход позволяет определять необходимые (симметричные) условия существования биополимеров, что может быть использовано для их структурной классификации и априорного вывода.

1. Pauling L., Corey R. B., Branson H. R. (1951). Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V.37, P.205-211.
2. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. (2005). Физика белка. М.:Книжный Дом. Университет.
3. Самойлович М.И., Талис А.Л. (2013). Кристаллография. №4, С.521-529; №5, С.659-671.
4. Nelson D. R. (1983) Phys. Rev. B. V.28, P. 5515-5535.

## СИММЕТРИИ $\alpha$ -СПИРАЛИ И ОБЪЕДИНЕНИЙ $\alpha$ -СПИРАЛЕЙ В РАМКАХ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ

Талис А.Л.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН*

*119991 Москва, ул. Вавилова 28, talishome@mail.ru*

Нецелочисленная ось  $18/5$  (вращение на  $100^\circ$ ) является винтовой осью  $\alpha$ -спирали [1], а укладка  $\alpha$ -спиралей в глобулярных  $\alpha$ -белках определяется их размещением на ребрах “квазисферических” многогранников [2]. Симметрии упорядоченных упаковок полиэдров (кластеров) в 3-мерном евклидовом пространстве  $E^3$  определяются в рамках алгебраической геометрии, однако, для традиционной теории биополимеров [2] вопрос о конструкциях, отображающих симметрии  $\alpha$ -спирали и объединений  $\alpha$ -спиралей, остается открытым.

В [3] была определена замкнутая последовательность политопов, вершины которых соответствуют подсистемам второй координационной сферы 8-мерной решетки  $E_8$ . В  $E^3$  подструктурам этих политопов соответствуют спиральные объединения полиэдров с винтовыми осями  $L/d$ ,  $1 \leq d \leq L/2$ , которые определяются инвариантами решетки  $E_8$  и задают вращение на угол  $(360^\circ/L) \cdot d$ . Второй политоп последовательности характеризуется соотношениями для осей:  $(30/11)^3 = (40/11)^4 = - (40/9)^4 = (10/1)^1$ . Винтовая ось  $40/11$  (вращение на  $99^\circ$ ) размножает стартовое объединение 4-х тетраэдров с общей вершиной в спираль из граничащих по граням тетраэдров. При отождествлении с атомом  $C_\alpha$  общей вершины стартового объединения и размещении в двух его тетраэдрах атомов N и C', данная спиральная упаковка тетраэдров будет определять параметры  $\alpha$ -спирали. Построенная модель автоматически определяет связь между пептидными амидной  $i$ -ой и карбонильной  $(i+4)$ -ой группами остатков [2] как реализацию соотношения  $(10/1)^1 = (40/11)^4$ . Взаимное расположение в политопе подструктур с осью  $40/11$  соответствует объединению трех  $\alpha$ -спиралей в суперспираль [2]. “Квазисферические” многогранники [2] представляют собой многогранники Бернала [4], пустотам которых соответствует “квазишаровое гидрофобное ядро” [2]. Законы объединения многогранников Бернала определяются как политопом [4], вкладывающимся в первый политоп последовательности, так и в рамках подхода [3]. В частности, 8-вершинный полиэдр Бернала  $Z_8$  определяется конструкциями конечной проективной геометрии.

1. Pauling L., Corey R. B., Branson H. R. (1951). Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V.37, P.205-211.
2. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. (2005). Физика белка. М.:Книжный Дом. Университет.
3. Самойлович М.И., Талис А.Л. (2013). Кристаллография. №4, С.521-529; №5, С.659-671.
4. Nelson D. R. (1983). Phys. Rev. B. V.28, P. 5515-5535.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИМЕДИЦИНСКИХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

**Толмачев Д.А., Лукашева Н.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург,  
Большой пр., 31, dm\_tolmach@pochta.ru*

Органоминеральные композиты на основе бактериальной целлюлозы (БЦ) и фосфатов кальция (ФК) являются перспективными материалами для создания костных имплантатов, поскольку ФК – это аналог минерального компонента костной ткани, а фибриллы БЦ обладают аналогичными коллагену кости надмолекулярной организацией и механическими свойствами. Наиболее привлекательно использовать нативную БЦ, т.к. она является химически чистым материалом. БЦ-ФК композиционные материалы получают, имитируя биологическую минерализацию, а, именно, помещая БЦ в водный раствор ионов ФК. Причем, для ускорения процесса минерализации, БЦ предварительно вымачивают в растворе  $\text{CaCl}_2$ . Предполагается [1], что ионы кальция адсорбируются гидроксильными группами (за счет ион-дипольных взаимодействий) на поверхностях нанофибрилл БЦ, тем самым, создавая центры для последующей гетерогенной кристаллизации минерала. Но анализ экспериментальных данных не дает однозначного ответа на вопрос, обладают ли гидроксильные группы индукционной способностью достаточной для гетерогенной кристаллизации ФК на поверхности нанофибрилл БЦ.

Методом молекулярной динамики выполнено моделирование нанофибриллы нативной БЦ, помещенной в раствор  $\text{CaCl}_2$  при трех концентрациях – ниже, равной и выше предела растворимости, а также в раствор, ионный состав которого был аналогичным составу гидроксиапатита (ФК, который традиционно используется для создания композитов). Показано, что активность гидроксильных групп, находящихся на поверхности фибриллы БЦ недостаточна, чтобы адсорбировать ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и обеспечить гетерогенную кристаллизацию ФК. Предпочтительным оказывается формирование ионных кластеров в растворе, а не на поверхности фибриллы. Сделан вывод, что кристаллизация минерального компонента не может осуществляться на поверхностях нанофибрилл нативной БЦ. Таким образом, в композиционном материале, получаемом методом имитации процесса биоминерализации, наблюдавшиеся экспериментально кристаллы апатита, адсорбированные на лентах нативной БЦ, формируются не на их поверхностях, а в растворе.

---

1. Thi Thi Nge, J. Sugiyama, V. Bulone //Bacterial Cellulose-Based Biomimetic Composites (Biopolymers//chapter 18 in book “Biopolymers” edited by Magdy Elnashar, INTEX open science, 2010.

## КОРРЕЛЯЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ КОНСТАНТОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ЭНЕРГИЕЙ ДИССОЦИАЦИИ $\alpha$ - СН СВЯЗИ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Сидоренко О.Е.<sup>1</sup>, Шестаков А.С.<sup>1</sup>, Кудышкин В.О.<sup>2</sup>**

1) Воронежский государственный университет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1; e-mail: oleg1962@yandex.ru

2) Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан  
тел: + (998 71) 2418642

Известно, что активность аллильных соединений в процессах передачи цепи в радикальной полимеризации существенно зависит от природы заместителя при аллильной группе, который влияет на прочность  $\alpha$  - СН связи.

Нами предпринята попытка найти связь между структурой ряда аллильных соединений и константой передачи цепи в радикальной полимеризации. В качестве параметра отражающего структуру аллильного соединения была использована энергия диссоциации С-Н связи при углероде, находящемся в  $\alpha$  - положении по отношению к двойной связи.

Энергия диссоциации связи рассчитывалась как разница суммы энергий продуктов диссоциации и энергии исходной молекулы. Расчет производили с использованием квантовохимических методов различного уровня точности в пакете Gaussian 03 [1] (PM3, B3LYP/6-31G\*) и Prigoda [2,3] с учетом энергии нулевых колебаний как молекулы аллильного соединения так и соответствующего ему радикала. Анализ полученных данных показал, что зависимость логарифма константы передачи цепи на аллильное соединение [4] от энергии диссоциации связи линейна.

Для энергии диссоциации связи, рассчитанной с помощью полуэмпирического метода PM3, коэффициент корреляции составил 0.9. Для энергии диссоциации связи, рассчитанной по методу B3LYP/6-311G\* и MP4/L2m, коэффициент корреляции составил примерно - 0.73 и - 0.75 соответственно.

Результаты представляют интерес для обоснования выбора аллильного мономера при проведении сополимеризации с активными винильными соединениями.

### Литература:

1. Gaussian 03, Revision B.01
2. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2005, V. 54, №3, pp.820-826.
3. Laikov, D.N. Chem. Phys. Lett. 2005, 416, pp.116-120.
4. Кудышкин В.О., Мухитдинова Н.А. Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, Вып.10. С. 1742 - 1744.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ В ПАКЕТЕ ОСТА

**Сидоренко О.Е., Шестаков А.С.**

*Воронежский государственный университет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1; e-mail: oleg1962@yandex.ru*

В пакете ОСТА [1], предназначенном для multi-scale simulation полимерных систем, реализован метод самосогласованного поля в рамках решеточной модели для растворов и полимер-полимерных смесей.

Целью работы являлось компьютерное моделирование фазового разделения в бинарных полимер-полимерных смесях для определения степени соответствия результатов моделирования теоретическим расчетам и экспериментальным данным [2].

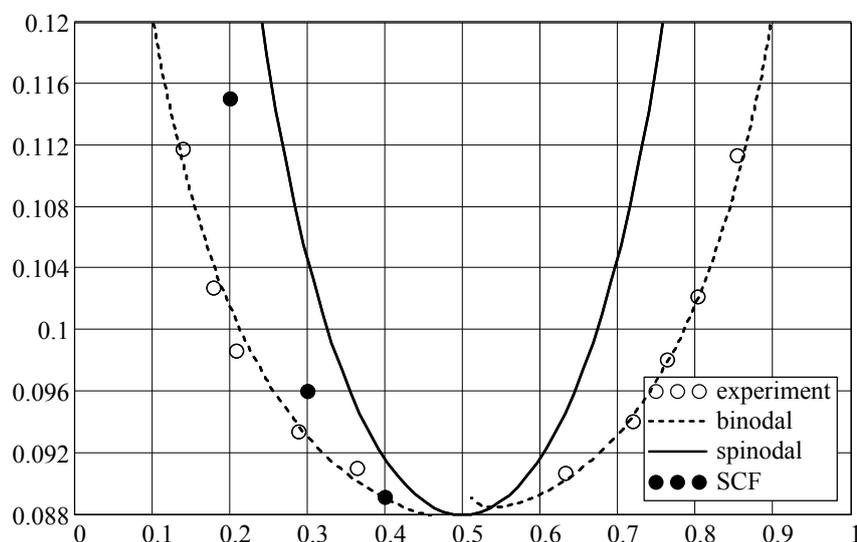


Рис. Фазовая диаграмма для системы полистирол (М.м.=3570) – полибутадиен (М.м.=2250) в координатах параметр Флори–Хаггинса – объемная доля полистирола: сопоставление экспериментальных результатов с теорией Флори и теорией самосогласованного поля.

На рисунке представлены результаты расчетов по методу самосогласованного поля с оптимальными параметрами  $N_A$ ,  $N_B$ , соответствующими экспериментальной системе. Как видно, расчеты, выполненные по методу самосогласованного поля, экспериментальные данные [2] и аналитические результаты теории Флори-Хаггинса неплохо согласуются между собой.

### Литература:

1. [www.octa.jp](http://www.octa.jp)
2. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998, 215 с.

## НОВЫЕ ДОПАНТЫ ДЛЯ ПОЛИАНИЛИНА(ПАН), ИХ ВЛИЯНИЕ НА МОРФОЛОГИЮ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

**Абаляева В.В., Дремова Н.Н., Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н.**

*Институт проблем химической физики РАН. Черноголовка пр. Семенова д.1 [avva@icp.ac.ru](mailto:avva@icp.ac.ru)*

При электрохимическом синтезе ПАН исследованные в данной работе электроактивные анионы (ЭАА) а именно: органический дианион диаммонийной соли 2,2'-азинобис -(3-этилбензтиазолин-6-сульфоукислоты)(АБТС) и неорганический дианион гексахлориридата аммония  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (ГХИ). даже в незначительной концентрации принимают непосредственное участие в начале синтеза ПАН, сокращая индукционный период. При этом ЭАА с высоким окислительным потенциалом (ГХИ), способны образовывать с Ан комплекс, в котором Ан, находясь в окисленном состоянии, показывает минимальный индукционный период в потенциостатическом и потенциодинамическом синтезах ПАН. В процессе электрохимического синтеза ЭАА, участвуя в упаковке ПАН, определяют скорость образования полимера и способствуют образованию высокоглобулярной структуры полимера. Это облегчает диффузию анионов при окислительно-восстановительных процессах, что способствует увеличению скорости их протекания. Показано, что ПАН-ЭАА, работающие в электролите  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + \text{ЭАА}$ , имеют не только более высокие электрохимические характеристики, оставаясь активными при больших скоростях циклирования, но и значительно более стабильны во времени.

Экспериментальные данные по электрохимическому поведению ПАН электрода, допированного катионами  $\text{Ce}^{+3}$ , дают основание для утверждения, что редкоземельный катион играет очень важную роль в жизни полимера, начиная с момента его образования и при электрохимических испытаниях, т.е. во время зарядно-разрядных процессов и при длительном электрохимическом циклировании. ПАН-Се, структура которого сформировалась при участии редкоземельного катиона, показывает 100% кулоновскую эффективность и более высокую электрохимическую емкость (в электролитах, содержащих катионы  $\text{Ce}^{3+}$ ), сохраняя ее при длительном электрохимическом циклировании в отличие от ПАН, который при таком же циклировании в  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  во время испытаний теряет 35% своей первоначальной электрохимической емкости. Т.о. роль редкоземельного катиона  $\text{Ce}^{3+}$  заключается в значительном уменьшении времени релаксации и более устойчивом поведении полимера во время длительного циклирования.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД КАЗАХСТАНА

**Абдикаримов М.Н.<sup>1</sup>, Тургумбаева Р.Х.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева (КазНТУ),  
Республика Казахстан, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22, mn.abdikarimov@mail.ru*

<sup>2</sup>*Казахский национальный педагогический университет им. Абая (КазНПУ), Республика  
Казахстан, 050010, г. Алматы, пр. Достык, 13, rturgumbayeva@mail.ru*

В настоящее время неослабевающий интерес представляет проблема связывания в твердой фазе отходов нефтешламов, амбарной нефти, а также нефтебитуминозных пород (НБП) и других нефтяных выбросов, загрязняющих землю и прилегающие территории, что значительно оздоровит экологическую обстановку нефтедобывающих регионов Казахстана.

В работе применены нефтебитуминозные породы Западного Казахстана. Определяли значения твердости по Шору А, усл. ед. (ГОСТ 270-75) образцов полученных монолитных покрытий. Образцы НБП измельчали, смешивали с различными добавками. Отверждение составов проводили при комнатной температуре в течение 48 часов. В качестве добавок были выбраны Минералы: 1 и 2 (М1 и М2), тиокол (Т) с отвердителем (О), растворы бутилкаучука (БК) в бензине, клея АПД-1, клея поливинилацетатного (ПВА), дихлорэтан (ДХЭ), растворитель 646, а также активных полимерных добавок АПД-1 и АПД-2 в растворе дихлорэтана (ДХЭ) – (АПД-2 р-р). Изучено влияние отходов: полимеров, полиэтиленовых ПЭ-пленок, полиуретанового ПУ-геля, отрубей пшеничных и пыли паркетной на параметры полимерных композиционных материалов. Методом литификации нефтебитуминозных пород отходами промышленности получены композиционные материалы в качестве герметиков, мастик, кровельных и напольных покрытий различной твердости по Шору А (18-80 усл. ед.). Изучены процессы отверждения НБП с различными модифицирующими добавками и отходами производств и исследование их физико-механических свойств. Установлено, что пиролиз нефтебитуминозных пород без доступа воздуха сопровождается преимущественным образованием дизельного топлива и мазута, которые можно применить в нефтехимической отрасли. Найдено, что в нефтебитуминозной породе №4 в верхней части пиролизата количество бензина – 0,12%, тогда как в нижней части бензиновая фракция отсутствует.

## ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

**Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Низамов Р.К., Хозин В.Г.**

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет*

*420043, г. Казань, ул. Зеленая, д.1*

*[laa@ksaba.ru](mailto:laa@ksaba.ru)*

Применение пластмасс в строительстве экономически целесообразно и оправдано в таких вариантах, когда при небольшом расходе полимера на единицу продукции достигается значительный технико-экономический эффект. Древесно-полимерные композиты (ДПК) состоят из термопластичного полимера, древесного наполнителя и комплекса добавок, улучшающих технологические и эксплуатационные свойства исходной композиции и готовой продукции. Поливинилхлорид является одним из самых многотоннажных термопластов, превосходящий все другие по разнообразию возможностей переработки. Специфика поведения ПВХ при термомеханическом воздействии в процессе переработки делает важнейшей задачей повышения термостабильности и снижение вязкости их расплавов при разработке высоконаполненных ДПК на основе ПВХ, особенно непластифицированного.

При создании ДПК необходима достаточно высокая интенсивность взаимодействия частиц древесного наполнителя с полимером. Для образования прочных связей на границе раздела «полимерная матрица – древесный наполнитель» в состав композиций вводятся связующие агенты на стадии переработки, или используется предварительная модификация древесных частиц для изменения природы их поверхности. Работа направлена на целенаправленный выбор эффективных связующих агентов поливинилхлоридных ДПК. Осуществлена модификация композиции нанодобавками, позволяющая создавать материалы с высокими характеристиками при использовании микродоз модификаторов. Так как ПВХ и древесная мука – полярные полимеры, проявляющие кислотные свойства, проведена обработка древесной муки наномодификаторами щелочной природы для снижения его кислотных свойств и для усиления взаимодействия на границе ПВХ-древесный наполнитель. Наиболее эффективными оказались кремнезоли, представляющие собой лиофильную коллоидную систему с наноразмерными частицами. При модифицировании кремнезолью (1.75 масс.% - оптимальная концентрация) древесной муки возможно образование связей донорно-акцепторного характера за счет свободных *d*- орбиталей кремния и неподеленной электронной пары кислорода. Это способствует блокированию кислотных центров на поверхности частиц древесной муки, а потому усилению межфазного взаимодействия в системе «полимер-древесный наполнитель», в результате чего возрастает степень наполнения ПВХ без ущерба эксплуатационным показателям.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, СОРБИРОВАННОГО В ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПРИ 90°C

**Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Бокун В.Ч., Пономарев А.Н.**

*Филиал Института энергетических проблем химической физики*

*Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московской обл., пр. ак. Семенова, 1*

*emil@biner.ac.ru*

Исследована кинетика накопления ПС в пленках ПВДФ при термической полимеризации стирола, сорбированного из раствора стирол-толуол-дивинилбензол при 90°C. Установлено, что скорость термической полимеризации возрастает почти на порядок при накоплении в образце около 65 вес. % ПС.

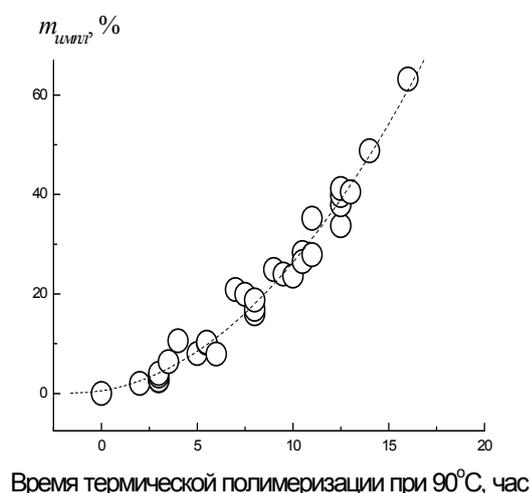


Рис. 1. Кинетика термической полимеризации стирола, сорбированного в пленки ПВДФ при 90°C

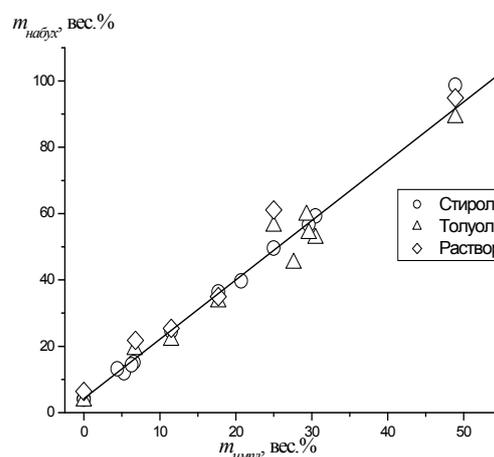


Рис. 2. Зависимость  $m_{набух}$  от  $m_{импл}$  при набухании в стироле, толуоле и 50%-ном растворе стирол-толуол образцов ПВДФ-ПС с разным содержанием ПС.  $T = 90^\circ\text{C}$

Исследована кинетика набухания образцов ПВДФ-ПС с разным содержанием ПС в стироле и в растворе стирола с толуолом при 90°C. Установлено, что процесс полимеризации стирола внутри пленки ПВДФ протекает в кинетическом режиме, а удельная скорость термической полимеризации стирола, нормированная к количеству мономера, снижается с ростом доли ПС в матрице. Предположено, что фактором, влияющим на кинетику термической полимеризации сорбированного стирола, является наногетерогенный характер формирования имплантированной ПС-фазы.

*Работа поддержана Программой Президиума РАН № 24 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».*

## ПРОЧНОСТЬ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН И КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ ШАБЛОННОГО СИНТЕЗА

**Абдурашидова Г.С.<sup>1</sup>, Гумирова В.Н.<sup>1</sup>, Бедин С.А.<sup>1</sup>, Кувайцева М.А.<sup>2</sup>, Забалуева Н.П.<sup>1</sup>**

*1) ФГБОУ ВПО «Московский педагогический государственный университет», 119991, г. Москва, ул. М. Пироговская, 1, стр.1, 2) ГБОУ ВПО МО «Международный университет природы, общества и человека «Дубна», 141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Университетская 19.*

В работе исследовались механические свойства трековых мембран (ТМ) и композитов, полученных на их основе методом шаблонного синтеза. Матричные ТМ, были изготовлены на основе пленки ПЭТФ толщиной 12 мкм, облученной высокоэнергитичными ионами Кг. В качестве наполнителя использовалась медь. Прочность ТМ и композитов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Autograph AGS – 5kN фирмы «Shimadzu» при скорости растяжения 2 мм/мин. Образцы представляли собой полоски с размером рабочей части 5x30 мм.

Таблица 1.

Диаметр пор, мкм	Прочность ТМ, МПа	Прочность композита ТМ+Cu, МПа	Плотность пор, см <sup>-2</sup>	Среднее расстояние между порами в диаметрах
0,106	174	152	1,18*10 <sup>7</sup>	27,46
0,158	155	147	4,41*10 <sup>7</sup>	9,53
0,112	80	-	1,04*10 <sup>9</sup>	2,77

Влияние плотности пор на прочность исследовалось на серии ТМ и композитов с плотностью пор от 1,18\*10<sup>7</sup> до 1,04\*10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup> и фиксированном диаметре ~0,1 мкм (табл. 1).

Таблица 2.

Диаметр пор, мкм	0,067	0,105	0,302	0,487	0,674	0,938	1,221
Среднее расстояние между порами в диаметрах	41,0	27,5	9,6	5,9	4,2	3,0	2,3
Прочность ТМ, МПа	174±6	174±9,5	174±8,5	148±7,5	127±8	101±5	77±3,5
Прочность композита ТМ+Cu, МПа	167±15	152±16	153±13	123±7	107±6	94±12	74±5

Влияние диаметров пор на прочность исследовалось на серии ТМ и композитов с диаметрами от 0,067 мкм до 1,221 мкм при плотности 1,18\*10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup> (табл.2).

С увеличением плотности пор и диаметров пор уменьшается предельная прочность образцов ТМ и композитов. Это связано с тем, что увеличение плотности пор при заданном диаметре и увеличение диаметров при заданной плотности приводит к уменьшению расстояния между порами. Если среднее расстояние между центрами пор становится менее пяти диаметров, то взаимодействие пор становится значительным фактором, влияющим на прочность ТМ и композитов на их основе. Падение прочности композитов по сравнению с прочностью исходных ТМ связано с разностью модулей упругости матрицы и наполнителя.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВСПЕНИВАНИЯ ЖЕСТКИХ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ

**Тахсин А. Саки<sup>1,2</sup>, Марков А.В.<sup>1</sup>**

*1 - Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, РФ 2 - Химический факультет, Университета Басры, Ирак.*

*markovan@bk.ru*

Во вспенивающихся многокомпонентных ПВХ композициях при введении новых добавок необходимо учитывать их взаимодействие с другими компонентами: термостабилизаторами, порофорами, активаторами, смазками и др. Целью данной работы явилось исследование влияния основных и дополнительных термостабилизаторов, используемых при производстве изделий из ПВХ, на термостабильность и кинетику процесса вспенивания расплавов жестких ПВХ композиций.

В работе исследован процесс вспенивания композиций на основе ПВХ марки С-6359, содержащих порофор – азодикарбонамид (АДКА от 0.5 до 2.5 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ), основной термостабилизатор – трехосновный сульфат свинца (ТОСС от 2 до 5 м.ч.). В качестве дополнительных стабилизаторов использовали антиоксидант фенольного типа Ирганокс-1035 и кремнийорганический олигомерный гидрид Пента-804<sup>TM</sup> (от 0.5 до 1.5 м.ч.). Изменение реологических свойств расплавов ПВХ фиксировали по изменению ПТР при грузе 21 кг (ГОСТ 11645-73). Тот же прибор ИИРТ, снабженный устройством для записи вертикального смещения штока, использовали для исследования кинетики вспенивания композиций при 190-220°C. Параллельно для сравнения исследовали композиции с теми же добавками на основе «инертного» ПЭ.

Установлено, что в ПВХ композициях, в отличие от ПЭ композиций, продукты термодеструкции ПВХ активируют разложение АДКА, что изменяет характер вспенивания композиций (процесс становится двухстадийным). В свою очередь продукты разложения АДКА катализируют структурирование ПВХ. Введение ТОСС в достаточных для термостабилизации ПВХ количествах (от 3 до 5 м.ч.) незначительно влияют на кинетику вспенивания как ПЭ, так и ПВХ. Величина ПТР ПВХ композиций не превышала 3 г/10мин (200°C). И Пента-804<sup>TM</sup>, и Ирганокс-1035 не влияют на ПТР ПЭ, но повышают ПТР и время термостабильности расплавов ПВХ композиций (предотвращают процесс структурирования ПВХ). Однако олигомерный гидрид Пента-804<sup>TM</sup> ингибирует вспенивающую активность порофора и в ПВХ, и в ПЭ, что резко снижает кратности вспенивания с 2.0-2.2 до 1.2-1.3. При использовании Ирганокса-1035 ПТР расплава возрастал до 10 г/10мин (200°C), а кратность вспенивания при 1.5 м.ч. АДКА была максимальной и достигала 3.0.

## КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАНГИДРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Амирова Л.Р.<sup>1</sup>, Бурилов А.Р.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Казанский национальный исследовательский технологический университет,*

<sup>2</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия,*

[lyaisanamirova@mail.ru](mailto:lyaisanamirova@mail.ru)

Для снижения температуры и длительности отверждения эпоксиангидридных композиций используют катализаторы. Применяемые промышленные катализаторы имеют существенные недостатки: недостаточная эффективность каталитического действия, недостаточная жизнеспособность одноупаковочных композиций в условиях хранения, плохая растворимость катализаторов и др.

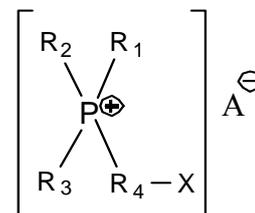
Целью данной работы является исследование процесса каталитического отверждения эпоксиангидридных систем в присутствии фосфониевых соединений. В качестве объектов исследования был выбран ряд эпоксидиановых и эпоксиноволачных олигомеров, ангидридных отвердителей. В качестве катализаторов использовали различные синтезированные фосфониевые соединения общей структуры:

где  $R_1, R_2, R_3$  – бутильные или фенильные радикалы,

$R_4$  – алифатический радикал, который содержит 2-14

углеродных атомов,  $X$  – H, фталимид, Br,  $\text{COO}^-$ ,

$\text{P}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)^+$ ,  $\text{A}^-$  –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ .



Реакции отверждения выбранных систем изучали методом дифференциально-сканирующей калориметрии с использованием прибора DSC 204F1 Phoenix (Netzsch). Жизнеспособность композиций определялась по нарастанию вязкости после совмещения с отвердителями и катализатором на динамическом ротационном реометре Thermo Scientific HAAKE RheoStress 6000. Конверсию эпоксидных групп определяли методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре TENSOR 27 (фирмы Bruker).

Кинетику отверждения эпоксидных олигомеров ангидридами карбоновых кислот при различных температурах также изучали методами ИК-спектроскопии, ДСК и реометрии. В работе выявлено влияние химической структуры фосфониевых соединений на эффективность каталитического эффекта. Оценена жизнеспособность выбранных композиций от концентрации исследуемых катализаторов. Показано, что с использованием фосфониевых катализаторов можно получать одноупаковочные композиции с высокой жизнеспособностью.

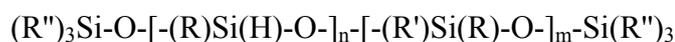
## ГИДРИДСИЛОКСАН КАК СТАБИЛИЗАТОР И МОДИФИКАТОР ПВХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

**Аншин В.С., Марков А.В.**

*Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия [thiazole@bk.ru](mailto:thiazole@bk.ru)*

Термостабилизация ПВХ и сополимеров винилхлорида остается одной из важнейших проблем в области переработки этих полимеров.

Нами предлагается использование нового класса соединений в качестве стабилизаторов ПВХ – кремнийорганических гидридов. Их структуру можно выразить формулой:



Значение  $n$  может варьироваться в широких пределах – от 10 до 1000 и более. Существует различное мнение о их термостабилизирующей способности. Исследования показали, что эти вещества обладают термостабилизирующими свойствами. Показана способность композиций ПВХ не окрашиваться более длительное время, как в динамических, так и в статических условиях эксперимента.

Также показана способность этих соединений уменьшать вращающий момент на валах перерабатывающего оборудования, увеличивать текучесть композиций. Композиции содержащие гидридсилоксаны не пригорали к камерам смесительного оборудования во время проведения экспериментов, в отличие от композиций не содержащих данных соединений. Это позволяет судить о них как об эффективной антипригарной добавке. Это свидетельствует о способности миграции указанных добавок на поверхность раздела полимер-металл, то есть их концентрации в зонах, наиболее подверженных термо- и механодеструкции.

Показано влияние на физико-механические характеристики получаемых композиции. Так композиции содержащие кремнийорганический гидрид имели больший модуль упругости, но при этом меньшие деформации при разрыве и прочность композиций. Это свидетельствует о модификации гидридсилоксанами химической структуры ПВХ. Предполагается, что силоксан способен химически сшивать макромолекулы полимера, тем самым влияя на конечные свойства композиций. С тех же позиций пытались объяснить и термостабилизирующую способность этого класса соединений. Однако подтверждение этой теории является предметом дальнейших исследований.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ КОМПЛЕКСА Ni(II) С АЗОМЕТИНОВЫМ ОСНОВАНИЕМ N<sub>4</sub>-ТИПА

Ардашева Л.П.

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4, L\_ardasheva@mail.ru*

Электропроводящие полимерные системы, в том числе на основе комплексов переходных металлов, характеризуются набором важных функциональных свойств, и могут быть эффективно применены в сенсорных, каталитических, фотохимических и фотоэлектронных устройствах. Расширение круга комплексов переходных металлов с азометиновыми основаниями, способных к формированию стабильных высокопроводящих полимеров, возможно путём модификации функциональной группы с N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO на N<sub>4</sub>.

В докладе представлены результаты исследования влияния режима синтеза и состава фонового электролита (0.1 М растворы LiClO<sub>4</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>CN и 0.1 М растворы Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> и Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) на кинетику формирования и скорость транспорта заряда в плёнках на основе комплекса Ni(II) с лигандом 1,2-бис-(о-аминобензиледен)этилендиамин ([NiAmben]), содержащим функциональную N<sub>4</sub>-группу.

Установлено, что одним из основных факторов, обуславливающих образование устойчивых проводящих форм поли[NiAmben], является фоновый растворитель. Формирование электрохимически стабильных, значительных по толщине, и в то же время компактных плёнок поли[NiAmben] обусловлено растворителем с низким донорным числом – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Из растворов CH<sub>3</sub>CN при использовании потенциостатического режима накопления образуются менее компактные полимерные формы [NiAmben] с относительно большими внутренними полостями и как следствие с более высокими значениями коэффициента диффузии заряда ( $D_{ct}$ ).

При всех прочих равных условиях синтеза наиболее значительными по толщине являются плёнки поли[NiAmben], синтезированные при использовании фонового раствора 0.1 М Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Пленки поли[NiAmben], синтезированные из раствора 0.1 М Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, характеризуются более высокими значениями  $D_{ct}$  в объёме полимера по сравнению с остальными полимерами.  $D_{ct}$  в растворе дихлорметана для очень тонких плёнок не зависит от природы иона-допанта, в то время как на толстых пленках присутствие PF<sub>6</sub><sup>-</sup> иона замедляет процесс диффузии заряда.

Выявлено, что электроактивные плёнок поли[NiAmben] из раствора 0.1 М Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN не образуются.

## **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСОБЕННОСТИ ИХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФИЗИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕД**

**Аржакова О.В., Долгова А.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы,  
Москва, 119991Россия, arzhakova8888@gmail.com*

Исследовано влияние предварительной ориентации (от 25 до 100%) пленок на основе экструдированного ПЭВП на особенности деформирования в присутствии физически активных жидких сред. Показано, что при увеличении степени предварительной вытяжки происходит ориентирование образца, которое сопровождается повышением его механических характеристик и сокращением интервала стационарного деформирования по прохождении предела текучести и понижением значения деформации разрушения.

При проведении одноосного растяжения предварительно ориентированных пленок ПЭВП в присутствии физически активных жидких сред (нормальных углеводородов) деформирование сопровождается интенсивной кавитацией полимера, при этом макроскопическая объемная пористость образцов достигает значительных величин (вплоть до 40%), а размеры пор составляют 4-6 нм. По мере увеличения степени предварительной ориентации интенсивность кавитации снижается. Так, например, при увеличении степени предварительной ориентации до 75% уровень объемной пористости при макроскопической деформации 175% при вытяжке в гептане падает от 55 (исходный ПЭВП) до 28%. По достижении степени предварительной ориентации 100% процесс кавитации оказывается полностью подавленным, и образец тянется однородно без образования пор.

Установлено, что предварительная ориентация экструдированного полимера при вытяжке в присутствии физически активных жидких сред при невысоких степенях предварительной ориентации не приводит к смене механизма деформирования по сравнению с деформированием исходного неориентированного полимера и происходит за счет раздвижения кристаллических ламелей и формирования пустот (кавитации) в пределах аморфной фазы. Однако по мере увеличения степени предварительной вытяжки полимера происходит постепенное подавление процесса индуцированной напряжением кавитации вплоть до ее полного исчезновения при определенной критической степени предварительной ориентации. Предложен механизм данного явления.

## РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА И ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО СТЕКЛОБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Долгова А.А., Аржакова О.В., Зезина Е.А., Абрамчук С.С., Зезин А.А., Волынский А.Л.,  
Бакеев Н.Ф.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы,  
Москва, 119991 Россия, dolgova2003@mail.ru*

В работе обсуждается метод получения металл-полимерных нанокomпозиционных материалов при проведении *in situ* радиационно-химического восстановления ионов металлов непосредственно в полимерной матрице. В данной работе в качестве полимерных матриц использовали исходные неориентированные пленки аморфного стеклообразного ПЭТФ. Введение ионов серебра в полимерные матрицы проводили при растяжении пленок в присутствии водно-спиртовых растворов с фиксированным содержанием соли серебра (нитрата серебра).

Показано, что деформирование пленок ПЭВП в присутствии спиртовых растворов сопровождается активной кавитацией полимера по механизму классического крейзинга, а также интенсивным проникновением соли серебра в объем полимера. Так, при макроскопической степени вытяжки 175% содержание соли серебра в полимере составляет 7 вес. %.

Восстановление ионов серебра до ноль-валентного серебра проводили при облучении пленок деформированного ПЭТФ в водно-спиртовой среде на рентгеновской установке с эффективной энергией квантов 16–25 кэВ. В облучаемой гетерогенной системе продукты, участвующие в процессах восстановления ионов металлов и формировании наночастиц, образуются в основном при радиолитическом разложении воды. После облучения исходные неокрашенные пленки приобретают характерный коричневый цвет, что свидетельствует о прохождении реакции восстановления ионов серебра и образовании металлического серебра, что также подтверждается при анализе соответствующих микродифрактограмм. Методом трансмиссионной сканирующей микроскопии установлено, что восстановление ионов серебра приводит к формированию в полимерной матрице наночастиц серебра с относительно узким распределением пор по размерам (5-8 нм).

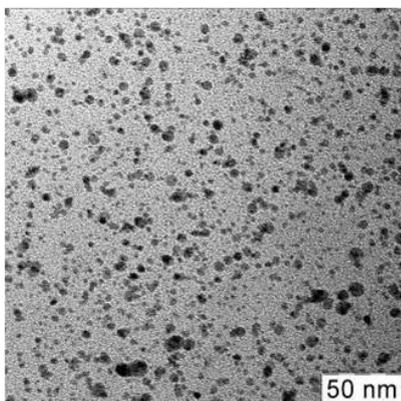


Рис. 1. Трансмиссионная сканирующая микрофотография пленки ПЭТФ после проведения радиолитического восстановления ионов серебра в полимерной матрице.

Данный подход позволяет рассчитывать на эффективность предложенного метода для получения нового типа различных металлополимерных нанокomпозиционных систем на основе широкого круга полимеров и разнообразных металлов.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, НАХОДЯЩИХСЯ В ДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

**Багров Д.В., Ярышева А.Ю., Ярышева Л.М., Яминский И.В.**

*МГУ имени Ломоносова, биологический факультет, Ленинские горы, д.1, стр. 12.*

*dbagrov@gmail.com*

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из важнейших методов исследования микрорельефа, структуры и локальных свойств полимерных пленок. В данной работе предложены два экспериментальных подхода, которые позволяют использовать АСМ для визуализации поверхности пленок, находящихся в деформированном состоянии. С помощью этих подходов были исследованы особенности деформации различных полимерных пленок, и описаны некоторые структурные перестройки, которые происходят при их растяжении.

Первый из обсуждаемых подходов предполагает использование деформационного устройства, совместимого с атомно-силовым микроскопом. В ходе эксперимента пленка подвергается ступенчатой вытяжке, и при заданных деформациях снимаются изображения одной и той же области поверхности. Результатом эксперимента является серия изображений, на которой можно проследить за изменениями шероховатости поверхности, появлением микротрещин и влиянием дефектов на процесс деформации. Этот подход был протестирован на пленках полипропилена и поливинилхлорида.

Второй подход предполагает растяжение пленки с помощью деформационной машины, закрепление пленки в зажиме и ее исследование методом АСМ. Такой подход позволяет проводить и деформацию и исследование в жидкости, что особенно важно при изучении пластических деформаций по механизму крейзинга. Эффективность этого подхода была показана на примере полиэтилена, деформированного в этанол-водной смеси.

Для обоих подходов продемонстрировано, какие изменения могут происходить в пленке при освобождении ее из зажимов и последующей усадки. Проведенные эксперименты могут лечь в основу новой техники исследования микроскопических механизмов деформации полимерных материалов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП МГУ имени М.В.Ломоносова при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНТИКОРРОЗИЙНОЙ ЗАЩИТЫ

**Байджанов А.Р., Максимова О.Г., Настулявичус А.А., Баруздина О.С.**

*Череповецкий государственный университет, [houk05@yandex.ru](mailto:houk05@yandex.ru)*

В настоящее время важную роль в совершенствовании большинства технологических процессов играют их фундаментальные исследования. Одним из важных направлений является развитие концепций антикоррозийной защиты.

Цель данной работы заключается в создании программного блока для моделирования процесса коррозии. Процесс коррозии в упрощенном варианте компьютерного моделирования можно представить, как проникновение иона кислорода внутрь металла, где происходит процесс окисления. Ион можно представить, как материальную точку, обладающую рядом свойств, а поверхность металла как решетку из диполей. Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность слоя полимерного покрытия. Этот слой можно представить так же с помощью диполей, но с другими свойствами, которые не дают иону кислорода пройти к поверхности металла.

В качестве модели сегнетоэлектрика принималась трехмерная решеточная модель, в каждой узле которой находится анизотропная удлиненная частица (молекула) – диполь, обладающий только вращательными степенями свободы. Расчеты проводились в трехмерной системе, вращение диполя вокруг его собственной оси вращения не рассматривалось. Конфигурация системы вычислялась с помощью динамического метода Монте-Карло (алгоритм Метрополиса). На каждом шаге Монте - Карло случайным образом выбирался диполь. Просчитывалась энергия его взаимодействия с шестью ближайшими соседями и внешним электрическим полем. Далее диполь вращался случайным образом, и снова вычислялась энергия взаимодействия. По значениям начальной и конечной энергии определялось, применить ли последнюю конфигурацию. С одного края этой дипольной цепочки моделировался слой полимерного покрытия с определенным расположением диполей. Далее запускался ион кислорода. Учитывались энергии взаимодействия иона с внешним электрическим полем и ближайшими восемью диполями сегнетоэлектрика, а также взаимодействия диполей между собой. Координаты ионов задавались так же случайным образом. Движение иона основывалось на проверке выгодности его положения в каждом из шести соседних мест: в программе просчитывается энергия нахождения иона во всех соседних ячейках при варьировании его положения. Затем из массива полученных значений энергии выбирается наивыгоднейшее положение и запускается процедура определения вероятности перехода. Начальная и конечная энергия сравниваются, и на основе этого выясняется, происходит или нет переход иона в соседнюю ячейку.

С помощью компьютерного моделирования можно с высокой точностью воссоздать как сам процесс покрытия полимерным слоем, так и процессы, происходящие после нанесения. Это может быть использовано для проверки определенных свойств полимерного покрытия, например, насколько хорошо будет защищен материал или как долго продержится этот слой. Введение параметров, соответствующих проверяемому веществу, позволяет осуществить симуляцию данных процессов.

## **ВЛИЯНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

**Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Кучанов С.И., Грицкова И.А., Хохлов А.Р.**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,*

*119991, г. Москва, ГСП-1, ул. Вавилова 28*

[\*kirillswim@rambler.ru\*](mailto:kirillswim@rambler.ru)

В настоящее время блок-сополимеры находят широкое применение при разработке новых материалов с уникальными свойствами. Это связано с возможностью образования в расплавах и растворах этих сополимеров периодических структур различной морфологии с периодом в нанодиапазоне. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии полидисперсности отдельных блоков на морфологию пленок из блок-сополимеров.

Задачей настоящей работы является изучение зависимости типа морфологии ПСТ-блок-ПММА-сополимеров от полидисперсности их макромолекул. Сополимеры синтезировали двухстадийной псевдоживой радикальной сополимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация (ОПЦ). Были получены ПММА-блок-ПСТ-сополимеры эквимольярного и неэквимольярного состава с постоянной молекулярной массой, но разной полидисперсностью ПММА-блоков, а также с постоянной полидисперсностью, но с разной молекулярной массой блоков, и исследована морфология пленок из этих сополимеров. Для экспериментального исследования морфологии пленок синтезированных образцов ПММА-блок-ПСТ-сополимеров, использовали методы просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

## О ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ПА-6 И НЕКОТОРЫХ ЕГО СВОЙСТВ

**Баранников М.В., Базаров Ю.М., Усачева Т.С., Баранников В.П.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г.Иваново, Шереметевский пр., д.7, [u-tamara@isuct.ru](mailto:u-tamara@isuct.ru)*

При промышленном синтезе ПА-6 по варианту гидролитической полимеризации капролактама наряду с линейными макромолекулами образуются нелинейные, присутствие которых негативно сказывается на процесс формования нитей и её свойства. В ИГХТУ была разработана технология низкотемпературного синтеза ПА-6 в расплаве и твердой фазе, имеющая ряд принципиальных преимуществ как с точки зрения технологии, так и ряда показателей полимера и сформованных из него нитей.

В настоящей работе проведена оценка нелинейности ПА-6, выпускаемого предприятием ОАО «КуйбышевАзот» и синтезированного по принципиально новой технологии на опытной экспериментальной установке. Присутствие в полимере нелинейных макромолекул осуществляется по значению константы Хаггинса, которая для образца со строго линейными цепями равна 0,25. Отклонение от данного значения и является следствием присутствия в полимере нелинейных структур.

Испытуемые полимеры были подвергнуты фракционированию, которое осуществляли в концентрированной серной кислоте как по методу дробного осаждения, так и по методу дробного растворения. В каждой фракции были определены значения характеристической вязкости и константы Хаггинса по исследованию свойств разбавленных растворов, а также рассчитаны среднеквадратичные расстояния между концами цепей. Показано, что промышленный ПА-6 имеет значительно больший разброс указанных значений в сравнении с ПА-6, синтезированным по новой технологии.

В работе выполнен ТГ-анализ на приборе Netzsch TG полученных фракций ПА-6. Показано, что увеличение молекулярной массы в промышленном полимере приводит к снижению температуры плавления и термических характеристик. В то же время ПА-6, синтезированный по новой технологии во-первых, имеет значительно меньший разброс молекулярной массы во фракциях, и во-вторых, более высокие показатели термических свойств.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Гудзенко Н.А.,**

**Бубнова А.С., Филипович А.Ю., Шевченко В.В.**

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*

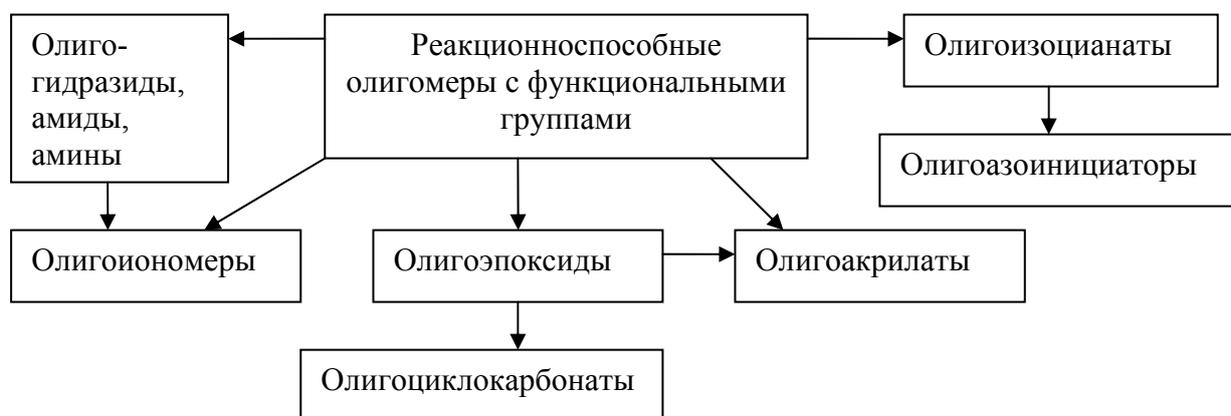
*Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 48*

*oligomer8@bigmir.net*

Для полимерной химии в настоящее время все более актуальным становится поиск новых сырьевых источников, что связано с исчерпанием и, соответственно, удорожанием нефти, угля, природного газа. Вместе с этим, накопление полимерных отходов приводит к значительному загрязнению окружающей среды, что стимулирует ученых к созданию менее токсичных полимерных материалов, которые характеризуются способностью к биодegradации в определенных условиях. Весьма актуальны такие исследования для Украины, которая имеет значительные потенциальные возможности развития сельскохозяйственной продукции, часть которой может быть использована для технических целей.

Основной целью нашего исследования является разработка методов синтеза реакционноспособных олигомеров с функциональными группами путем химических превращений растительных масел, их использование в качестве исходных реагентов, а также модификаторов в синтезе композиционных полимерных материалов, изучение структурных особенностей и свойств полученных соединений и их использование в разных областях промышленности.

Согласно общему структурному строению, есть два основных направления модификации молекул растительных масел: первый включает разложение глицеридного центра вследствие реакции с реагентами взаимодействующими со сложноэфирными группами, (амины, гидразин, а также их производные), второе направление позволяет вводить функциональные группы в алифатические остатки жирных кислот, при этом структура растительного масла сохраняется. В результате реализации этих направлений были получены следующие функционализированные олигомеры:



Полученные олигомеры использованы для модификации полимерных материалов и разработки полимерных композитов разного назначения, а также изучены возможности их применения в химической, лакокрасочной, резинотехнической и шинной промышленности.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОМОНОМЕРА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

**Баскаков А.А.<sup>1</sup>, Костина Ю.В.<sup>2</sup>, Черникова Е.В.<sup>2</sup>, Кишилов С.М.<sup>2</sup>, Плуталова А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г. Москва  
artem.baskakov@gmail.com*

<sup>2</sup> *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва*

Термическое поведение (условия и режим реакций циклизации с формированием полисопряженной системы – ПСС – и графитизации) при низкотемпературном пиролизе сополимеров акрилонитрила (АН) и структура ПСС зависят от множества параметров: природы и содержания сомономеров, характера распределения мономерных звеньев в цепи, молекулярной массы, композиционной однородности сополимеров и молекулярно-массового распределения. Контролировать в ходе синтеза эти параметры на качественно новом уровне позволяет метод псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация).

В настоящей работе сочетанием методов ДСК, ИК-пиролиза и ИК-микроскопии НПВО проведено систематическое исследование термического поведения и структуры ПСС ряда узкодисперсных сополимеров АН с виниловыми сомономерами (2–10 мол.%), синтезированных ОПЦ-полимеризацией в присутствии агентов обратимой передачи цепи – симметричных тритиокарбонатов – и проведено сопоставление с термическим поведением сополимеров, полученных классической радикальной полимеризацией. На примере сополимеров АН с метилакрилатом, акриламидом, *n*-, и *трет*-бутилакрилатом показано влияние структуры полимерной цепи, определяемой условиями синтеза, и морфологической формы образцов на термическое поведение и строение ПСС. Показано, что введение в ПАН такого количества сомономера не только позволяет сохранить способность полимера к формированию ПСС, но при этом химическая природа сомономера и характер распределения звеньев в полимерной цепи (количество гетерогенных диад) оказывает существенное влияние на условия формирования и структуру системы сопряжения, т.е. длину сопряженных участков, наличие ароматических структур, соотношение C=N и C=C-связей.

## УДАРОПРОЧНЫЕ ДРЕВЕСНОПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА

**Беззаметнов О.Н.<sup>1</sup>, Амирова Л.М.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева,*

<sup>2</sup> *Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,*

*Казань, Россия, bezzik\_@mail.ru*

Композиционные материалы на основе термопластичных связующих имеют ряд преимуществ по сравнению с композитами, имеющими термореактивную матрицу: высокие ударопрочность и трещиностойкость, низкое водопоглощение и др. Одним из способов улучшения эксплуатационных свойств композитов и, с другой стороны, удешевления производства, является введение в их состав наполнителей, в первую очередь, природного происхождения. Однако введение больших количеств наполнителей может ухудшать прочностные характеристики получаемых материалов и ряд других свойств.

Целью данной работы являлось получение ряда наполненных ПКМ на основе полипропиленов с повышенными эксплуатационными свойствами, оптимизация их составов и разработка технологических режимов их получения.

В качестве объектов исследования был выбран широкий ряд марок промышленных полимеров на основе пропилена: гомополимеры (PP1500J, PP1525J), статистический сополимер пропилена и этилена (PP4345S), блок-сополимеры пропилена и этилена (PP8300N, PP9240M, PP9240K, PP8300G). В качестве наполнителя использовали древесную муку марок 180 и 560. В качестве совмещающего агента использовали натриевую соль полиаминополифосфоновой кислоты.

Разработан способ получения древопластиков на основе полипропилена и древесной муки с высоким содержанием наполнителя. С применением дифференциальной сканирующей калориметрии в режиме термомодуляции определены температуры стеклования, плавления и деструкции композитных материалов на основе разных марок полипропилена при различных степенях наполнения. Значения температуры стеклования для образцов чистого полимера хорошо коррелируют с ударной вязкостью и морозостойкостью наполненного композита, что позволяет проводить оценку ударостойкости ПКМ при пониженных температурах и морозостойкости по значениям температуры стеклования. Проведен анализ влияния ММР и степени наполнения полимера на реологические и термомеханические свойства полученных композитов.

## СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДЕКАФТОРБИФЕНИЛА

**Белов Н.А.<sup>1</sup>, Ткаченко И.<sup>2</sup>, Ронова И.А.<sup>3</sup>, Шевченко В.<sup>2</sup>, Ямпольский Ю.П.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,*

*119991 Москва, Ленинский проспект, 29*

[belov@ips.ac.ru](mailto:belov@ips.ac.ru)

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений НАН Украины,*

*02160 Киев-160, Харьковское шоссе, 48*

<sup>3</sup>*Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,*

*119991, Москва, ул. Вавилова, 28*

Появление новых полимерных материалов для мембранного разделения невозможно без постоянного поиска новых полимеров. Среди свойств, существенно влияющих на их проницаемость, можно выделить жесткость макромолекулярной цепи и межмолекулярные силы (энергия когезии). В данной работе акцент делался на втором факторе. Поскольку известно, что наличие атомов фтора в структуре полимера приводит к уменьшению энергии когезии, были выбраны исходные компоненты - декафторбифенил и бисфенолы. Их поликонденсацией получены новые фторсодержащие полиарилловые эфиры (ФПАЭ), структурные формулы которых изображены на рис. 1. Были измерены их газотранспортные параметры, которые сопоставляются с расчетными значениями долей доступного свободного объема полимеров.

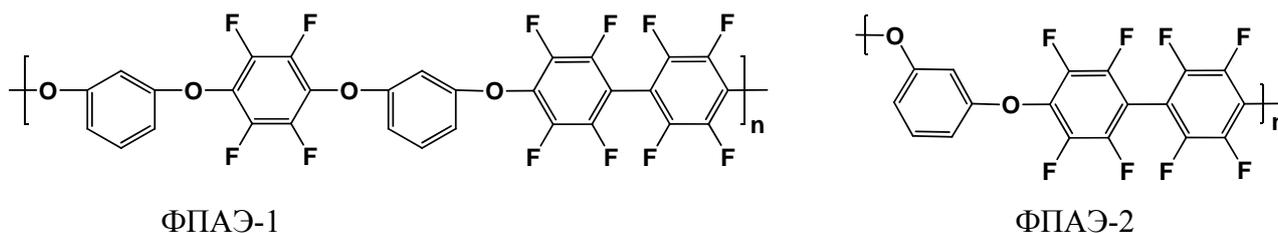


Рис. 1. Структура изученных ФПАЭ.

Показано, что изученные ФПАЭ отличаются низкими значениями  $P$  и  $D$  по всем газам (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>). Причем, замена четырех кислородных мостиков (ФПАЭ-1) на два (ФПАЭ-2) в мономерном звене полимера приводит к возрастанию коэффициентов проницаемости по каждому из газов в 2 раза, что в первую очередь связано с увеличением коэффициентов диффузии. Однако возрастание  $P$  сопровождается понижением коэффициентов селективности по многим парам газов (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, He/CH<sub>4</sub>, He/H<sub>2</sub>).

## **ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ПАВ ПРИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА**

**Белоусов С.И., Малахов С.Н., Чвалун С.Н.**

*Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова", 105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6, e-mail: serbell@gmail.com*

Современные наукоемкие технологии основаны на разработке научных принципов создания и получения новых материалов. Одним из видов таких материалов являются полимерные микро и нановолокнистые нетканые материалы. Наиболее часто такие материалы получают электроформованием из раствора полимеров (ЭЛФРП). ЭЛФРП метод обладает рядом существенных недостатков, таких как малая экономическая эффективность, не экологичность, малая производительность процесса, ограниченный набор используемых полимеров. Недостатки технологии ЭЛПФРП связаны с наличием растворителя в системе. Привлекательным методом получения нетканых материалов, является метод получения из расплава полимеров (ЭФРП). Наиболее существенными критериями электроформования являются: плотность поверхностного заряда, вязкость жидкой капли, напряженность электрического поля, поверхностное натяжение жидкой струи. Электрическое поле, через поверхностные заряды передает энергию на всю массу капли и, в конечном счете, изменяет кинетическую энергию капли. Вязкость препятствует деформации капли и стабилизирует струю относительно капиллярной неустойчивости. Таким образом, снижение вязкости, увеличение напряженности электрического поля и увеличение плотности поверхностного заряда облегчает деформацию жидкой капли в струю. При ЭФРП используются обычные крупнотоннажные полимеры. В то же время полимеры в ЭФРП обладают большой вязкостью и малой электропроводностью (особенно, не полярные полимеры, такие как полиолефины), что препятствует получению нетканых материалов. В докладе обсуждается принцип введения и механизм влияние малых добавок ионных жидкостей и ПАВ при ЭФРП с целью снижения вязкости, увеличения электропроводности, снижения поверхностного натяжения.

***Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00051-а).***

## СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО 2-(2'-ПИРИДИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛ В КАЧЕСТВЕ УСКОРИТЕЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ

**Беляева Т.Н.**

*государственное бюджетное учреждение «Инновационно-технологический  
центр материаловедения», г.Владикавказ, Россия, [belyaeva-itcm@mail.ru](mailto:belyaeva-itcm@mail.ru)*

Разработка путей создания полимерных композиционных материалов с заданным комплексом свойств является ключевой проблемой современного материаловедения. Ужесточение требований к надежности изделий электронной техники вызывает необходимость совершенствования применяемых материалов, в частности, герметизирующих пресс-материалов. Целью настоящей работы явились поиск эффективного ускорителя отверждения полимерной композиции и разработка на ее основе пресс-материала с необходимым комплексом свойств, перерабатываемого методом литьевого прессования.

В качестве ускорителей отверждения эпоксисинволачного связующего пресс-композиции исследованы различные производные азотсодержащих гетероциклов – бензимидазола, имидазола, пиразола, пиридина. Показано, что эффективным ускорителем отверждения является 2-(2'-пиридил)бензимидазол, обеспечивающий достижение высоких физико-механических, диэлектрических, технологических свойств пресс-композиции. Методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика процесса отверждения связующего.

Разработан пресс-материал, обладающий комплексом высоких эксплуатационных и технологических характеристик, длительным сроком хранения (12 мес. при  $t^0 25^0\text{C}$ ), что позволяет использовать его в микроэлектронике для герметизации интегральных микросхем и полупроводниковых приборов (таблица 1).

Таблица 1. Свойства герметизирующего пресс-материала

№	Наименование показателя, единицы измерения	Значение	
1.	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$2 \cdot 10^{15}$	
	- при $t^0=100^0\text{C}$	$1 \cdot 10^{14}$	
	- после кипячения в воде в течение 24ч	$2 \cdot 10^{13}$	
2.	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц	$1,5 \cdot 10^{-3}$	
3.	Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц	4,5	
4.	Температура стеклования, $^0\text{C}$	180	
5.	Температурный коэффициент линейного расширения $\times 10^{-6}, 1/^0\text{C}$	$\alpha_1$	28-34
		$\alpha_2$	60-70
6.	Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	100-120	
7.	Усадка при формовании, %	0,6	
8.	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	1,0	

## ПОЛУЧЕНИЕ ХИТОЗАН-ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК

**Чернышова Е.Б., Березин А.С., Копылов А.В., Тужиков О.И.**

*Волгоградский государственный технический университет*

*Россия, г. Волгоград, проспект Ленина 28, berezin\_as@vstu.ru*

Известно, что обработка хитозана альдегидами приводит к образованию оснований Шиффа, при этом диальдегиды могут выступать в качестве сшивающих агентов [1-2].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния обработки хитозана водорастворимым диальдегидом целлюлозы (ДАЦ) различной концентрации на их свойства.

В работе использовались пленки хитозана ( $M=200$  кДа,  $СД=82\%$ ), полученные из 1-2%-ных растворов в 1%-ной уксусной кислоте. ДАЦ получали из целлюлозы ( $СП=1000$ ) в соответствии с методикой [3].

Показано, что взаимодействие хитозана с ДАЦ, как и в случае с другими альдегидами происходит через образование иминных группировок. Отмечено, что при концентрации ДАЦ выше 0,5% (масс.) пленки получают хрупкими, что говорит об образовании коротких внутри- и межмолекулярных сшивок, ухудшающих эластичные свойства получаемых пленок.

Изучение гидрофильно-гидрофобных свойств методом измерения краевого угла смачивания не выявило значительных изменений у модифицированных пленок по сравнению с чистыми пленками хитозана, что объясняется родственной природой полимеров.

Физико-механические испытания показали увеличение прочности модифицированных пленок до концентрации ДАЦ в обрабатываемом растворе 0,1% (масс.). При дальнейшем увеличении концентрации ДАЦ прочности получаемых пленок снижается. Эластичность модифицированных пленок снижается с ростом концентрации ДАЦ во всем исследованном диапазоне концентраций.

Отмечено изменение морфологии поверхности пленок хитозана при обработке их растворами ДАЦ различной концентрации.

Литература:

1. Guo Z., Xing R., Liu S. *at al.* Carbohydrate Research 2007, **342** (10): 1329–1332
2. Кильдеева Н.Р., Перминов П.А., Владимиров Л.В. и др. Биоорганическая химия 2009, **35** (3): 397-407
3. Kim U.-J., Wada M., Kuga S. Carbohydrate Polymers, 2004, **56** (1): 7-10.

## МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК<sup>1</sup>

**Чеботаева Г.С., Гвоздик Н.А., Беркович А.К., Сергеев В.Г.**

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет  
119991, Москва, Ленинские горы д.1, стр.3, annber@yandex.ru*

В настоящее время самыми перспективными прекурсорами для углеродного волокна являются сополимеры акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА), итаконовой (ИК) или акриловой (АК) кислотой, а также композитные материалы на их основе. Привлекательность данных полимеров обусловлена их строением и результирующим высоким выходом по углероду.

Термоокислительная стабилизация – ключевая стадия, на которой формируется структура, определяется дефектность, а значит и механические свойства финального продукта. При этом процесс стабилизации гомополимера акрилонитрила ввиду его низкой теплопроводности носит бурный и неконтролируемый характер. Понимание механизмов входящих в процесс стабилизации химических реакций (дегидрирование, циклизация, окисление, межмолекулярные сшивки) позволит за счет введения добавок и/или нанонаполнителя снизить температуру процесса, повысить выход по углероду и улучшить структуру продукта, а значит и его механические свойства.

В данной работе был изучен процесс термической стабилизации в сополимерах с итаконовой и акриловой кислотами, определяющими температуру начала и механизм реакции циклизации.

Кроме того, в качестве альтернативного решения, были исследованы композитные материалы на основе гомополимера ПАН и сополимеров П(АН-МА), П(АН-ИК), П(АН-МА-ИК), П(АН-МА-АК) и многостенных углеродных нанотрубок. Было показано, что с помощью нанонаполнителя также можно управлять процессом термической стабилизации, снижая его суммарный тепловой эффект за счет подавления реакции окисления.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (13-03-00923-а; 13-03-12108-офи-м)

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ *IN SITU*.

**Рабенок Е.В., Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Джавадян Э.А., Новиков Г.Ф.,  
Помогайло А.Д.**

*Институт проблем химической физики РАН,*

*142432, Черноголовка, Московская обл., проспект Ак. Семенова, 1. [bogda@icp.ac.ru](mailto:bogda@icp.ac.ru)*

Наполнение полимеров наночастицами (НЧ) приводит к более значительному улучшению свойств по сравнению с наполнением крупными частицами. Однако, НЧ обладают высокой поверхностной энергией и поэтому склонны к агрегации. Наиболее перспективный способ предотвращения агрегации – стабилизация наночастиц полимерами [1]. В данной работе наноккомпозит получали в виде пленок толщиной 80-100 мкм путем отверждения эпоксидиановой смолы ЭД-20 триэтиламино (ТЭА) в присутствии тетрадеканоата серебра как прекурсора НЧ по методу, впервые предложенному в [2]. В процессе отверждения параллельно протекают два процесса – собственно отверждение ЭД-20 по полимеризационному механизму в присутствии ТЭА как катализатора и восстановление ионов серебра под действием ТЭА с образованием НЧ серебра. Благодаря стабилизации НЧ сетчатой структурой эпоксидной матрицы пленки наноккомпозита стабильны в течение длительного времени даже на свету.

Образование НЧ серебра в процессе отверждения доказано спектроскопически по характерному поглощению в области поверхностного плазмонного резонанса НЧ серебра 420-450 нм. Исследования методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в области частот ( $10^{-2} \div 10^5$  Гц) и температур ( $-140 \div 180^0$  С) показали, что зависимость сквозной проводимости  $\sigma_{dc}$  от температуры значительно отклонялась от аррениусовской и удовлетворительно описывалась уравнением Фогеля-Таммана-Фулчера  $\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\{-DT_0 / (T - T_0)\}$ , где  $T_0$  – температура Фогеля,  $D$  – параметр прочности (strength parameter). Этот факт указывает на существенный вклад кооперативных эффектов в механизм транспорта зарядов. Показана характерная для НЧ немонотонная зависимость параметра  $D$  от концентрации прекурсора с максимумом в области низких концентраций НЧ порядка 0.03 масс.% по серебру.

1. Rozenberg B.; Tenne R. // Progr. Polym. Sci. 2008, 33, 40-112.
2. L.Bogdanova, L.Kuzub, E.Dzhavadjan, E.Rabenok, G.Novikov, A.D.Pomogailo.//Macromol. Symposia, 2012, V.317-318, 117-122

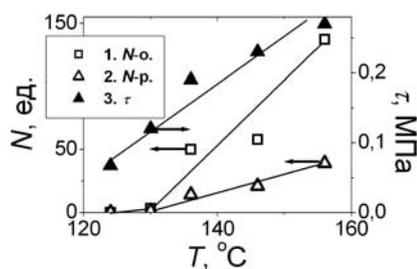
## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ АУТОГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕЖДУ СТЕКЛООБРАЗНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

**Бойко Ю.М., Закревский В.А., Пахотин В.А.**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,*

*194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, yuri.boiko@mail.ioffe.ru*

При использовании метода механоэмиссии ионов с высоким разрешением по времени [1] исследован процесс разрушения аутогезионных соединений (АС), сформированных в результате контактирования двух идентичных образцов аморфного 2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) при постоянной температуре ( $T$ ), которая существенно, на 60 или даже 92°C, ниже температуры стеклования объёма исследованного ПФО ( $T_c^{об}$ ). Сформированные АС разрушались в условиях сдвигового деформирования при комнатной температуре (на 190°C ниже  $T_c^{об}$ ) в высоком вакууме. Для АС полимер–полимер, сформированных при таких низких по отношению к  $T_c^{об}$  температурах, впервые обнаружена эмиссия катионов и электронов. Выявлены особенности кинетики процесса разрушения АС ПФО–ПФО и моноблочного образца ПФО, заключающиеся в наблюдении как эмиссии катионов в “момент разрушения” (в течение 1-2 мс), так и существенно более продолжительной послеэмиссии в течение ~1 с только для АС. Показано, что прочность при сдвиге и число эмитируемых катионов увеличиваются при повышении  $T$  (рис.). Установлен дискретный характер эмиссии положительных ионов при разрушении АС, проявляющийся как в миллисекундном, так и в микросекундном интервале времён наблюдения. Полученные результаты подтверждают справедливость концепции диффузионного механизма формирования АС полимер–полимер при  $T < T_c^{об}$  благодаря высокоэластическому состоянию зоны контакта стеклообразных полимеров [2]. Обсуждается молекулярный механизм разрушения исследованных объектов.



**Рис.** Зависимости общего числа эмитированных катионов при разрушении АС ( $N-о.$ ) (1), числа катионов, эмитированных в момент разрушения АС ( $N-р.$ ) (2), и прочности при сдвиге ( $\tau$ ) (3) от температуры контакта.

[1] Закревский В.А., Пахотин В.А. // ФТТ. 2010. Т. 52, № 6. С. 1083-1089.

[2] Boiko Yu.M. // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 2010. V. 48, № 18. P. 2012-2021.

## ОСОБЕННОСТИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Болотова М.В., Данилов Е.А., Гаврилов Ю.В., Бухаркина Т.В.**

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

[mybolotova@gmail.com](mailto:mybolotova@gmail.com)

Полиакрилонитрил (ПАН) является основным сырьем, используемым в промышленности для получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон. Возрастающие требования к конструкционным материалам, применяемым в оборонной и аэрокосмической отраслях, вынуждают искать способов дальнейшего повышения эксплуатационных свойств волокон и композитов на их основе. Применение углеродных нанотрубок (УНТ), обладающих высокими физико-механическими характеристиками, в качестве армирующего наполнителя в матрице ПАН представляется весьма перспективным с точки зрения получения углеродных волокон с высокими значениями прочности и модуля упругости.

В ходе данной работы проводилась суспензионная полимеризация акрилонитрила в присутствии окисленных нанотрубок. Представленные в докладе результаты содержат данные о зависимости количественных характеристик процесса (выход продукта, степень полимеризации) и свойств получаемого продукта (в первую очередь, равномерности распределения УНТ в объеме полимера) от содержания УНТ, условий проведения синтеза (температурного режима, содержания инициатора, времени проведения полимеризации), а также ультразвуковой обработки реакционной смеси.

Кроме того, были исследованы физико-химические свойства полученных образцов композиционных порошков ПАН/УНТ. В докладе представлены данные молекулярно-массового распределения (ММР), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); показано влияние УНТ и параметров синтеза на основные характеристики полимера, такие как молекулярная масса, температура стеклования  $T_g$ , размер частиц порошка ПАН.

Технология производства волокон на основе ПАН предполагает использование так называемых прядильных растворов (растворов ПАН в органических и неорганических растворителях) с определенными реологическими свойствами. Соответственно, из синтезированных порошков ПАН/УНТ были получены растворы в диметилсульфоксиде (ДМСО) и определены их реологические характеристики. В докладе показано, каким образом УНТ влияют на динамическую вязкость растворов ПАН/УНТ.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ НАПЫЛЯЕМОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ И АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ

**Ботвинова О.А., Романов С.В., Панов Ю.Т.**

*Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и  
Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, Россия*

[Ermolaeva\\_olya@inbox.ru](mailto:Ermolaeva_olya@inbox.ru)

Полиимочевины (поликарбамиды, полиамиды угольной кислоты) – полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы группы –HN–CO–NH–. Характеризуются высокой стойкостью к абразивным нагрузкам, отличными физико-механическими свойствами, обладают высокой водостойкостью, химической и гидролитической стойкостью (особенно ароматические).

В прошлом термин «полиимочевина» использовали не совсем верно. Химию уретановых покрытий можно условно разделить на три сегмента: полиуретановые покрытия, полиимочевинные покрытия и гибридные уретан-мочевинные покрытия. Все типы покрытий получают посредством различных реакций изоцианата. Чистые уретановые покрытия получают в результате реакции изоцианатного компонента со смолой, состоящей только из гидроксилсодержащих компонентов. Конечный полимер не будет иметь в цепи полиимочевинных групп. Полиимочевинные покрытия получают посредством одностадийной реакции между изоцианатом и смолой, состоящей из олигомеров или удлинителей цепи, содержащих только аминные функциональные группы. Уретан-мочевинные гибриды получают реакцией изоцианата со смесью amino- и гидроксилсодержащих олигомеров и/или удлинителей цепи.

Для модификации и отслеживания влияния различных добавок на конечные свойства материала были взяты несколько экспериментальных композиций. В ходе исследовательских работ были проведены множество испытаний по изменению вязкостей и плотностей компонентов всех подобранных композиций. Далее проводились физико-механические испытания конечных продуктов. Также были проведены множество исследований по адгезии композиции к различным поверхностям. По результатам проведенной программы испытаний были сделаны следующие выводы:

Целесообразно снизить процентное содержание NCO групп в изоцианатном компоненте с 16,2% до 15,5% с помощью разбавления компонента Джефсолом в количестве 4,5%. Это ведет к лучшей совместимости компонентов А и Б по вязкостям. По испытанием, проведенным ранее, можно сказать, что понижение NCO ведет к увеличению сроков хранения компонента и увеличивает физико-механические характеристики получаемого покрытия.

Нужно изменить количество сырья в поставке, так как при испытаниях доказано, что реальное соотношение компонентов снижено и составляет всего А:Б=1:1,07. Это позволит поставлять реальное количество компонента и позволит избежать больших потерь компонента Б.

По результатам измерения адгезии систем к поверхностям можно подбирать рецептуру, наиболее подходящую к данному виду основания.

Из испытаний видно, что если к рецептуре предъявляются повышенные требования по адгезии, то целесообразно ввести в состав компонента А промотор адгезии в количестве от 0,5% до 1,5%. Это увеличивает показатели адгезии к любой поверхности.

Проведена проверка сырья различных марок и производителей. Доказано, что полная или частичная замена сырья на более дешевые аналоги не ведет к ухудшению свойств композиции ни по адгезии, ни по физико-механическим характеристикам, следовательно, имеется реальная возможность удешевления композиции и выведения готового покрытия на более конкурентно-способные позиции на мировом рынке полиуретановых покрытий.

## **ЖК-СИСТЕМЫ КАК ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВЫ**

**Бранцева Т.В., Бородулина Т.А., Смирнова Н.М., Антонов С.В., Бермешева Е.В.**

*Институт нефтехимического синтеза РАН, 119991, Москва, Ленинский просп. 29,*

*brantseva@ips.ac.ru, t\_brantseva@mail.ru*

Адгезивы, чувствительные к давлению – это специальный класс материалов, образующих адгезионные соединения с субстратом при кратковременном приложении небольшого давления. Как правило, это высокомолекулярные полимеры различной природы, часто слабо сшитые. При этом использование жидкокристаллических (ЖК) систем в качестве адгезивов, чувствительных к давлению, практически не исследовано.

Исследованы смеси гидроксипропилцеллюлозы в пропиленгликоле с соотношением компонентов 85/15. Адгезионные свойства смеси оценивались методом зондирования липкости с помощью прибора TA.XT Plus с использованием цилиндрического штока диаметром 4 мм, при температурах 20 и 50 °С.

В процессе измерений образцы пленок толщиной около 500 мкм выдерживались при заданном давлении (нагрузке) в течение определенного времени, а затем производился отрыв штока. По результатам измерений рассчитывались прочность и энергия при разрушении образовавшегося адгезионного соединения.

Было показано, что при температурах, близких к комнатной, требуется применение существенных давлений и времен выдержки для преодоления предела текучести. При этих условиях могут быть получены заметные значения энергии разрушения адгезионного соединения. Повышение давления подавляет склонность материала к фибриллообразованию, и максимально возможных характеристик для данной системы добиться не удастся.

При 50 °С вязкость системы понижается, улучшая условия формирования адгезионного соединения, и уже при применении невысоких давлений формирования соединений их разрушение сопровождается фибриллообразованием. Максимальные значения энергии разрушения наблюдались для времени контакта 1000 с при давлении формирования соединения 0,4 МПа (500 г). По видимому, значения времени выдержки под давлением и самого давления позволяют реализовать оптимальные условия и для образования адгезионных соединений, и для ориентации и последующего фибриллообразования в материале при разрушении адгезионного соединения. При этом получаемые значения работы разрушения адгезионного соединения достигают достаточно высоких значений, которые находятся на уровне или превосходят известные коммерческие адгезивы.

## ПРИВИТЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И ИТО ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И ЛИОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Брюзгин Е.В.<sup>а</sup> Королев К.А.<sup>а</sup> Климов В.В.<sup>а</sup> Такахаши К.<sup>б</sup> Навроцкий А.В.<sup>а</sup>  
Нишиде Х.<sup>б</sup> Новаков И.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)*

*400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д.28, e-mail: bryuzgin\_e@mail.ru*

<sup>б</sup>*Университет Васеда, г. Токио, Япония*

Гибридные материалы, включающие органический и неорганический компонент, часто обладают уникальными свойствами, что обуславливает их широкое применение в таких наукоемких областях как авиастроение, энергетика, медицина. Одним из путей создания гибридных материалов является поверхностная модификация металлов и их оксидов привитыми функциональными полимерными покрытиями.

В качестве субстратов использовались алюминий и его сплавы, и стекло с пленкой оксида индия-олова (indium tin oxide - ИТО), имеющие широкое применение в технике. На их поверхности получены привитые полимерные покрытия с использованием двух подходов «привитие от» (grafting from) и «привитие к» (grafting to). Синтез полимеров по двум вышеописанным подходам осуществлялся методом радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP).

Прививка полимеров к поверхности металлов позволяет управлять ее лиофильными свойствами. Показано, что полиэлектролитные покрытия гидрофилизуют поверхность с достижением контактных углов смачивания менее 15°. Гидрофобизирование поверхности возможно двумя способами: путем прививки фторсодержащих акрилатов или обработкой привитых полиэлектролитов противоположно-заряженными ПАВ с достижением контактных углов до 135°.

На поверхности ИТО получено привитое редокс-полимерное покрытие, содержащее стабильные радикалы. Полученные образцы обладают ярко выраженными пиками окисления и восстановления и высокой скоростью переноса электронов. Покрытие обладает высоким коэффициентом диффузии  $3,4 \times 10^{-10}$  см/с, электрическая емкость которого достигает  $Q=0,195$  Кл/см<sup>2</sup>. Показана возможность использования ИТО с таким покрытием в качестве катодоактивного материала.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0798.*

# ТЕМПЕРАТУРНО-КОНТРОЛИРУЕМАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

**Булычев Н.А.<sup>1</sup>, Малюкова Е.Б.<sup>2</sup>, Фомин В.Н.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53.*

<sup>2</sup>*Московский Государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,  
119071, Москва, ул. М. Калужская, 1.*

<sup>3</sup>*Научный Центр нелинейной волновой механики и технологии РАН,  
119991, Москва, ул. Бардина, 4.*

*E-mail: nbulychev@mail.ru*

Структура адсорбционных слоев полимеров и физико-химия межфазной поверхности определяет коллоидно-химические свойства дисперсных систем. Дисперсные системы на основе гидрофильных и гидрофобных частиц и полимеров в этом случае могут быть использованы как модельные системы для выявления фундаментальных закономерностей взаимодействия высокомолекулярных соединений с межфазной поверхностью.

В представленной работе изучены термочувствительные свойства водных растворов сополимеров этиленоксида и пропиленоксида и возможность их температурно-контролируемого взаимодействия с межфазной поверхностью. Установлены механизмы фазового разделения для растворов этих сополимеров, а также впервые методом электрокинетической звуковой амплитуды, измеряющим заряд поверхности в зависимости от толщины адсорбционного слоя, была исследована модификация межфазной поверхности путем температурно-контролируемого осаждения плуроников. Метод атомно-силовой микроскопии позволил установить, что активированное термоосаждение плуроников под влиянием интенсивного ультразвукового воздействия приводит к формированию специфического нанорельефа полимерного слоя и существенно влияет на параметры адсорбционных слоев. С целью создания на межфазной поверхности стабильных полимерных слоев с контролируемыми параметрами разработан способ функционализации и последующей сшивки термочувствительных плуроников, осажденных на поверхности при ультразвуковом воздействии. Предложен способ эффективной модификации поверхности раздела фаз наполненными полимерными системами, состоящими из термочувствительного полимера и диспергированных в нем наночастиц с заданными свойствами.

## ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ ФИЛЬТРОВАЛЬНО-СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Малюкова Е.Б.<sup>1</sup>, Фомин В.Н.<sup>2</sup>, Голикова О.А.<sup>1</sup>, Булычев Н.А.<sup>3</sup>, Горчакова В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,  
119071, Москва, ул. М. Калужская, 1.

<sup>2</sup>Научный Центр нелинейной волновой механики и технологии РАН,  
119991, Москва, ул. Бардина, 4.

<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53.  
E-mail: nbulychev@mail.ru

При получении полимерных композиционных материалов (ПКМ) волновое механическое воздействие на многокомпонентные многофазные системы сопровождается нелинейным откликом технологических параметров процесса и свойств образующегося материала. В данной работе изучено применение волнового воздействия на пропиточные композиции в процессе получения наполненных нетканых материалов (НМ) методом импрегнирования волокнистых холстов. Существенно, что использование волновой технологии позволяет получать устойчивые пропиточные композиции на основе водных растворов полимеров (полиакриловая кислота, полиакриламид, желатин и др.) и наполнителей (активированный уголь, цеолит и др.) без введения дополнительного ПАВ. Волновая обработка приводит к повышению степени дисперсности наполнителя и агрегативной устойчивости композиции, а также позволяет получать прочные НМ с равномерным распределением связующего и наполнителя по объёму материала. Материалы, полученные на основе композиций, прошедших волновую обработку, отличались повышенным уровнем фильтрующих и сорбционных свойств (размер задерживаемых частиц составлял  $\approx 1$  мкм, а уровень сорбционной ёмкости по отношению к ПАВ сохранялся в течение продолжительного времени). Применение в составе наполненной пропиточной композиции в качестве связующего водного раствора полимера вместо латекса позволяет изменить соотношение полимер:сорбент в НМ в сторону сорбента (от 2:1 до 1:10). Это даёт возможность управлять эффективностью сорбции различных примесей из водных сред (ПАВ, нефтепродукты и др.). Следует отметить, что полученные материалы при эксплуатации не выделяют каких-либо веществ (ПАВ, наполнители и др.), что позволяет рекомендовать их для очистки пищевых сред и в составе медицинских перевязочных средств.

# ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОТВЕРДИТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРИМИД

**Варнавский А.Н., Яблокова М.Ю., Кепман А.В.**

*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
город Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, строение №3*

*\*e-mail: leshifre@yandex.ru*

Введение термопластичных полимеров в эпоксидные смолы - широко используемый метод повышения ударных характеристик эпоксидных матриц. На свойства и морфологию конечного материала может оказывать влияние отвердитель. Целью работы являлось изучение влияния структуры отвердителя на свойства отвержденной эпоксидной матрицы.

Образцы для исследования получали на основе смеси тетрафункциональной смолы марки MY-721 (Huntsman) и диаминов с различными функциональными группами в качестве отвердителей. Как модификатор выступал полиэфиримид Ultem 1000P (Sabic) рис. 1.

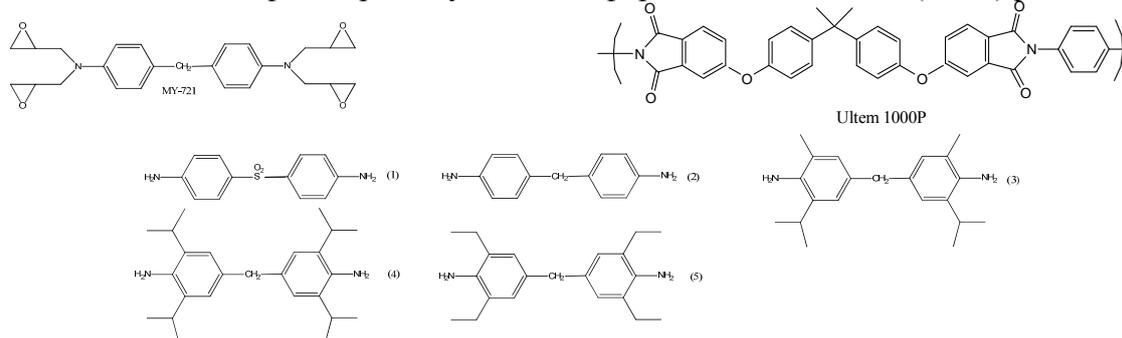


Рис. 1. Объекты исследования.

Анализ данных СЭМ образцов после травления в хлористом метиле показал, что выделение в процессе отверждения отдельной фазы полимера с размером частиц до 1 мкм произошло в двух случаях – отвердители М-МІРА (3) , М-DEA (5). При использовании DDS (1), DADFM (2) выпадения отдельной фазы не наблюдали.

В работе показали увеличение показателя G1c по сравнению с образцами, не содержащими полиэфиримид, варьируется в пределах 75%–165%. Незначительное снижение предела прочности при растяжении всех исследуемых образцов по сравнению с немодифицированными.

Образцы на основе отвердителей с неразветвленной структурой (DDS (1), DADFM (2) ) имеют наибольшие значения водопоглощения 4,01%, 3,12% соответственно. При замене метильного и изопропильного заместителя на этильные водопоглощение меняется не существенно от 2,22% до 2,28%.

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРИМИДА НА СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ

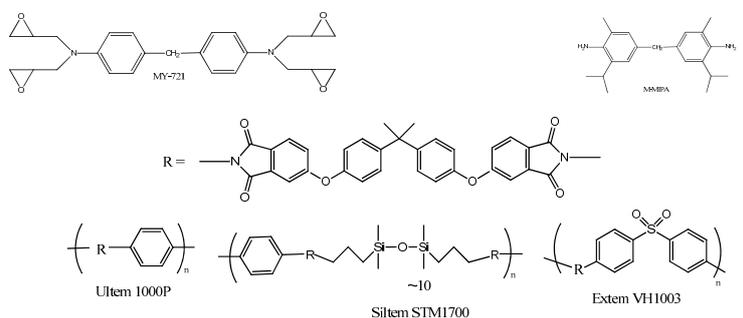
**Варнавский А.Н., Кобина Н.Н., Яблокова М.Ю., Кепман А.В.**

*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
город Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, строение №3*

*\*e-mail: leshifre@yandex.ru*

Для повышения ударных характеристик эпоксидных матриц применяют термопластичные полимеры, которые в процессе отверждения выделяются в отдельную фазу на макромолекулярном уровне и оказывают влияние на свойства отвержденного материала. Целью работы являлось изучение влияния структуры полиэфиримида на свойства эпоксидных матрицы.

Образцы для исследования получали на основе смеси тетрафункциональной смолы марки MY-721 (Huntsman) и отвердителя 4,4'-метиленбис(2-изопропил-6-метиланилин). В качестве модификаторов применяли полиэфиримиды различной структуры – Ultem 1000P, Siltem STM1700, Extem VH1003 (Sabic):



Из полученных данных следует, что параметры трещиностойкости возрастают во всех случаях. Наибольшие значения достигаются при модифицировании сополиэфиримидом Siltem – возрастание  $G_{Ic}$  в 1,86 раз. Наблюдали незначительное падение прочности при растяжении, используя полиэфиримиды Ultem, Extem. Уменьшения значений для сополиэфиримида Siltem не происходит.

Как и следовало ожидать при добавлении модификатора водопоглощение уменьшается на 16-19%.

С помощью данных СЭМ образцов после травления в хлористом метилене показали, что произошло в двух случаях выделение отдельной фазы полимера с размером частиц до 1 мкм в процессе отверждения. В случае полиэфиримида Extem выпадение отдельной фазы полиэфиримида не наблюдается.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНООБМЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

**Варюхин В.В., Розов Р.М., Устинова Т.П., Александров В.А., Пенкина Н.А.**

*ЭТИ СГТУ имени Гагарина Ю.А. Кафедра «Химическая технология», Саратовская обл.,  
г. Энгельс, Россия, 413100, пл. Свободы, 17, тел. 56-86-18, e-mail: varuchinv@mail.ru*

Работа посвящена исследованию структуры и свойств катионообменного композиционного материала, получаемого методом поликонденсационного наполнения, на основе модифицированной фенольной смолой фенолформальдегидной матрицы и термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна.

Для создания композиционных катионитов использован эффективный метод поликонденсационного наполнения, при котором достигается глубокая диффузия полимерной матрицы и равномерное распределение в объёме волокнистого наполнителя при последующем синтезе модифицированного фенолформальдегидного катионообменного композита, характеризующегося повышенными функциональными свойствами. При изучении возможности модификации фенолформальдегидной катионообменной матрицы путём частичной замены фенола на фенольную смолу установлено, что введение 10% фенольной смолы в синтезируемую катионообменную матрицу обеспечивает повышение статической обменной ёмкости катионита более чем на 30 %.

Исследованы адгезионные свойства системы термо- и СВЧ-обработанное базальтовое волокно / модифицированный фенольной смолой пропиточный раствор. Показано, что модификация пропиточной композиции 10 % фенольной смолы улучшает её технологичность при совмещении с волокнистым наполнителем.

Проведена оценка морфологии поверхности синтезированного катионита, его структурных особенностей и эксплуатационных свойств. Доказано, что при синтезе модифицированной 10 % фенольной смолы катионообменной матрицы в присутствии термо- и СВЧ- обработанного базальтового волокна увеличивается удельная поверхность и пористость катионита, а также снижаются суммарные потери массы образца при действии высоких температур.

Катионит, синтезированный методом поликонденсационного наполнения с использованием смеси наноразмерных мономеров, характеризуется повышенными функциональными свойствами: статическая обменная ёмкость - 3,5 мг-экв/г., массовая доля влаги - 41,6 %, удельный объём - 4,3 см<sup>3</sup>/г. окисляемость фильтрата - 0,8 мг/г., осмотическая стабильность - 98 %, по сравнению с промышленным аналогом – катионитом КУ-1.

## КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИОННОГО И ЭМУЛЬСИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОВ

**Визвои А., Халиков Д.Х.**

*Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, Душанбе,  
[dkhalikov@rambler.ru](mailto:dkhalikov@rambler.ru)*

Работа посвящена созданию композиционных материалов, обладающих достаточной пластичностью при хорошей физико-механической характеристике на основе смеси поливинилхлоридов (ПВХ), полученных суспензионным (ПВХС), и эмульсионным (ПВХЭ) способами, при содержании последнего в составе смеси от 10 до 50% масс.

Композиции на основе ПВХ были изготовлены, взяв в основу ПВХС с константой Фикентчера  $K_f=65$  и ПВХЭ с  $K_f=65$  и  $K_f=70$ . В результате получается 10 композиций по 5 (ПВХС –  $K_f=65$  и ПВХЭ –  $K_f=65$ ) и (ПВХС –  $K_f=65$  и ПВХЭ –  $K_f=70$ ) для каждой основы паре, а также три исходные образцы ПВХС ( $K_f=65$ ) и ПВХЭ ( $K_f=65$  и  $K_f=70$ ). В композиции добавляли также пластификатор диоктилфталат (ДОФ) в количестве 50% от массы полимеров, стабилизатор на основе цинка, кадмия и бария (SYNPRON 1322) - 3%, стеариновую кислоту - 1%, желатинизатор (F3) - 0,8% и эпоксицированное соевое масло - 2%.

Каждую смесь компонентов подвергали смешению при температуре размягчения ПВХС (130°C), для равномерного распределения пластификатора и других добавок, смешение продолжали в течение 5 часов при скорости вращения мешалки 60 оборотов в минуту. Далее из этих расплавов при температуре 190-195°C под давлением в течение 2-2,5 мин. были сформированы образцы для изучения физико-механических свойств соответствующих композиционных материалов.

Результаты измерений плотности, твердости, напряжения и относительного удлинения при разрыве, сопротивления трения полученных образцов показали, что для композиций с составом ПВХС ( $K_f=65$ ) и ПВХЭ ( $K_f=65$ ) и содержанием от 20 до 30 процентов масс обнаруживаются наименьшие величины твердости, большие величины относительного удлинения и прочности при разрыве. При этом величины сопротивление трения и плотности материалов увеличиваются. Важным является, также, уменьшение плотности образцов, с достижением минимума в области 20% масс. Все это свидетельствует о возможности получения легкого, пластического, в то же время прочного и ударостойкого композиционного материала на основе смеси суспензионного и эмульсионного ПВХ. Таким образом, введение относительно небольшого, достаточно дорогостоящего ПВХЭ в состав многотоннажного ПВХС, наряду с пластификацией, приведет к созданию композиционных материалов с широким набором физико-механических свойств, что представляет интерес для создания изделий в различных отраслях производства.

## ВЛИЯНИЕ ТИПА СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Власова Н.П., Кузнецова А.В., Индейкин Е.А.**

*Ярославский государственный технический университет*

*ЗАО "НПК ЯрЛИ", Ярославль, Россия, [lab60\\_3@yarli.ru](mailto:lab60_3@yarli.ru)*

Полиэфирные смолы широко применяются в качестве плёнкообразующих лакокрасочных материалов для скоростных методов нанесения на поверхность металла. Образование трехмера в полимерных пленках на поверхности металла в процессе термического отверждения осуществляется за счет использования сшивающих агентов. В соответствии с характером функциональных групп (гидроксильные или карбоксильные) полиэфирного пленкообразователя в качестве отвердителей применяются многоосновные кислоты и ангидриды кислот, феноло-, карбамидо- и меламинаформальдегидные олигомеры, эпоксисоединения, олигомеры, содержащие карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные и изоцианатные группы. Чаще всего в настоящее время в качестве сшивающего агента используется гексаметоксиметилмеламин. Однако, возможно применение также мочевиноформальдегидных олигомеров, гликолурилформальдегидных, бензогуанаминовых смол и пр. Для ускорения процесса отверждения используются различные кислотные катализаторы (п-толуолсульфоновая и динонилнафталинсульфоновая кислоты ионного и неионного блокирования).

На основании гель-золь анализа установлено, что отверждение полиэфиров изоцианатами возможно только при температуре выше  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 30-40 минут. Отмечено, что мочевиноформальдегидный, бензогуанаминовый олигомеры и гексаметоксиметилмеламин подвержены самоконденсации как в отсутствие, так и в присутствии кислотных катализаторов. Гликолурилформальдегидный олигомер самоконденсируется только в присутствии п-толуолсульфокислоты.

Показано, что из ряда исследованных сшивающих агентов для полиэфира, используемого для получения полимерных композиционных покрытий, наибольшую глубину отверждения при заданном режиме имеют покрытия на основе композиций, содержащих в качестве отвердителя гликолурилформальдегидный олигомер и блокированный кислотный катализатор на основе динонилнафталинсульфокислоты.

## КОНТРОЛЬ ТЕРМОМЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ЭКСТРУЗИОННЫХ МАРОК ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗНЫХ ПОКОЛЕНИЙ

**Волков И.В., Кимельблат В.И.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет [ivvolkov@mail.ru](mailto:ivvolkov@mail.ru)*

В процессах компаундирования и переработки полиэтилена низкого давления (ПНД) происходит термоокислительная, механическая деструкция, а также его сшивка. В результате этих процессов происходят нежелательные изменения макромолекулярной структуры и соответственно свойств материалов. Для уменьшения интенсивности протекания этих процессов необходимо применять стабилизирующие системы. Традиционно для стабилизации экструзионных марок полиэтилена низкого давления применяют фенольные антиоксиданты и их смеси с фосфитами. Известно, что эти стабилизаторы дезактивируют пероксидные радикалы и разрушают гидроперекиси соответственно. Концентрация алкильных радикалов, вызывающих разветвление и сшивку ПНД при этом не ограничивается. Анализ изменений молекулярных характеристик ПНД при переработке наводит на мысль об актуальности дезактивации алкильных радикалов. Эффективность стабилизирующих систем логично оценивать по изменениям макромолекулярной структуры полимеров. Для анализа изменений макромолекулярной структуры и сравнения эффективности стабилизирующих систем в данной работе использовался метод релаксации давления расплавов (РДР). Экспериментальные релаксационные данные обрабатывались с помощью двух взаимодополняющих методик аппроксимационной и регуляризационной [1]. В качестве объектов исследования были выбраны ПНД градаций ПЭ 63, ПЭ 80 и бимодальный ПЭ 100. Образцы подвергали термомеханодеструкции в режиме, имитирующем промышленный процесс компаундирования. В результате введения в стабилизирующую систему акцептора алкильных радикалов был достигнут желаемый эффект: процесс сшивки при переработке экструзионного ПЭ 63 оказался подавлен. Наилучшие результаты стабилизации структуры ПЭ 80 при переработке достигаются, если в стабилизирующей системе преобладают фенольные антиоксиданты. Вместе с тем небольшие дозировки фосфитов и акцепторов алкильных радикалов к фенольному антиоксиданту дают стабилизирующей системе ощутимое преимущество. В результате введения в ПЭ 100 смеси первичных и вторичных антиоксидантов, в спектре РДР исчез самый медленный релаксационный процесс, отнесенный к сшитым структурам, что подтверждает эффективность выбранной стабилизирующей системы.

Литература:

1. Глухов В.В., Дорогиницкий М.М., Волков И.В., Кимельблат В.И. Обработка кривой релаксации давления методом регуляризации / Вестник Казанского технологического Университета. - Изд-во Казан. гос. технол. ун-та-2010. - № 11- С.75-81

## КОМПОЗИЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ГИДРАТНОЙ ИЗВЕСТЬЮ

**Волошинец В.А., Шепинько А.І., Якимечко Я.Б.**

*Національний університет «Львівська політехніка», Львов, ул. С.Бандэри.12,*

*E-mail [voloshinets@yandex.ru](mailto:voloshinets@yandex.ru)*

Поливиниловый спирт (ПВС) используют при формировании пленок, волокон, композиций [1]. Значительный интерес представляет его использование в органо-минеральных композициях в качестве стабилизирующего и вяжущего компонента.

В представленном исследовании ПВС с диспергированной на вибро-механической установке гидратной известью использовали для нанесения тонкослойных покрытий и получения пленок. ПВС способствовал стабилизации коллоидных систем с гидратной известью с размером частиц 200-1000 нм, а на первых стадиях формирования и карбонизации ПВС увеличивал прочность покрытий. Также установлено, что ПВС обеспечивал повышенную стойкость к действию деструктивных факторов и долговечность тонкослойных органо-минеральных покрытий.

Использование растворов гидратной извести существенно уменьшало эластичность и практически не влияло на прочность пленок ПВС, а прочность пленок ПВС полученных из гетерогенных систем с гидратной известью была в 1,5-2 раза меньшей прочности пленок ПВС.

Увеличенная влаго- и паропроницаемость полученных покрытий, в сравнении с поливинилацетатными и поли(мет)акрилатными обусловлена концентрационными и химическими факторами, что открывает перспективы их использования в строительной индустрии.

1. М.Э. Розенберг Полимеры на основе винилацетата . Л.: Химия. 1983. – 176 с.

## ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Пономарев А.Ф.<sup>1</sup>, Воробьев А.Ю.<sup>1</sup>, Лачинов А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск*

<sup>2</sup>*Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа*

*aleks.vorobjev89@yandex.ru*

Благодаря своим уникальным свойствам, проводящие полимеры в настоящее время находят широкое применение в качестве элементов различных электронных устройств.

К числу подобных материалов относится полидифениленфталид – полимер, в котором обнаружено множество интересных эффектов, например, состояние высокой проводимости [1].

В то же время электрические характеристики полимерной пленки определяются существующим в ней распределением групп ловушечных состояний [2], в изучении которых есть определенные сложности. Возможна ситуация, в которой температурная зависимость термостимулированных токов имеет вид ряда частично перекрывающихся пиков. Это значительным образом влияет на точность полученных данных.

В связи с этим, для определения параметров ловушечных состояний в полидифениленфталиде предлагается использовать метод измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) в термодинамически неравновесных условиях. Данный метод отличается от описанных в литературе тем, что совмещает в себе методы ВАХ и термостимулированной токовой спектроскопии. Измеренное определенным образом семейство кривых ВАХ перестраивается в виде зависимостей тока от температуры. Полученные кривые аналогичны кривым термостимулированного тока и для их анализа применяются формализованные методы расчета, аналогичные методам анализа спектров термостимулированных токов.

Качественное преимущество данного метода в том, что измеренные таким путем кривые должны нести информацию не только о характере заполнения ловушек, но и о закономерностях их термоионизации. Результаты измерений согласуются с результатами, полученными классическими методами термостимулированных токов и термодеполяризации.

[1] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В., УФН. 2006.Т.17. Вып.12.С.1249.

[2] Лачинов А.Н., Корнилов В. М., Загуренко Т. Г., Жеребов А. Ю. // ЖЭТФ.- 2006.- Т.- 129. -В. 4,- С. 728-

## ОСОБЕННОСТИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ

**Воронова Н.А., Резниченко С.В., Гореленков В.К.**

*ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», г.  
Москва, Перовский проезд, д.2, стр.1  
Ilab@niemi.com*

Аварийные ситуации, техногенные и природные катастрофы могут сопровождаться пожарами и выбросами токсичных и агрессивных сред. При этом на пожарных и спасателей могут воздействовать тепловые потоки и токсичные вещества, а также неблагоприятные погодные факторы.

Пожарный должен быть хорошо защищен от повышенных тепловых воздействий в виде тепловых потоков, действующих на расстоянии, и открытого пламени, действующего непосредственно на человека, а также вредных веществ, выделяющихся при горении и термическом разложении материалов, а также вредных веществ, выделяющихся при разгерметизации емкостей с опасными для здоровья человека продуктами.

Поэтому актуально на данный момент создание теплоотражающих материалов для теплозащитных костюмов и термоагрессивостойких скафандров защищающих от физически и химически активных агрессивных сред (топливо, кислоты, сильные растворители и т.д.) и токсичных продуктов.

В ООО «НИИЭМИ» разработаны защитные резиноканевые материалы различных групп и назначений, а именно: теплоотражающие, теплоотражающие огнетермостойкие, теплоотражающие огне-, термо- и агрессивостойкие.

К теплоотражающим можно отнести один из материалов на легких тканевых основах из смеси полиамид-хлопок, с покрытием из резин на основе нитрильных каучуков и хлоропреновых каучуков и с металлизированным внешним покрытием.

Теплоотражающие свойства достигаются за счет высокого коэффициента ослабления инфракрасного излучения, который обеспечивается за счет металлических покрытий из алюминия, меди, латуни и других материалов.

К теплоотражающим огнетермостойким можно отнести материалы на термостойких тканевых основах из стекловолокна, кремнеземного волокна и базальтового волокна, с покрытием из резин на основе фторкаучуков и бутилкаучуков и с металлизированным внешним покрытием.

Огнетермостойкие свойства достигаются за счет высокой температуры плавления тканевых основ и высокой термостойкости покрытий, которые обеспечиваются за счет химической природы покрытий и введения в резиновые смеси антипиренов различного типа.

К теплоотражающим огне-, термо- и агрессивостойким можно отнести материалы на тканевых основах из полиарамидных волокон, с покрытием из резин на основе фторкаучуков и с металлизированным внешним покрытием.

Агрессивостойкость достигается за счет высокой химической стойкости тканевых основ и слоистых покрытий, в которых в основном используются фторполимеры.

Разработанные защитные резиноканевые материалы выпускаются в опытно-промышленных и промышленных масштабах.

Из серийно выпускаемых материалов изготавливаются костюмы для обеспечения частей и подразделений МЧС. Эти материалы также находят применение для теплозащитной и агрессивостойкой специальной одежды для различных производств.

Основные направления по совершенствованию материалов направлены на расширение спектра потребительских свойств и снижения себестоимости.

## СОПОЛИМЕРЫ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА: ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ И ЗОЛЕЙ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Самойлова Н.А., Краюхина М.А., Вышиванная О.В., Благодатских И.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН),*

*119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28*

*e-mail: vyshivannaya@polly.phys.msu.ru*

Функциональные материалы на основе наночастиц серебра (НЧС) широко используются в биотехнологии и медицине. Сополимеры малеиновой кислоты (МК-сополимеры) обладают следующими преимуществами по сравнению с другими полимерными стабилизаторами НЧС: биосовместимость, коммерческая доступность, строгое чередование структурных элементов в цепи, растворимость в воде в широком диапазоне рН, возможность регулирования гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекул и введения различных лигандов в сополимер. В данной работе детально исследована структура растворов МК-сополимеров с этиленом и с *N*-винилпирролидоном, процесс формирования полимерной соли серебра и структура золей МК-сополимер/Ag<sup>0</sup>. Получение НЧС, стабилизированных МК-сополимерами, состоит из 2 стадий: формирование полимерной соли серебра и восстановление полимерной соли с помощью NaBH<sub>4</sub>. Методы динамического и статического рассеяния света показали агрегацию в разбавленных растворах МК-сополимеров, комплексах полимер-ион металла и гидрозолях серебра. Агрегаты в растворах МК-сополимеров являются мицеллами типа ядро-полиэлектролитная корона. Показано, что диапазон рН мицеллизации зависит от гидрофобности сомономеров. Основной движущей силой агрегации является образование водородных связей и гидрофобные взаимодействия. Комплексообразование ионов Ag<sup>+</sup> происходит как внутри индивидуальных макромолекул, так и внутри полимерных агрегатов. В результате частицы гидрозоля серебра представляют собой унимерные мицеллы типа ядро-корона с НЧС в ядре и полиэлектролитной оболочкой, стабилизированные стерически и электростатически, и мицеллярные кластеры, сохраняющие тип ядро-корона. Полученные НЧС, стабилизированные МК-сополимерами, могут храниться в виде сухих порошков, при повторном растворении они сохраняют мицеллярную структуру исходных золей. Наноконпозиты на основе золей МК-сополимер/Ag<sup>0</sup> могут использоваться для получения антисептических материалов. Исследуемые НЧС продемонстрировали антифугальную активность в отношении патогена *F. Oxisporum*.

## ПОЛИУРЕТАНОВОЕ ЛАКОКРАСОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ

**Галкина Н.В., Каримова Г.Р., Бакирова И.Н.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, РТ, 420015,  
г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, [galkinatasha@yandex.ru](mailto:galkinatasha@yandex.ru)*

В настоящее время лакокрасочная промышленность предлагает широкий ассортимент продукции, среди которой особое место занимают композиции на основе полиуретановых (ПУ) пленкообразующих, и согласно прогнозам специалистов, в ближайшем будущем спрос на эти материалы будет только расти. Такая востребованность ПУ лакокрасочных материалов (ЛКМ) обусловлена уникальным комплексом эксплуатационных свойств, присущих ПУ покрытиями, а рост популярности указанных материалов на рынке ЛКМ стимулирует исследования в этой области.

Целью данной работы явилась разработка нового полиуретанового покрытия, отвечающего современным требованиям, предъявляемым к ЛКМ – экономичность и высокое качество.

Предлагаемая композиция лакокрасочного назначения представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из полиольного и изоцианатного компонентов. В качестве полиольного компонента использовали раствор трехфункционального по гидроксилу простого полиэфира на основе оксидов пропилена и этилена и ароматического полиола, в качестве уретанобразующего компонента – полиизоцианат. Количество исходных реагентов в системе рассчитывалось, исходя из мольного соотношения  $[NCO]/[OH] = 1$ . В качестве катализатора использовался дибутилдилаурат олова. Формирование покрытия осуществлялось путем смешения составляющих композиции с последующим нанесением ее на предварительно подготовленные подложки и отверждения при комнатной температуре.

Изучены технологические и эксплуатационные свойства лаковой композиции и покрытий на ее основе. Установлено, что покрытие по прочности, эластичности и адгезии не уступает промышленным аналогам, а по твердости превосходит их, кроме того данное покрытие отличают высокая термостойкость, водо- и маслбензостойкость.

Предлагаемый лакокрасочный полиуретановый материал может успешно конкурировать с серийно выпускаемыми зарубежными и отечественными аналогами.

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Гарехбаш Н., Халиков Д.Х.**

*Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, Душанбе,  
[dkhalikov@rambler.ru](mailto:dkhalikov@rambler.ru)*

Модификация полипропилена (ПП) путем создания различных композиционных материалов позволяет значительно расширить область его применения. Введение даже небольшого количества в ПП наноразмерного наполнителя может существенно повысить физические свойства, формоустойчивость, улучшить барьерные качества, повысить огнестойкость и электропроводность.

Цель работы - выявление зависимостей физико-механических свойств нанокompозитов на основе ПП от вида и количества нанонаполнителей – наносиликата и монтмориллонита (ММЛ), до и после модификации гама-аминопропилтриметоксисиланом (ГАПМС) и октадециламинобромидом (ОДАБ), соответственно. Структуры наполнителей и нанокompозитов изучены с помощью снимков электронной микроскопии, рентгенограмм, ИК-спектроскопии, термогравиметрии. Исследованы динамические механические свойства нанокompозитов в диапазоне  $-10 \sim +25^{\circ}\text{C}$ . Выявлено, что нанонаполнители существенно не влияют на ширину пика высокотемпературного релаксационного перехода. С ростом температуры вследствие увеличения движения сегментов цепей происходит уменьшение модуля упругости  $G'$  и абсолютное увеличение модуля потери  $G''$ . В этих условиях интервал изменения пика высокотемпературного релаксационного перехода ПП, наполненного наносиликагелем, модифицированным ГАПМС, сужается ( $-2 - +2^{\circ}\text{C}$ ), а его максимум приближается к точке нанокompозита со степенью заполнения 3%, которая больше, чем значение максимума для немодифицированного ПП. Модификация поверхности силикагеля гидрофобным агентом (ГАПМС) способствует лучшему взаимодействию наночастиц наполнителя с матрицей полимера, их равномерному распределению, препятствует образованию агломератов, что, в конечном счёте, увеличивает упругость композиционного материала и улучшает его сопротивляемость к внешним воздействиям. Выявлено, также, что, если в качестве исходного материала использовать ПП, модифицированный 4% малеиновым ангидридом (МА), то при прочих равных условиях значение  $G'$  для него является достаточно высоким по сравнению с материалом в отсутствие МА, что связано с улучшением совместимости ПП и наполнителя, в частности, монтмориллонита. Показано также, что гидрофобизация поверхности ММЛ с помощью ОДАБ приводит к улучшению совместимости ПП и наполнителя, и, в конечном счёте, к равномерному распределению последнего в матрице полимера.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ БУМАГ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

**Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Закиров И.М., Галяметдинов Ю.Г.**

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68; zulfat.azari@yandex.ru*

Нанокompозитные полимерные материалы, модифицированные однослойными и многослойными углеродными нанотрубками представляют большой интерес, как с научной точки зрения, так и с позиции их потенциального использования в качестве функциональных материалов в автомобильной и авиационной промышленности. Введение наномодификаторов в полимерный материал может быть осуществлено с использованием жидких сред, применяемых в производстве полимерных композитов. К методам, способствующим эффективной дезагрегации и стабилизации нанотрубок в жидких средах относятся методы нековалентного модифицирования поверхности УНТ полимерами и ПАВ [1]. В связи с этим, целью данной работы было получение и исследование устойчивых дисперсий УНТ в присутствии неионных ПАВ в аппретирующих и связующих составах для изготовления и физико-механических испытаний модифицированных препрегов на основе полимерных арамидных бумаг Nomex® и Kevlar®.

В качестве ПАВ использовались оксиэтилированные алкилфенолы с варьируемой степенью оксиэтилирования и блоксополимер окисей этилена и пропилена.

Диспергирование наномодификаторов в аппретирующем и связующем составе, этиловом спирте, диметилформамиде, в смеси растворителей осуществлялось методом ультразвуковой обработки. Интенсивность дезагрегации и средний размер частиц в дисперсии оценивались спектрофотометрическим методом и методом динамического рассеяния света. Методами конфокальной и атомно-силовой микроскопии изучалось распределение нанотрубок в аппрете и связующем, а также в модифицированных образцах полимерных бумаг.

Найдены оптимальные концентрации ПАВ, приводящие к более эффективному диспергированию УНТ. Получены образцы полимерных арамидных бумаг и препрегов авиационного назначения с улучшенным комплексом физико-механических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта компании ОПТЭК.

[1] Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. *Успехи химии*. **2010**, 79 (11), 1027–1064.

## НАНОСТЕРЖНИ ОКСИДА ЦИНКА НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Георгиу И.Ф.<sup>1</sup>, Баранов А.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах, <sup>2</sup> Химический факультет

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1,

Москва, [Inir.F.Georgiu@gmail.com](mailto:Inir.F.Georgiu@gmail.com)

Метод гидротермального синтеза позволяет получать наноструктуры оксида цинка с различной микроморфологией. Прежде чем получить вертикально-ориентированный массив наностержней на поверхности подложки методом гидротермальной обработки, как правило, сначала необходимо нанести слой «затравок» ZnO. Такой путь нанесения затравок не подходит для полимерных материалов из-за высокой температуры разложения ацетата цинка. Возможно получение композитов с наночастицами ZnO традиционным способом формования, т.е. при определенных условиях происходит смешение неорганического компонента в матрице полимера. Иногда этот процесс совмещен с процессом синтеза полимера из мономера в присутствии наночастиц. Однако, при получении таких композитов, большая часть наночастиц оказывается инкапсулирована в матрицу полимера, что не позволяет решить проблему адгезии наностержней ZnO при дальнейшем их синтезе на полимерной подложке. Поэтому поиск новых методов создания нанокомпозитов ZnO/ПЭТФ является актуальной научной задачей.

В ходе данной работы, методами крейзинга и противоточной диффузии были получены композиты полимера с наночастицами ZnO, о чем свидетельствуют данные РФА. Средний диаметр частиц, определенный по данным РЭМ (рис.1) составил 10 нм. С помощью СДО определено значение запрещенной зоны, которое составило 3.3 эВ.

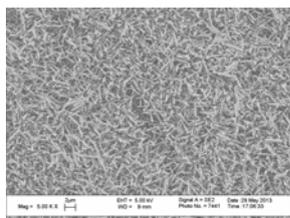


Рис. 2 Наностержни ZnO на ПЭТФ-подложке

100 нм, а длина – приблизительно 2,5 мкм.

Как видно на микрофотографии РЭМ (рис.1) наночастицы ZnO

достаточно равномерно распределены в матрице ПЭТФ. На композите с наночастицами ZnO был проведен рост массива наностержней оксида цинка гидротермальным методом. Как видно из микрофотографии РЭМ (рис.2), стержни равномерно покрывают поверхность полимерной подложки. Диаметр стержней составил 200

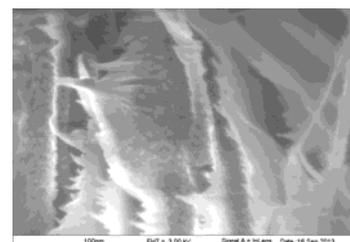


Рис. 1 Скол в жидком азоте композита ПЭТФ с частицами ZnO

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМУЕМОСТИ, УСАДКИ И КОРОБЛЕНИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ И ИХ СМЕСЕЙ, ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ ПО ЭКСТРУЗИОННО-ПРЕССОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

**Герасименко С.А.**

*Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого Национальной академии наук Беларуси», 246050, г.Гомель, ул.Кирова 32а, Беларусь, e-mail: gerasimenko\_s@tut.by*

Выполнен анализ влияния рецептурных и технологических факторов на формуемость смесей полимерных материалов (ПМ) на основе аморфных и кристаллизующихся термопластов а также смесей полимеров при их переработке по экструзионно-прессовой технологии.

В экспериментах использовали специально разработанную технологическую оснастку, позволяющую экспериментально определять длину затекания полимерного расплава в оформляющую полость, выполненную в виде спирали, а также универсальную пресс-форму для изучения усадочных явлений и коробления, и получения образцов для определения показателей механических свойств. Изменяли состав ПМ, уровень тепловых и силовых воздействий на расплав.

Показано, что для смесей полиолефинов существенное влияние на формуемость оказывают, фазовая структура материала, значения показателя текучести (ПТР) компонентов и их теплофизические свойства. Для однотипных смесей (на базе ПЭ или ПП) добавки высокоиндексного полимера могут привести к росту длины пути течения расплава. В случае если дисперсионную фазу образует ПО, имеющий повышенную температуру плавления, то добавление к нему сравнительно небольших количеств более вязкого ПО с меньшей температурой плавления также может приводить к улучшению формуемости. Установлено отсутствие прямой корреляции между формуемостью ПМ и показателями реологических свойств полимерных расплавов. В связи с этим значения показателя текучести (или вязкости расплава) различных термопластов не могут использоваться для сравнительной оценки из формуемости.

Формуемость термопластов может быть существенно улучшена также введением малых количеств низкомолекулярных веществ, влияющих на механизм течения полимерного расплава в узких каналах технологической оснастки. Механическими свойствами, усадкой и короблением изделий можно управлять в широких пределах, варьируя состав ПМ. Эффективным является введение химических вспенивающих агентов, способствующих образованию в изделиях закрытых пор.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

**Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

*117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, [plasma@ispm.ru](mailto:plasma@ispm.ru)*

Воздействие низкотемпературной плазмы пониженного или атмосферного давления является высокоэффективным безрастворным методом поверхностного модифицирования наноразмерных объектов, в том числе углеродных нанотрубок (УНТ), с целью улучшения их взаимодействия с полимерной матрицей при получении полимерных нанокомпозитов. Кислородсодержащие, азотсодержащие и другие функциональные группы образуются на поверхности УНТ за счет окислительных и других процессов, происходящих как непосредственно в ходе плазмохимической обработки, так и при проведении пост-реакций с участием образовавшихся активных центров.

Для модифицирования УНТ используют разряды различных типов, отличающиеся по частоте (ВЧ, СВЧ, НЧ, разряд постоянного тока), давлению и природе газовой среды. Модифицирование УНТ осуществляют двумя методами: 1) с помощью специальных приемов получают слои, называемые “bucky paper”, толщиной 20-40 мкм, которые подвергают обработке в плазме, 2) проводят обработку УНТ в «кипящем слое».

Для характеристики УНТ используют методы рентгенофотоэлектронной, КР и ИК-спектроскопии, ТЭМ, СЭМ, АСМ, Оже-спектроскопии, вторичной ионной эмиссии и т.д. Изучают диспергирование в различных средах, определяют удельную поверхность методом БЭТ, измеряют краевые углы смачивания для “bucky paper” и т.п.

Модифицирование УНТ в плазме существенно улучшает их диспергируемость в полимерных матрицах. При одинаковом содержании УНТ в полимерном нанокомпозите заметно улучшаются его прочностные свойства в статических и динамических условиях нагружения, значительно возрастает также электрическая проводимость.

Подробная информация представлена в опубликованном обзоре – **Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. «Модифицирование углеродных нанообъектов в низкотемпературной плазме для использования в полимерных нанокомпозитах».** *Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 4. С. 267-276.*

## **ДЕЙСТВИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СПОСОБНОСТЬ К БИОРАЗЛОЖЕНИЮ МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ГРИБАМИ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И КРАХМАЛА**

**Глаголева А.А., Смирнов В.Ф., Мочалова А.Е., Кряжев Д.В., Смирнова Л.А.,  
Смирнова О.Н.**

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корпус 5. E-mail:  
[anna\\_glag@mail.ru](mailto:anna_glag@mail.ru)*

Утилизация полимерных отходов является глобальной экологической проблемой. Наиболее весомой остается утилизация карбоцепных полимеров (исключая полиэтилен), среди которых особое место занимает поливинилхлорид. Одним из самых экологичных методов разложения полимеров является их биодеструкция микроскопическими грибами. Скорость разложения отходов полимерных материалов зависит от ряда факторов: химических, физических и биологических. Эти факторы действуют синергетически и, в конечном счете, приводят к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращения их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе.

Весьма эффективным способом придания биологической разрушаемости синтетическим полимерам является введение в полимерную композицию различных наполнителей, таких как природные полисахариды (крахмал, хитозан, целлюлоза) и белки.

Целью работы явилось изучение способности микроскопических грибов утилизировать композицию на основе поливинилхлорида и крахмала, предварительно подвергнутой воздействию ряда физических факторов (ультрафиолетовое излучение, ультразвук, магнитное поле).

Были получены ПВХ-композиции по пластизольной технологии, содержащие от 0,5 до 1 м.ч. крахмала по отношению к массе ПВХ. Было показано, что степень обрастания ПВХ-материала увеличивается после действия на него климатическими факторами с 3 до 4 баллов (для композиции, сод. 0,5 м.ч. крахмала) и с 3 до 5 баллов (для композиции, сод. 1 м.ч. крахмала). При этом ухудшаются и физико-механические свойства материала: снижается величины разрушающего напряжения с 1,46 МПа до 1,31 МПа (после обработки ультразвуком) и деформации с 52% до 40% (после обработки ультрафиолетом). Тогда как суммарное воздействие физических факторов и микромицетов на ПВХ-образец приводит к еще большему снижению физико-механических показателей. Таким образом, в работе установлено, что композиции на основе поливинилхлорида и крахмала способны к биодegradации.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ НОВОГО АКТИВАТОРА ШУНГИТА

**Глебова Ю.А., Баранов В.Н., Шершнев В.А., Резниченко С.В., Пыжонкова В.В.**

*Московский государственный университет тонких химических технологий*

*им. М.В.Ломоносова, glebova88@gmail.com*

Замена или снижение количества нынешнего универсального активатора вулканизации оксида цинка позволяет ограничить или исключить выход цинкосодержащих соединений в окружающую среду при эксплуатации резинотехнических изделий и хранения их отходов. Эта проблема актуальна в связи с большим количеством накапливающихся отработанных изделий в настоящее время. Применение экологического минерала шунгита взамен оксиду цинка обусловлено близкими адсорбционными свойствами этих компонентов. Кроме того анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о природе происходящих процессов и их механизмов в многокомпонентных эластомерных системах. В данной работе было уделено внимание композиционным материалам на основе бутадиен-стирольных каучуков. Результаты физико-механических и динамических исследований свидетельствуют о возможности снизить содержание оксида цинка до 1 м.ч. (здесь и далее на 100 м.ч. каучука) при дозировке шунгита 5-10 м.ч., в зависимости от степени и вида наполнения композитов. Например, вулканизаты на основе ДССК 2560 с шунгитом сравнимы по значениям разрывной прочности и относительного удлинения при обычной вулканизирующей группе (22 МПа (280 %), 22 МПа (300%)) с вулканизатами с оксидом цинка (20 МПа (260 %)) и при эффективной вулканизирующей группе с шунгитом (18 МПа (260 %), 22 (260%)) и с оксидом цинка (22 МПа (260%)). Снижение содержания серы приводит к образованию менее лабильных связей, причем с шунгитом этот эффект выражен сильнее, кроме того влияет и тип заместителя у атома азота сульфенамидного ускорителя. Полученные данные свидетельствуют об образовании сетки химических связей преимущественно полисульфидного характера с шунгитом, что его выгодно отличает от других минеральных соединений и позволяет рассматривать его как возможного активатора серной вулканизации.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ КАК ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АКТИВНОСТИ ШУНГИТА ПРИ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭПДК

**Глебова Ю.А., Попова А.П., Шершнева В.А., Резниченко С.В., Пыжонкова В.В.**

*Московский государственный университет тонких химических технологий*

*им. М.В.Ломоносова, glebova88@gmail.com*

Серно-ускорительная вулканизация – широко распространенный технологический метод при создании резинотехнических изделий (РТИ) на основе синтетических каучуков. Исследованию механизма этого процесса уделяется большое внимание со стороны научного общества как отечественного, так и зарубежного. Активацию серной вулканизации обеспечивают такие компоненты как: оксид цинка и стеариновая кислота при этом, как предполагают, образуется стеарат цинка. Из литературы известно о невозможности использования солей жирных кислот как самостоятельных активаторов. В настоящей работе изучено влияние присутствия ионов металлов, в приповерхностном слое оксиде цинка и в органических солях цинка и кальция, как дополнительных компонентов к шунгиту для увеличения его хемосорбционной активности. Объектом исследования является ЭПДК, состав которого позволил грамотно оценить степень влияния исходных параметров и, исключая их, уделить внимание непосредственно самому процессу активации. Результаты физико-механических испытаний освещают положительный эффект комбинации шунгита и стеарата цинка влияния на основные свойства, тогда как самостоятельно стеарат цинка не способен проявлять свойства активатора. Добавляя в помощь к химически неактивной поверхности шунгита ионы цинка, получена комбинация более активного активатора и показана возможность применения вместо оксида цинка солей цинка совместно с шунгитом, получая данные кинетики вулканизации (рис.1), физико-механических и динамических характеристик аналогичных чистому оксиду цинка и комбинации оксида цинка и шунгита.

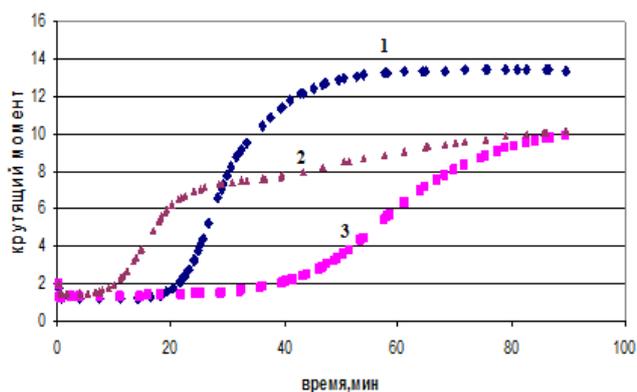


Рис.1. Вулкаметрические кривые ненаполненных композиций с комбинациями с шунгитом: 1 (стеарата цинка), 2 (ацетата цинка), 3 (стеарата кальция) как активаторами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АМОРФНО- КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ПА 6

**Голотина Л.А., Шардаков И.Н.**

*Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013 г. Пермь, ул. Ак. Королева, 1*

*golotina@icmm.ru*

Адекватное моделирование напряженно-деформированного состояния конструкционных твердых полимерных материалов необходимо на всех этапах проектирования технологических процессов изготовления и эксплуатации изделий из них.

Ранее нами была предложена система определяющих соотношений и кинетических уравнений [1], которые на феноменологическом уровне способны описывать механизмы влияния межмолекулярного взаимодействия на характер деформационных процессов аморфно-кристаллических полимеров. Для модельного полимерного материала были проведены численные эксперименты, которые продемонстрировали возможности предложенной системы для описания особенностей деформационных процессов, характерных для аморфно-кристаллических полимеров, в температурном диапазоне, охватывающем интервалы реализации фазовых и релаксационных переходов

Для определения материальных констант, входящих в определяющие и кинетические уравнения, разработаны программы экспериментального исследования на испытательном комплексе Zwick и установке NETZSH DMA 224C. Для изучения структуры полимеров использовался атомно-силовой микроскоп Dimension Icon в режиме наномеханического картирования. Обработка и анализ результатов AFM позволяют определять структурные параметры, входящие в разработанные определяющие уравнения, такие как модули упругости аморфной и кристаллической фракций и степень кристалличности.

Осуществлен цикл термомеханических экспериментов по исследованию процессов деформирования аморфно-кристаллического полимера - полиамида-6.

Работа выполнена по программе Президиума РАН 12-П-1018

### Литература

1. И.Н. Шардаков, Л.А. Голотина. Моделирование деформационных процессов в аморфно-кристаллических полимерах // Вычислительная механика сплошных сред.- 2009.- Т.2, №3.- С. 106-113

## ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ

**Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Соколов И.И., Ким М.А., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М.,  
Панина Н.Н., Ткачук А.И.**

*ФГУП ВИАМ, Москва, ул. Радио 17, tanya\_gta@mail.ru*

Полимерные композиционные материалы, традиционно используемые в самолето- и ракетостроении с целью оптимизации весовых параметров летательных аппаратов и обеспечения надежности работы конструкций, в настоящее время находят широкое применение в строительной индустрии для восстановления, защиты и усиления несущих конструкций, производства плит с композитной арматурой, сооружения быстровозводимых арочных мостов и др.

За 2011-2013 гг. во ФГУП «ВИАМ» были разработаны безрастворные эпоксидные связующие, предназначенные для изготовления полимерных композиционных материалов, применяемых в строительной индустрии, а также для ремонта уже существующих конструкций (в том числе железобетонных), свойства которых приведены в таблице. Пропитка наполнителя (стекло- или углеткани) разработанными связующими может осуществляться вручную, на пропиточной машине и методом инфузии. Разработанные связующие являются двухкомпонентными системами, включающими смоляную составляющую и отверждающую систему, которые совмещаются вручную или с применением низкооборотных мешалок и миксеров на месте применения, и характеризуются способностью к «холодному» отверждению. Для разработки связующих были использованы эпоксидиановые смолы, гидроксилсодержащие модификаторы и нанодисперсные наполнители, а в качестве отвердителей – ароматические, циклоалифатические амины, а также ангидридные отвердители с различными ускорителями отверждения.

Марка связующего	ВСЭ-25 ТУ 1-595-12-1245-2011	ВСЭ-28 ТУ 1-595-12-1344-2012
Вязкость при 25 °С, Па·с	5,2	0,7
Время гелеобразования при 25 °С, мин	400-720	более 1000
Технологическая жизнеспособность, мин	не менее 120	не менее 120
Технология переработки	препреговая	инфузионная
Режим отверждения	25 °С не более 7 сут	ниже 90 °С не более 6 ч
Температура стеклования сухого/ влагонасыщенного образца, °С	70/60	96/65

## СВОЙСТВА НОВЫХ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИАМИД-ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КОМПАТИБИЛИЗАТОРОВ

**Грищенко В.<sup>1</sup>, Бусько Н.<sup>1</sup>, Баранцова А.<sup>1</sup>, Мышак В., Зануага М.<sup>2</sup>, Танаса Ф.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины,  
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина,

E-mail [oligomer8@bigmir.net](mailto:oligomer8@bigmir.net)

<sup>2</sup>"Petru Poni" Институт макромолекулярной химии, Яссы, Румыния, e-mail: [zanoaga@icmpp.ro](mailto:zanoaga@icmpp.ro)

В этой работе мы изучаем компатибилизирующий эффект двух сополиамид-диеновых блоксополимеров (БСП) на свойствах серии новых композиций, полученных на основе переработанных пленок полиэтилена (вПЭ) и вторичных полиамидных волокон (вПА) от изношенных шин. Были получены БСП строения  $(AB)_n$  и АБА на основе алифатического сополиамида (А) и олигодиена с концевыми изоцианатными группами (Б). Смеси вПЭ/вПА были обработаны экструзионно-компрессионным пресованием, и их морфологические и механические свойства были исследованы в зависимости от типа и количества БСП, используемого в качестве компатибилизатора для каждой композиции.

Морфологию поверхностей полученных сколов изучали, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) типа Vega Tescan. При соотношении смеси вПЭ/вПА = 90/10 основной компонент вПЭ формирует непрерывную фазу (матрицу) с изолированными включениями дисперсной фазы вПА (наполнителя).

После добавления в смесь вПЭ/вПА блоксополимера АБА, смеси показали типичную несовместимую систему с частицами дискретной фазы вПА, распространенной в непрерывной матрице основного компонента (вПЭ). Фаза БСП АБА, рассеянная в матрице вПЭ, имеет сферическую или эллиптическую форму частиц с размером от 1 до 4 мкм. На поверхности скола отчетливо видны волокна вПА. Подобная картина наблюдается и для вПЭ/вПА/ $(AB)_n$ . Исследование морфологии смесей показало, что смеси композиций вПЭ/вПА/АВА характеризуются четким разделением на микрофазы вПЭ и вПА, в то время как вПЭ/вПА/ $(AB)_n$  смеси характеризуются присутствием двухвзаимопроникающих микрофаз.

Механические исследования показали, что присутствие компатибилизаторов не вызывало существенное увеличение предела прочности, как ожидалось, хотя было замечено увеличение удлинения на разрыв для этих материалов.

## **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

**Грушина В.В.\*, Остаева Г.Ю., Паписова А.И.**

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)*

*\*e-mail: [varya\\_79@mail.ru](mailto:varya_79@mail.ru)*

При восстановлении ионов меди в водных растворах полиэтиленоксидов (ПЭО) с ММ 40000 и ниже образуются осадки черного цвета (в качестве восстановителя использовали гидразинборан). Частицы меди в этих осадках экранированы макромолекулами ПЭО, на что указывает достаточно высокая устойчивость металлической меди к окислению. Золи меди оказываются возможным получить только в растворах высокомолекулярного ПЭО (ММ 200 000), однако даже при слабом встряхивании эти золи коагулируют. Так как измерить размер частиц меди в таких осадках и оценить из среднего размера термодинамическую устойчивость комплекса ПЭО с наночастицами меди невозможно, мы провели сопоставление устойчивости этого комплекса с устойчивостью комплекса наночастиц меди с поли-N-винилпирролидоном (ПВП, ММ 60000), в растворах которого при восстановлении ионов меди образуются устойчивые золи меди с размерами металлических наночастиц в пределах 2 – 7 нм. С этой целью восстанавливали ионы меди в растворах смесей ПВП и ПЭО. Независимо от длины цепей ПЭО, в растворах этих смесей формировались достаточно устойчивые золи меди. Размеры металлических частиц в этих золях указывали на то, что формирование наночастиц металла контролировалось макромолекулами ПВП. Это значит, что в процессе образования наночастицы меди в первую очередь «узнают» макромолекулы ПВП и ими экранируются, т.е. комплекс наночастиц с ПВП устойчивее, чем с ПЭО.

Установлено, что восстановлением ионов меди в присутствии ПЭО может получать золи меди, если процесс вести в растворах солей. В частности, золи с размерами наночастиц 10 нм удалось синтезировать в растворах NaCl с концентрацией 0,4 моль/л.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-01140-а)*

## **ВЛИЯНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИАМИДОИМИДОВ**

**Губанова Г.Н.<sup>1</sup>, Кононова С.В.<sup>1</sup>, Кристи М.<sup>3</sup>, Корыткова Э.Н.<sup>2</sup>, Ромашкова К.А.<sup>1</sup>,  
Волков А.Я.<sup>1</sup>, Суханова Т.Е.<sup>1</sup>, Тимпу Д.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В. О., д. 31.*

<sup>2</sup> *Институт химии силикатов им.И.В.Гребенщикова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, 199034, наб. Адмирала Макарова, д. 2.*

<sup>3</sup> *Институт макромолекулярной химии им.П.Пони Румынской академии наук, Aleea Grigore Ghica Voda, nr/41A 700487 Iasi, Romania  
gubanovagn@yandex.ru*

В ИВС РАН получены органо-неорганические композиты для мембранных технологий на основе термостойких полиамидоимидов и гидросиликатных наночастиц.

Целью данной работы являлось изучение термических свойств, морфологии и структуры нанокomпозиционных пленок на основе двух полиамидоимидов (ПАИ), различающихся диаминной составляющей с 2мас% силикатных наночастиц различной морфологии: нанотрубок гидросиликата магния и синтетических волокнистых Na-Mg трехрядных гидросиликатов, синтезированных в ИХС РАН.

Методами ТГА/ДСК установлено, что введение тубулярных наноструктур в полимерную матрицу ПАИ приводит к возрастанию термостойкости и температуры стеклования композита по сравнению с базовым полимером, что не наблюдается для композитов с нановолоконным наполнением. Динамический механический анализ, проведенный в широкой области температур (-150÷350°C) выявил помимо основного  $\alpha$ -релаксационного перехода наличие двух вторичных релаксационных переходов как в ПАИ, так и в композитах на его основе: низкотемпературный вторичный  $\gamma$ -переход связанный с наличием остаточной воды и релаксационный переход в области 200°C, связанный с уходом растворителя и размораживанием подвижности полярных групп полимера. Последующий прогрев приводит к межмолекулярным взаимодействиям, формированию мезоморфной структуры полимерной матрицы и, как следствие, росту модуля упругости. Полученные методом ДМА результаты позволяют сделать вывод о существенном росте модуля упругости и его стабильности в широком температурном интервале при введении нанотубулярных частиц, что не наблюдается для нанокomпозитов с волокнистыми Na-Mg структурами.

Проведен сравнительный анализ морфологии, структуры и механических свойств полученных в данной работе нанокomпозитов.

## ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПЭ

**Гусева М.А.<sup>1</sup>, Герасин В.А.<sup>1</sup>, Гаришин О.К.<sup>2</sup>, Шадрин В.В.<sup>2</sup>, Плехов О.А.<sup>2</sup>**

- 1) *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 29, e-mail: [guseva@ips.ac.ru](mailto:guseva@ips.ac.ru), [gerasin@ips.ac.ru](mailto:gerasin@ips.ac.ru)*  
2) *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Согласно определению, пластическая деформация твердых тел характеризуется превращением в тепло хотя бы части работы деформирования. Между тем, теплофизический аспект деформации полимеров до настоящего времени изучен недостаточно. Цель настоящей работы - определение тепловых эффектов (с помощью локальных методов регистрации температуры) в полиэтилене разной степени кристалличности и установление их взаимосвязи с механическими характеристиками и структурными изменениями при нагружении. Измерения локальных эндо- и экзо-эффектов в разных участках образца проводили в широком интервале скоростей нагружения ( $V_{\text{деф}} = 1-1000\%/мин$ ) с помощью ИК-тепловизора, одновременно регистрируя диаграммы растяжения полимеров.

На зависимости температуры  $T$  от времени (степени деформации) для всех исследуемых полиэтиленов (чистых и наполненных) имеются три основных этапа: понижение  $T$  на упругой стадии растяжения, резкое тепловыделение при возникновении шейки и незначительный подъем  $T$  на стадии деформационного упрочнения. Обнаружено, что степень разогрева при ориентационном превращении увеличивается с ростом степени кристалличности полиолефина. Установлено, что у высококристаллических полимеров ПЭВП и ПЭСП при увеличении скорости деформации до  $V_{\text{деф}} \geq 250\%/мин$  происходит изменение характера разрушения (от пластического – к квазихрупкому) и резкое уменьшение разрывного удлинения, обусловленное сильным локальным разогревом (до  $70^\circ \text{C}$ ) в ориентированной зоне.

Проверка логарифмического закона скоростей показала, что линейное соотношение между нижним пределом текучести полимера  $\sigma_{\text{ш}}$  и  $\ln(V_{\text{деф}})$  нарушается при  $V_{\text{деф}} \geq 50\%/мин$  из-за сильного подъема температуры в месте возникновения шейки.

Обнаружено, что у композитов ПЭНП-монтмориллонит по сравнению с чистым ПЭНП на стадиях ориентационного превращения и деформационного упрочнения наблюдается дополнительное выделение тепла, обусловленное образованием и ростом кавитаций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 12-03-00694-а, 12-03-00636-а)*

## НАПРАВЛЕННОЕ УЛУЧШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ КАУЧУКА СКИ-НД ПОСРЕДСТВОМ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ

**Гуцал А.В., Фоменкова К.П., Тихомирова И.Н., Туренко С.В., Лемпорт П.С.**

*ООО «НИОСТ», Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270*

[gav@niost.ru](mailto:gav@niost.ru)

Известно, что постполимеризационная модификация полимеров широко используется для направленного изменения их структуры и свойств. Частным случаем такой постмодификации является взаимодействие «живущих» макромолекул полимера с реакционноспособными соединениями.

В настоящей работе была проведена модификация «неодимового» изопренового каучука СКИ-НД в растворе введением модификатора по концам цепей макромолекул. Модификатор добавляли в полимеризат на заключительной стадии синтеза при практически полной конверсии изопрена. Причем для получения функционализированных СКИ-НД применялся как одностадийный, так и двухстадийный метод модификации. В качестве химически активных соединений первой стадии модификации использовались диизоцианаты (ДИ) различного строения. Этот выбор обусловлен тем, что вещества данного класса, обладая высокой степенью ненасыщенности, способны вступать во взаимодействие с большим числом соединений. Вторая стадия модификации осуществлялась посредством добавления в раствор функционализованного ДИ СКИ-НД первичных или вторичных аминов.

Исследования показали, что взаимодействие ДИ с «живыми» цепями полимера приводит к незначительному росту вязкости по Муни полиизопрена. Тогда как при последующей модификации полученного продукта аминами в зависимости от их типа наблюдался значительный рост вязкости по Муни полимера.

Образцы модифицированных СКИ-НД были испытаны в стандартных резинах в сравнении с серийным каучуком СКИ-3 и натуральным каучуком марки RSS-1. Исследования показали, что когезионная прочность резиновых смесей на основе опытных каучуков СКИ-НД по сравнению с СКИ-3 возрастала в зависимости от модифицирующей системы в 2-4 раза. Однако уровня когезионной прочности резин на основе НК опытные СКИ-НД не обеспечивали. Установлено также, что резины на основе опытных СКИ-НД являются более высокомолекулярными, чем резины на основе СКИ-3 и приближаются по этим показателям к НК.

## «ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ СОЗДАНИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА

**Данченко Ю.М., Барабаш Е.С.**

*Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, Украина,  
г. Харьков, ул. Сумская, 40, danchenko-00@mail.ru*

В настоящее время актуальными являются подходы к любому процессу производства, в том числе и процессу создания полимерных строительных материалов с соблюдением требований экологических стандартов и принципов так называемой «зеленой» химии. В 90-х годах XX столетия учеными оксфордского университета была сформулирована новая концепция химии, в основу которой легли 12 принципов «зеленой» химии. Анализируя процессы получения этих материалов в сравнении с другими видами полимерных связующих, используемых в строительстве, можно утверждать, что технологии их создания отвечают 8 из 12 принципов «зеленой» химии. При отверждении в эпоксиаминных композициях не образуются побочные низкомолекулярные продукты (E-фактор=1, атомная эффективность=100%). Для ускорения процесса отверждения и полноты протекания реакции при низких температурах используются кислотные катализаторы – низкомолекулярные вещества, добавление которых в композицию существенно снижает значения E-фактора и атомной эффективности процесса (табл.1).

Таблица 1 Влияние природы и функции кислотности катализатора на экологические характеристики процесса отверждения эпоксиаминной композиции (реакции фенилглицидилового эфира и диэтаноламина при  $t=25^{\circ}\text{C}$  при концентрации катализатора 2 экв/л).

№	Катализатор	pKa	E-фактор·10 <sup>3</sup>	Атомная эффективность, %	Степень отверждения за 24 часа
1	Без катализатора	-	1000	100	4,0
2	Этиленгликоль	-	14,7	1,5	16,6
3	Глицерин	13,99	10,0	1,0	20,3
4	Резорцин	9,44	9,1	0,9	34,9
5	Бензойная кислота	4,18	8,2	0,8	17,6
6	Салициловая кислота	3,00 13,82	7,2	0,7	52,3
7	2,4-динитрофенол	3,11	5,4	0,5	49,7

Альтернативой низкомолекулярным катализаторам могут быть дисперсные или волокнистые минеральные наполнители, имеющие на поверхности гидроксильные группы с разной функцией кислотности, добавление которых экологически безопасно.

## ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Салимгареева Д.С.<sup>1</sup>, Габитов И.Т.<sup>1</sup>, Ахметханов Р.М.<sup>1</sup>,

Черезова Е.Н.<sup>2</sup>, Мукменева Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Башкирский государственный университет, г.Уфа, ул.Заки Валиди 32.*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет,*

*г. Казань, ул. К.Маркса 68*

[www.aranid.ru@mail.ru](mailto:www.aranid.ru@mail.ru)

Основным недостатком ПВХ является его ограниченная термостойкость, что требует применения различных стабилизаторов для предотвращения деструкции полимера. В частности, в процессе производства ПВХ-материалов для повышения их термоокислительной устойчивости используют антиоксиданты. Наиболее эффективными антиоксидантами, повышающими антиокислительную устойчивость ПВХ и материалов на его основе, являются производные фенола.

Целью данной работы являлась изучение эффективности некоторых новых фенольных соединений в процессе термоокислительной деструкции пластифицированных ПВХ-композиций. В качестве объектов изучения были использованы стабилизаторы: 4,4'-метиленбис (2,6-ди-трет-бутилфенол), 6,6'-метиленбис(2,4-ди-трет-бутилфенол), 2,6-ди(3,3',5,5-ди-трет-бутил-4,4'-оксипензил) циклогексан-1-он. По показателю снижения скорости дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом, в условиях термоокислительной деструкции показано, что стабилизирующая эффективность изученных добавок превосходит ионол и практически не уступает дифенилолпропану.

Высокая стабилизирующая эффективность образцов подтвердилась также по показателю времени термостабильности ПВХ-композиций. Дополнительное введение в пластифицированные ПВХ композиции включающие металлсодержащие стабилизаторы – акцепторы исследуемых образцов увеличивает показатель «время термостабильности» в 1,5-1,8 раза.

Таким образом, изученные образцы обладают высокими антиокислительными свойствами, что позволяет использовать их в качестве стабилизирующих добавок для конкретных полимерных ПВХ- композиций.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ФТАЛИД- И ФТАЛИМИДИНСОДЕРЖАЩИХ СООЛИГОМЕРОВ НОВОЛАЧНОГО ТИПА И СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Донецкая С.А., Салазкин С.Н., Мачуленко Л.Н., Петрушина Т.Е., Нечаев А.И.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова*

*Российской Академии Наук*

119991, Москва, ул. Вавилова, 28 . E-mail: [machul@ineos.ac.ru](mailto:machul@ineos.ac.ru)

Фенолформальдегидные олигомеры, содержащие фталидные и фталимидиновые группы в силу своих структурных особенностей, обладают повышенной механической прочностью, термостойкостью, низким содержанием исходных мономеров, а так же проявляют эффект электронного переключения при внешних воздействиях. Известны фталид- и фталимидинсодержащие олигомеры резольного типа. Для нас больший интерес представляло получение и исследование свойств фталид- и фталимидинсодержащих новолаков в виду их повышенной стабильности.

В настоящей работе фталимидинсодержащие соолигомеры были получены в результате взаимодействия фенола с 2-фенил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимидином (АФФ) или 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимидином(ИФФ), взятых в различном соотношении, с формальдегидом в присутствии кислого катализатора.

Фталидсодержащие соолигомеры были получены путём взаимодействия фенола и 3-фенил-3(4'-гидроксифенил)фталида, взятых в различном соотношении, в аналогичных условиях.

Путём отверждения полученных соолигомеров в сочетании с различными отвердителями при  $T=160-180^{\circ}\text{C}$  получены сшитые сополимеры с высокой степенью отверждения, низким содержанием экстрагируемых веществ, имеющие высокие для данного класса прочностные показатели и исследовано влияние природы отвердителя на термические и термо-механические свойства полученных композиций.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 10-03-00648 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8.

## НОВЫЕ КОРРОЗИОННО-ПАССИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

**Егоров Д.И., Чигорина Т.М.**

*ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова»,  
Владикавказ, Россия E-mail: [tchigorina@mail.ru](mailto:tchigorina@mail.ru)*

За последние годы реакция гидросилилирования стала самым популярным методом получения не только мономеров, но и для создания нового типа кремнийорганических полимеров (реакция полиприсоединения) и кремнийорганических композиций ускоренной вулканизации. Одним из важнейших компонентов реакции является катализатор, позволяющий влиять на скорость вулканизации, структуру формирующей сетки, температуру и глубину отверждения, а также получать композиции с нужным набором физико-химических характеристик.

В данной работе синтезированы катализаторы принципиально нового типа – комплексные соединения с редокс-лигандами, способные к легким обратимым одноэлектронным переходам - комплексные соединения палладия и родия бензонитрильного типа. Это металлоорганические соединения, в которых атом металла координационно связан с полимерным носителем, играющий роль макролиганда.

Изучены электрохимические характеристики и скорость взаимодействия полученных комплексов с классическими гидроксимилирующими реагентами – гидридсодержащими силанами. Использование синтезированных комплексов в композициях, на основе винилсилоксановых каучуков дают легкие пики восстановления и вызывают меньшее выделение водорода при фрагментации катион-радикал – силан, в сравнении с использованием традиционных катализаторов (систем на основе платины – катализаторы Спайера). Роль катализатора сводится к окислению гидроксисодержащего силана до соответствующего катион – радикала. Преимуществом синтезированных катализаторов является возможность многократного использования, отсутствия самопроизвольного разогрева смеси и скачка температуры, что особенно важно для промышленных условий.

Впервые показано, что роль катализатора сводится к генерированию катион-радикала силана, дальнейшая фрагментация которого ведет к выбросу атомарного водорода и образованию силикон-иона. Реакция гидросилилирования протекает по цепному разветвленному механизму, платиновый анод – инициатор цепи.

На основе реакции гидросилилирования (полиприсоединения), используя синтезированные высокоактивные катализаторы (семихинолят родия, ацетилацетонат-родийкарбонил) получены коррозионно-пассивные материалы с высокой скоростью вулканизации, с высокой жизнеспособностью, с низкой температурой отверждения ( $90^{\circ}$  –  $60^{\circ}\text{C}$ ). Физико-механические и электрические характеристики разработанных композиций следующие: условная прочность, МПа – 1,5-5,0; относительное удлинение, % – 100-150; модуль упругости, МПа – 1,7-2,2; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте  $10^6$  Гц –  $5 \cdot 10^{-4}$  –  $3 \cdot 10^{-3}$ .

Установленные корреляционные зависимости между электрохимическими данными и результатами отверждения каучуков позволят предложить научные основы поиска новых высокоэффективных, селективных и достаточно доступных катализаторов реакции полиприсоединения.

Синтезированные комплексы и разработанные материалы с их использованием найдут применение в изделиях электронной техники – для защиты и герметизации приборов, устройств в электро- и радиотехнике, для изготовления волоконно-оптических материалов.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ *GLUCONACETOBACTER XYLINUS*

**Ездакова К.В.<sup>1</sup>, Копица Г.П.<sup>1</sup>, Хрипунов А.К.<sup>2</sup>, Бугров А.Н.<sup>2</sup>, Некрасова Т.Н.<sup>2</sup>,  
Смыслов Р.Ю.<sup>2</sup>, Angelov B.<sup>3</sup>, Pipich V.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, <sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН (Россия), <sup>3</sup> Institute of Macromolecular Chemistry (Czech Republic),

<sup>4</sup> Heinz-Maier-Leibnitz Zentrum (Germany)

*voroninakv@lns.pnpi.spb.ru*

Целлюлоза является перспективным биodeградируемым и безопасным материалом, получаемом из дешевых возобновляемых в природе источников сырья. В особенности широкое применение находят нано-гель пленки целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus* (ЦГх) (нами был использован штамм №1629 CALU) в качестве матрицы для получения разнообразных органо-неорганических композитов. Известны композиты на основе целлюлозы, содержащие наночастицы серебра, золота, селена, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CdSe, фосфат кальция, фуллерен и фракции шунгита [1-4]. Способность ЦГх сорбировать различные низко- и высокомолекулярные органические соединения, а также неорганические нанонаполнители как в виде гель- пленки, так и в виде суспензий (в воде, этаноле, толуоле и др.) делает её перспективным материалом для создания гибридных материалов, которые могут найти широкое применение в мембранной технологии, медицине и различных областях оптоэлектроники.

В данной работе впервые были синтезированы композиты на основе ЦГх с наночастицами ZrO<sub>2</sub>, включающие люминесцентный маркер. В качестве такого маркера были использованы ионы Tb<sup>3+</sup> в виде низкомолекулярной соли TbCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O или комплекса с полимерным лигандом. Полученные композиты обладают люминесценцией в зеленой области спектра, характерной для ионов Tb<sup>3+</sup> (λ = 543 нм), интенсивность, которой зависит от состава композиционного материала. Мезоструктура полученных гибридных материалов была исследована комплементарными методами малоуглового рассеяния, а также была прослежена их эволюция структуры в зависимости от типа допантов.

[1] Maria L.C.S., Santos A.L.C., Oliveira P.C. et al. // Materials Letters. 2009. V.63. p. 797-799

[2] Wang W., Zhang T.J., Zhang D.W. et al. // Talanta. 2011. V.84 p. 71-77

[3] Gutierrez J., Tercjak A., Algar I. et al. // Journal of Colloid and Interface Science. 2012. V.377. p. 88-93

[4] Yang Z., Chen S., Hu W. et al. // Carbohydrate Polymers. 2012. V.88. P. 173-178

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ С КОМПЛЕКСАМИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМОНОЛАУРАТА<sup>1</sup>

**Елисеева А.Е.<sup>1\*</sup>, Остаева Г.Ю.<sup>1</sup>, Литманович Е.А.<sup>2</sup>, Паписов И.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет*

<sup>2</sup>*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

\*e-mail: [kate\\_eliseeva@list.ru](mailto:kate_eliseeva@list.ru)

Методом динамического светорассеяния (ДСР) изучены водные растворы комплексов полиакриловой кислоты (ПАК) с полиэтиленгликольмонолауратом (ПЭГМЛ) и стабилизированные этими комплексами золи меди, полученные разными способами. Факт образования комплексов поликарбоновых кислот с неионогенными полимерными ПАВ<sup>2</sup> установлен ранее. Показано, что во всем интервале использованных нами концентраций ПЭГМЛ существует в виде одиночных мицелл с эквивалентным радиусом около 5 нм. При постоянной концентрации ПАК увеличение содержания ПЭГМЛ приводит сначала к уменьшению эквивалентного радиуса частиц ПАК (свободные мицеллы при этом отсутствуют), а после достижения некоторой точки «взаимного насыщения» компонентов появляются свободные мицеллы. Этот результат дополняет данные работы<sup>3</sup>, полученные методом парамагнитного зонда. При исследовании зольей, синтезированных при варьировании соотношений ПЭГМЛ и ионов меди в исходных растворах в отсутствие ПАК, получен неожиданный результат. Оказалось, что после восстановления меди в золях наблюдается две фракции частиц (с радиусами порядка 10 – 14 нм и более 75 нм). Образование тройного комплекса ПАК – ПЭГМЛ – наночастицы меди в результате восстановления ионов меди в растворах смесей ПАК – ПЭГМЛ разного состава приводит, по-видимому, к перегруппировке комплекса ПАК – ПЭГМЛ. Кроме частиц тройного комплекса, размер которых колеблется в области 20 – 50 нм, появляются частицы с размером около 5 нм, которые логично отнести к мицеллам ПЭГМЛ. Аналогичная картина наблюдается при добавлении ПЭГМЛ к предварительно сформированному золю меди в растворе ПАК. В случае же введения ПАК в золи, полученные в присутствии только ПЭГМЛ, второго пика по результатам ДСР не наблюдается (радиус частиц при этом увеличивается до 90 нм). Полученные результаты указывают на возможность существенных перегруппировок в составе типа полимер – ПАВ (не исключено, что и в составе интерполимерных комплексов) при их взаимодействии с наночастицами металла.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-01140-а)

<sup>2</sup> Барановский В.Ю., Жданова Н.Н., Паписов И.М., Кабанов В.А. *Высокомолек.соед.*Б. 1980. Т.22. №11, С. 854.

<sup>3</sup> В. Досева, Л.Л. Ясина, И.И. Алиев, А.М. Вассерман, В.Ю. Барановский. *Коллоидный журнал*. 2003. Т.65. №4, С.1.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Елисеева<sup>1</sup> О.В., Дышин<sup>1</sup> А.А., Бондаренко<sup>2</sup> Г.В., Киселев<sup>1</sup> М.Г.**

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия.*

*aad@isc-ras.ru*

Использование «зеленой химии» при работе с полимерами открывают новые перспективы их использования. Композиты полиметилметакрилата (ПММА) с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) находят широкое применение в фотонике, электрохимии и т.д. Подобные композиты, даже при незначительной концентрации нанотрубок, существенно изменяют физико-химические свойства полимеров: механическую и термическую стабильность, проводимость, люминесцентные характеристики. В качестве среды для проведения процесса импрегнации был выбран сверхкритический CO<sub>2</sub>, имея в виду широко известный ряд его преимуществ. Известно, что при взаимодействии скCO<sub>2</sub> с ПММА полимер набухает, образуя разветвленную сетку пор, что было использовано для оптимизации процедуры получения композита. В ходе ранее проведенных исследований были определены составы устойчивых во времени суспензий ОУНТ. Эти суспензии вводились в ПММА и обрабатывались сверхкритическим CO<sub>2</sub>. Структуру получившихся образцов и ее зависимость от начальных условий изучали методом микроскопии. Для анализа полученных образцов были использованы ИК- и Raman-спектроскопические методы. С помощью ИК-спектроскопии определяли изменения в пространственной структуре полимера. Показано, что обработка полимера скCO<sub>2</sub> приводит к конформационным изменениям в полимере. Raman-спектроскопия является чувствительным методом для анализа структуры. Исходя из этого, методом Raman-спектроскопии проводилось послойное сканирование образцов с импрегнированными нанотрубками для исследования глубины и степени проникновения ОУНТ.

В результате проведенных исследований было выявлено влияние растворителя и нанотрубок на характеристики полимера.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-00122-а*

# РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ–ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

**Емельянов А.И.<sup>1</sup>, Поздняков А.С.<sup>1</sup>, Зезин А.А.<sup>2</sup>, Зезина Е.А.<sup>2</sup>, Прозорова Г.Ф.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1, e-mail: [emelyanov@irioch.irk.ru](mailto:emelyanov@irioch.irk.ru)*

<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 г. Москва, Ленинские горы*

В последние годы широко развиваются методы, позволяющие проводить синтез наночастиц при восстановлении ионов металлов непосредственно в полимерных матрицах. Одним из таких методов является радиационно-химическое восстановление ионов различных металлов. Особенностью данного метода является возможность проведения реакции без использования дополнительных восстановителей, что упрощает процесс очистки и выделения полимерных нанокомпозитов. Использование функциональных полимеров в качестве основы современных полимерных систем является актуальным направлением. В этой связи интерес вызывают (со)полимеры 1-винил-1,2,4-триазола, которые обладают комплексом уникальных свойств: пленкообразуемостью, химической и термической стойкостью, высокой сорбционной активностью, растворимостью, биосовместимостью и т.д.

В настоящей работе приведены результаты по синтезу и исследованию свойств металлосодержащих интерполимерных комплексов на основе поли-1-винил-1,2,4-триазола и полиакриловой кислоты.

Интерполимерные комплексы получали в виде пленок эквимольного состава за счет образования водородных связей между неионизованными карбоксильными группами полиакриловой кислоты и триазольными циклами поли-1-винил-1,2,4-триазола. Далее в полученную пленку путем сорбции вводили ионы серебра или меди из водных растворов их солей. Содержание ионов металлов в пленках составило 5,1 и 8% для серебра и меди, соответственно.

Восстановление ионов металлов проводили путем облучения на рентгеновской установке с трубкой 5-БХВ-6W (энергия квантов 16-25 кэВ). Состав и строение полученных полимерных нанокомпозитов устанавливали методами ИК-, УФ-спектроскопии, электронной микроскопии, элементного и рентгенофазового анализа. Установлено, что наночастицы серебра и меди равномерно распределены в полимерной матрице и имеют размеры 2-14 нм для серебра и меди, соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-01046).*

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

**Жиженков В.В., Квачадзе Н.Г., Горшкова И.А.**

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26,  
[v.zhizhenkov@mail.ioffe.ru](mailto:v.zhizhenkov@mail.ioffe.ru)*

Рассматривается механизм создания ориентированных структур в полимерах разных классов (ЖК и гибкоцепных) с единой точки зрения. При высокотемпературной вытяжке внешняя сила создаёт в полимере преимущественное направление, вдоль которого цепи выстраиваются за счёт теплового конформационного движения (в ЖК полимерах такое направление может существовать без воздействия извне).

В ЖК сополиэфирах дополнительная ориентация может происходить самопроизвольно. При высоких температурах, в состоянии ориентированного ЖК расплава, цепи остаются распрямлёнными и совершают изгибные змееподобные движения в пределах узких виртуальных нанотрубок, за счёт такого («квазисегментального») движения, сильно ограниченного в поперечном направлении возможны продольные перемещения, способствующие улучшению ориентации ЖК мезофазы. Это следует из ЯМР исследований. ЯМР спектр ориентированного ЖК расплава – не одиночная узкая линия (как у «обычных» расплавов), а широкая, как в твёрдом состоянии, включающая несколько хорошо разрешённых компонент. Анализ формы спектров позволяет делать заключение о характере крупномасштабного движения цепей и оценивать скорость связанной с ним рептации. Для конкретных полимеров имеется своя специфика.

При ориентационной вытяжке волокон гибкоцепных полимеров сегментальная подвижность цепей тормозится. Так, в сильно ориентированных аморфных микрообластях СВМПЭ волокон движение распрямлённых цепей становится подобным движению цепей в ориентированном ЖК расплаве. Внешняя сила создаёт «искусственную мезофазу». По данным ЯМР, при максимальных кратностях вытяжки и температурах близких к  $T_{пл}$  «квазисегментальное» движение цепей в кристаллах и «вынужденной мезофазе» оказывается примерно одинаковым. С точки зрения молекулярной динамики, кристаллические области переходят в *condis* кристаллическое состояние (по Вундерлиху) с сохранением порядка в **ab** кристаллических плоскостях. Такое динамическое состояние системы благоприятно для ориентационного вытягивания без разрывов цепей и должно способствовать фиксации и сохранению достигнутого порядка после снятия нагрузки и охлаждения образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 06-03-32609а).

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В СРЕДЕ НЕФТЯНОГО БИТУМА

**Житов Р.Г., Кижняев В.Н., Алексеенко В.В.**

*Иркутский государственный университет. 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1,  
[kizhnyaev@chem.isu.ru](mailto:kizhnyaev@chem.isu.ru)*

Полимеризационный способ совмещения полимеров с битумом имеет преимущество перед классическим подходом, основанном на растворении уже готовых полимеров в битуме, поскольку позволяет расширить ассортимент получаемых полимер-битумных композиций и областей их возможного применения. В настоящей работе представлены результаты исследования полимеризации стирола, ММА и *n*-бутилметакрилата (БМА) в среде нефтяного битума.

Нефтяной битум, как растворитель, неограниченно смешивается со стиролом, ММА и БМА. В битумной среде полимеризация стирола протекает как в условиях вещественного (ДАК и ПТБ), так и термического инициирования, полимеризация метакрилатов требует присутствия инициатора. Независимо от природы инициатора полимеризация изученных мономеров сопровождается индукционным периодом, продолжительность которого уменьшается с увеличением концентрации мономера, инициатора и температуры. При использовании ДАК индукционный период практически исчезает для стирола при температуре 80 °С и выше, а при полимеризации ММА с увеличением концентрации инициатора. При использовании ПТБ индукционный период существует при любых концентрациях инициатора, стирола или БМА. В то же время, для ДАК и ПТБ проявляется общая тенденция - возрастание предельной конверсии полимеризации мономеров с увеличением концентрации инициатора. Однако для стирола и метакрилатов значения предельной конверсии при реакции в битуме всегда 1.3 – 2.5 раза ниже, чем при полимеризации этих мономеров, в толуоле, в котором при аналогичных условиях выход полимерных продуктов составляет более 80%. Для всех трех мономеров, независимо от использованного инициатора и температурного режима процесса, начальная скорость полимеризации в среде битума ниже, чем в толуоле. Для стирола скорость понижается в 25–30 раз, для метакрилатов в 2–3 раза. Молекулярно-массовые характеристики полимеры, полученные в битуме, ниже, чем у образцов, синтезированных в толуоле.

Полимеризация стирола в битуме может быть инициирована в результате термического воздействия, при температуре выше 120 °С. При 180 °С на начальном этапе полимеризация протекает без индукционного периода. Выход полимерного продукта практически не зависит от атмосферы (воздух или аргон), в которой осуществляли полимеризацию; конверсия увеличивается с повышением концентрации мономера и температуры. Сопоставление с термической полимеризацией стирола в толуоле показало, что скорость реакции в битуме при прочих равных условиях уменьшается в ~3–4 раза.

# АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА РЕАКТОРНЫХ СМЕСЕЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕН/ГЕКСЕН-1 МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

**Завгороднев Ю.В.<sup>1,2</sup>, Прохоров К.А.<sup>1</sup>, Николаева Г.Ю.<sup>1</sup>, Сагитова Е.А.<sup>1</sup>, Пашинин П.П.<sup>1</sup>, Новокшенова Л.А.<sup>3</sup>, Ушакова Т.М.<sup>3</sup>, Старчак Е.Е.<sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова 38

<sup>2</sup>МАТИ - Российский государственный технологический университет  
им. К.Э. Циолковского, 121552 Москва, ул. Оршанская 3, pb25@yandex.ru

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 4

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является высокоинформативным и неразрушающим методом исследования структуры веществ, как в кристаллическом, так и в некристаллическом состоянии. Этот метод позволяет изучать полимерные образцы в любом виде и в небольшом количестве, начиная от насцентной формы и заканчивая готовым изделием. Однако спектроскопия КР редко применяется для изучения полимеров, по-видимому, по причине недостаточной разработанности методик количественной диагностики.

В работе представлены исследования методом спектроскопии КР насцентной формы трех серий реакторных смесей (РС) сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) ( $M_w = 1\,000\,000$ ) и статистических сополимеров этилен/гексен-1 (СЭГ). Смеси были синтезированы путем двухстадийного синтеза, включающего гомополимеризацию этилена с последующей сополимеризацией этилена с гексеном-1 на гомогенных металлоценовых катализаторах ( $Me_2Si(2-Me-4Ph-Ind)_2ZrCl_2/MAO$  и  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ ). Содержание гексена-1 в сополимере составило 10,9, 19,0, и 37,0 мол.%, содержание сополимера в каждой серии изменялось от 7 до 35 мас. %. По спектрам КР были рассчитаны степень кристалличности, содержание *транс*- и *гаиш*- конформеров в аморфной фазе. Значения степени кристалличности, определенные методом спектроскопии КР и ДСК, находились в хорошем согласии друг с другом. Обнаружено, что аморфная фаза РС при любом составе сополимерной фракции содержит значительное число *гаиш*-конформеров. Для всех серий с ростом содержания сополимерной фракции в РС обнаружено монотонное уменьшение содержания кристаллитов с орторомбической кристаллической решеткой и монотонное уменьшение общего числа *транс*-конформеров.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Прохоров К.А.<sup>1</sup>, Завгороднев Ю.В.<sup>1,2</sup>, Николаева Г.Ю.<sup>1</sup>, Сагитова Е.А.<sup>1</sup>, Пашинин П.П.<sup>1</sup>,  
Гордеев С.А.<sup>3</sup>, Чвалун С.Н.<sup>4</sup>, Оптов В.А.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва

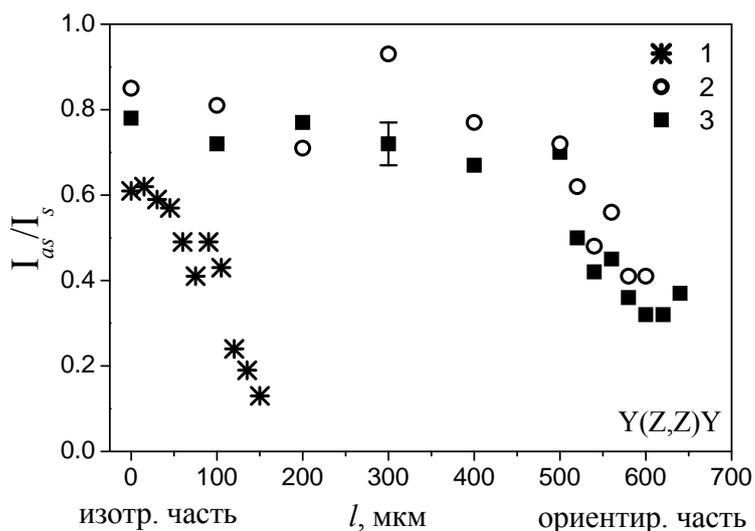
<sup>2</sup>МАТИ - Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского,  
ул. Оршанская 3, 121552 Москва, pb25@yandex.ru

<sup>3</sup>UWI Technology Ltd, 3 Lochside Way, EH12 9DT Edinburgh

<sup>4</sup>Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,  
пер. Обуха 3-1/12, стр. 6, 105064 Москва

<sup>5</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, 119991 Москва

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы структура и механизм одноосной деформации сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полученного по различным технологиям. В качестве примера, Рис. 1 демонстрирует изменение отношения интенсивностей асимметричного и симметричного валентных колебаний С-С связи ( $I_{as}/I_s$ ) в области шейки для трех пленок СВМПЭ. При выбранных условиях регистрации спектров, уменьшение отношения  $I_{as}/I_s$  свидетельствует о возрастании степени молекулярной ориентации вдоль направления растяжения. На основе анализа спектров КР выявлено влияние условий изготовления и деформирования образцов на фазовый и конформационный состав молекул и механизм ориентации молекул при одноосной деформации.



**Рис. 1.** Отношение  $I_{as}/I_s$  в области шейки для трех пленок СВМПЭ: 1 - спрессована из промышленного порошка, 2 и 3 – маты монокристаллов,  $l$  – расстояние от изотропной части ( $l=0$ ) при сканировании по направлению к ориентированной части.

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВАНИЯ КАУЧУКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПЭ И СКЭПТ

**Задеренко Т.В.\*, Юловская В.Д.\*\*\*, Серенко О.А.\***

*\*Институт Синтетических Полимерных Материалов им.Н.С.Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), Москва, e-mail: [oserenko@yandex.ru](mailto:oserenko@yandex.ru)*

*\*\*Московский Государственный Университет Тонких Химических Технологий им.М.В.Ломоносова (МГАТХТ), Москва*

Свойства динамических термоэластопластов (ДТЭП) определяются уровнем адгезионного взаимодействия на границе частица-матрица, характеристиками матричного полимера, структурой и свойствами каучука и размерами его частиц. Цель работы – исследование влияния степени сшивания каучука на свойства динамических термоэластопластов на основе ПЭ и СКЭПТ.

Для получения ДТЭП использовали ПЭНД марки РЕ4FE69 и СКЭПТ двух марок 575 и 778, различающиеся содержанием этиленовых звеньев. Концентрацию каучуков варьировали от 10 до 40 мас.%. Динамическую вулканизацию смесей ПЭ-СКЭПТ и вулканизацию СКЭПТ проводили с использованием серосодержащей системы. Установлено, что при вулканизации каучуков, проводимой в температурно-временном режиме, аналогичном динамической вулканизации смесей, степень сшивания СКЭПТ марки 778 больше, чем у СКЭПТ марки 575. При исследовании невулканизованных смесей и ДТЭП на их основе методом ДМА наблюдали смещение пика тангенса угла механических потерь, который соответствует расстекловыванию эластомерной фазы материала. Для ДТЭП на основе смеси ПЭ-СКЭПТ 778 увеличивалось значение в максимуме пика, что свидетельствует об укрупнении размера частиц эластомерной фазы в системе. В случае материалов на основе ПЭ-СКЭПТ 575 роста интенсивности пика тангенса угла механических потерь не обнаружено (рисунок). Коалесценция частиц каучука марки 778 в условиях динамической вулканизации приводит к формированию структуры, в которой размер частиц дисперсной фазы больше, чем в ДТЭП на основе ПЭ-СКЭПТ марки 575. Как следствие, прочность и относительное удлинение при разрыве ДТЭП на основе ПЭ-СКЭПТ 778 меньше, для ДТЭП ПЭ-СКЭПТ 575.

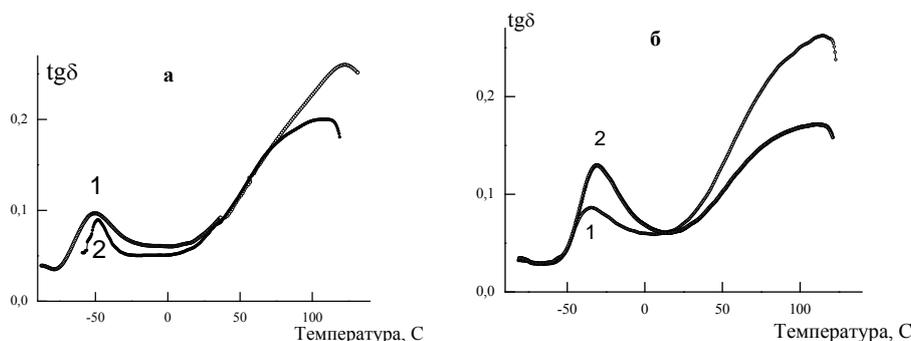


Рисунок - Температурные зависимости тангенса угла механических потерь невулканизованных смесей (1) и ДТЭП на их основе (2): а - ПЭ-СКЭПТ 575, б - ПЭ-СКЭПТ 778. Концентрация каучука 40 мас.%.

## **МАТЕРИАЛ ДОРОЖНОЙ РАЗМЕТКИ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИУРЕТАНА**

**Рябов С.А., Булгакова С.А., Киселев М.Б., Зайцев С.Д.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*603950 г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

*e-mail: szay@inbox.ru*

Объектом исследования явились полиуретановые композиционные материалы на основе простых эфиров с полиизоцианатом и толуилендиизоцианатом, модифицированные углеродными нанотрубками, используемые для горизонтальной дорожной разметки. Разработана технология создания новых наноуглеродных модификаторов и наномодифицированной полиуретановой композиции с улучшенными эксплуатационными свойствами как материала для дорожной разметки. Впервые изучена полиуретановая композиция, модифицированная углеродными нанотрубками в зависимости от их концентрации, оценены ее физико-механические и эксплуатационные свойства. Изучено влияние состава полиуретановой композиции, концентрации катализатора и условий отверждения на физико-механические свойства. Найдены оптимальные условия получения наномодифицированной полиуретановой композиции, которая может быть использована в качестве материала дорожной разметки. В результате исследований разработан новый материал на основе полиуретановой композиции, модифицированной углеродными нанотрубками, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками (эластичность, прочность, износостойкость, трещиностойкость до  $-40^{\circ}\text{C}$ ); при тангенциальном и нормальном отрыве материала от дорожной разметки разрушается асфальтобетон.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

## МЕТОД БРЮСТЕРОВСКОГО УГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХЕМОСЕНСОРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК

**Зайцев С.Ю.<sup>1</sup>, Соловьева Д.О.<sup>1,2</sup>, Царькова М.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, 109472, г. Москва, ул. Академика Скрябина, 23

<sup>2</sup>НИЯУ МИФИ, 115409, г. Москва, Каширское ш., 31

*szaitsev@mail.ru*

Существует ограниченное число методов для изучения структуры и свойств монослоев на границе вода-воздух, среди которых метод Брюстеровского углового рассеяния (БУМ) сформировался как один из самых мощных и информативных инструментов для исследования монослоев полимеров и динамики формирования их агрегатов и комплексов. Этот метод основан на отражении светового луча от границы раздела фаз при образовании мономолекулярного слоя молекул ПАВ или полимеров.

Получены смешанные монослои дитиакраун-эфира (ДТКЭ) с поливинилстеаратом (ПВСт) на поверхности раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при их массовом соотношении 1:2. В начальной стадии формирования монослоя методом Брюстеровской угловой микроскопии было показано образование большого числа мелких агрегатов на фоне сплошного поля поверхности раствора. При сжатии монослоя со скоростью 10 мм/мин. при изменении давления от 0,1 до 0,2 мН/м начинается процесс укрупнения агрегатов, которые занимают уже большую часть поверхности монослоя. При медленном сжатии монослоя до давления 1 мН/м происходит формирование сплошной гомогенной структуры. Площадь монослоя составляет 0,90 нм<sup>2</sup> на звено молекулы ПВСт. При дальнейшем сжатии монослоя до давления 8,5 мН/м происходит образование мелких ярких точек (по-видимому, небольших «трёхмерных» агрегатов) на фоне сплошной гомогенной структуры. Площадь монослоя составляет 0,75 нм<sup>2</sup> на звено молекулы ПВСт. При дальнейшем сжатии монослоя до давления 45 мН/м происходит формирование ребристой негомогенной структуры, соответствующей коллапсу монослоя. Площадь монослоя составляет 0,45 нм<sup>2</sup> на звено молекулы ПВСт.

Полученные результаты являются свидетельством структурных изменений монослоя при его комплексообразовании с катионами ртути, которые четко визуализируются методом БУМ. Современный метод БУМ перспективен также для анализа наноматериалов, полученных на основе функциональных полимерных монослоев.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (грант № 11.G34.31.0050).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АКРИЛОВЫХ И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОТДЕЛКЕ ТЕКСТИЛЯ

**Захарченко А.С., Козлова О.В.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, г. Иваново, Шереметевский пр.7, [ovk-56@mail.ru](mailto:ovk-56@mail.ru)*

Производство текстиля неразрывно связано с современными методами заключительной отделки. При этом немаловажное значение приобретают технологии, предусматривающие нанесение пленочных покрытий на поверхность текстильных материалов с целью придания им необходимых функциональных свойств.

Цель данной работы – оценка эффективности применения водных дисперсий отечественных акриловых и полиуретановых полимеров в качестве химических модификаторов поверхности текстильных материалов, в т.ч. технического назначения.

Изучение термомеханических свойств полимеров, таких как эластичность, модуль упругости пленок, отлитых из полимеров, прочность и деформация при разрыве, твердость позволили спрогнозировать возможность получения на ткани пропиток со специальными эффектами, устойчивыми к физико-механическим и химическим воздействиям. Выбор модификаторов осуществлялся из большого арсенала выпускаемых отечественных полимеров – акремосов, ларусов, лакротенов, акваполов и др. Критериями выбора полимеров явились свойства: водопоглощение, термомеханические, оптические характеристики пленок, отлитых из полимеров, а также технические показатели соответствующих отделок ткани.

На базе выбранных полимеров разработаны технологии заключительных отделок: воздухо непроницаемая (для тканей тиковой группы), противоусадочная с наполненным грифом (для тканей бязевой группы), малосминаемая (для тканей плательно-сорочечного назначения), кислото-, грязеустойчивая, огнестойкая отделки и др. При реализации последних наряду с указанными пленкообразующими полимерами в отделочной композиции использовались терморезактивные смолы, а также фторорганические, кремнеорганические и др. необходимые компоненты.

Разработанные технологии осуществляются на прогрессивном оборудовании текстильной отрасли с использованием легкодоступных и биологически расщепляемых химических реагентов.

Работа выполняется в соответствии с тематикой ***НИИ термодинамики и кинетики ИГХТУ***

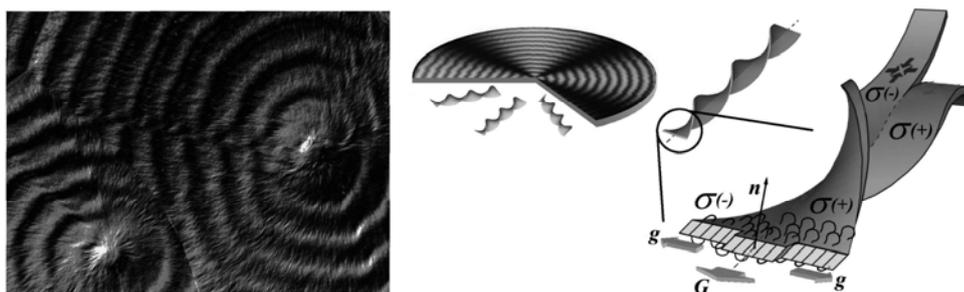
## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ СПИРАЛЕВИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ НАНОФОКУСНОЙ СИНХРОТРОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

**Иванов Д.А., Rosenthal M., Rueda J. J. H., Burghammer M.**

*Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M)- CNRS UMR 7361, France ; Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет Фундаментальной Физико-Химической Инженерии, Российская Федерация*

Получение микро-фокусных и теперь уже нано-фокусных синхротронных рентгеновских пучков [1] открывает совершенно новые возможности в исследовании структуры полимеров на локальной шкале. В частности, этот метод имеет большие перспективы в решении ряда классических проблем в науке о полимерах, таких как понимание молекулярных механизмов полимерной кристаллизации.

Кольцевые полимерные сферолиты давно привлекают интерес исследователей, поскольку они являются по-видимому единственными морфологическими образованиями в частично-кристаллических полимерах, которые характеризуются дальним порядком. Сегодня считается, что микроструктура кольцевых сферолитов состоит из скрученных кристаллических ламелей [2], однако точная пространственная форма кристаллов и молекулярные механизмы их роста по-прежнему являются предметом дискуссии. В работе по результатам нанофокусной дифракции [3] анализируется пространственная структура полиэтилена высокой плотности, поли(триметилен терефталата), поли(пропилен адипината) и др. Показывается взаимосвязь таких параметров как направление закручивания, наклон цепей в ламелях и полярность кристаллографической оси роста.



**Рисунок 1.** Слева: Кольцевой сферолит РТТ. Середина: Схема, показывающие расположение завитых ламелей в сферолите. Справа: модель Keith и Padden, объясняющая закручивание ламелей из-за разного типа складок цепей на поверхности кристалла.

*Финансовая поддержка.* Проект Минобрнауки №.11.G34.31.0055 от 19.10.2011.

### Литература :

- [1]. Ice, G.E.; Budai, J.D.; Pang, J.W.L. *Science* **2011**, *334*, 1234-1239.
- [2]. Keith, H.D.; Padden, F.J. *Polymer* **1984**, *25*, 28-42.
- [3]. Rosenthal, M; Hernandez, J.J.; Odarchenko, Y.I.; Soccio M., Lotti, N.; Di Cola, E.; Burghammer, M.; and Ivanov, D.A., *Macromolecular Rapid Communications* (in press); Rosenthal, M; Portale, G.; Burghammer, M.; Bar, G.; Samulski, E.T., and Ivanov, D.A., *Macromolecules* **45** (2012) 7454-7460; Rosenthal, M; Bar, G.; Burghammer, M., and Ivanov, D.A., *Angewandte Chemie: Int. Ed.* **123** (2011) 9043-9047.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛЕНОК ППК+PbS НА ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Иванова О.П.<sup>1</sup>, Криничная Е.П.<sup>1</sup>, Завьялов С.А.<sup>2</sup>, Журавлева Т.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*ИБХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4, olga@deom.chph.ras.ru*

<sup>2</sup>*ГНЦ РФ НИФХИ, Москва*

Для пленок полимерных нанокомпозитов ППК+PbS, полученных методом твердофазного криохимического синтеза [1], при комнатной температуре проведены исследования оптических спектров поглощения, темновой ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимости ( $\sigma_{ph}$ ), топографии поверхности методом АСМ в зависимости от концентрации ( $C \sim 2 - 90$  об. %) наночастиц. Толщина пленок составила  $d \sim 0.5$  мкм. Обнаружена немонотонная зависимость темновой  $\sigma_d(C)$  и фотопроводимости  $\sigma_{ph}(C)$  с максимумом при концентрации  $C_{\text{макс}} \sim 30$  об. %. Установлено, что спектр фотопроводимости лежит в той же спектральной области, что и спектры поглощения. АСМ исследования показали, что все пленки имеют глобулярную структуру и их топография поверхности зависит от концентрации наночастиц в пленке..

1. Криничная Е.П., Иванова О.П., Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Журавлева Т.С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, 1, с. 28-36

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ ПП - CdS/ZnS

**Магеррамов А.М., Кулиев М.М., Исмаилова Р.С.**  
*Институт Радиационных Проблем АН Азербайджана г.Баку*

[musafir\\_g@rambler.ru](mailto:musafir_g@rambler.ru),

*Az1143, Баку, ул.Б.Вагабзаде, 9*

В настоящей работе представлены результаты по изучению влияния  $\gamma$ -излучения на электрофизические ( $\sigma$ ,  $\epsilon'$ ,  $\text{tg}\delta$ ) свойства композиционных материалов, полученных на основе пропилена (ПП) и бинарного наполнителя (CdS/ZnS). Образцы для исследований готовили в виде дисков толщиной 140-160 мкм и диаметром 14 мм методом горячего прессования. Образцы подвергались  $\gamma$ -облучению на установке  $^{60}\text{Co}$  при комнатной температуре в воздухе.

Наполнение ПП до 50% бинарного наполнителя CdS/ZnS увеличивает  $\epsilon$  ПП от 2,50 до значения 7,0 (в 2,8 раз),  $\text{tg}\delta$  от 0,0021 до 0,0527 (в 25 раз) и  $\sigma$  от  $5,6 \cdot 10^{-12}$  до  $2,9 \cdot 10^{-11}$  (ом·м) $^{-1}$  (в 5,1 раз) – для композитов. Полученные экспериментальные данные описывали зависимостью  $\epsilon'$ ,  $\text{tg}\delta$  и  $\sigma$  от поглощенной дозы (D)  $\gamma$ -излучения. Эксперименты показали, что зависимости  $\epsilon'=f(D)$ ,  $\text{tg}\delta=f(D)$  и  $\sigma=f(D)$  для чистого ПП и его композитов существенно отличаются друг от друга. Из зависимости  $\epsilon'=f(D)$  для ПП и композитов с меньшей концентрацией (до 10%об.) с увеличением D диэлектрическая проницаемость растет. С увеличением объемного содержания CdS/ZnS выше 10%об. характер  $\epsilon'=f(D)$  меняется, обнаруживаются следующие изменения: по мере увеличения D при 30 кГр  $\epsilon'$  проходит через максимум, а затем при дозе 50 кГр уменьшаясь достигает минимума, после чего увеличивается. Такая же сложная зависимость наблюдается и для функций  $\text{tg}\delta=f(D)$  и  $\sigma=f(D)$ . Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом. С увеличением дозы облучения концентрация С=О групп увеличивается, степень кристалличности уменьшается, что обуславливает уменьшение площади границы раздела фаз и таким образом, уменьшается концентрация глубоких уровней носителей заряда. Пострадиационные эффекты в облученном ПП объясняется также дипольной релаксацией карбонильных групп, образованных в результате частичного окисления и сшивки, изменением распределения ловушек или физической природой границы раздела полимер-электрод.

Из исследованных композитов сравнительно высокой радиационной стойкостью обладают композиты с концентрацией наполнителя 30, 40 и 50%об.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПЭВП/ TlInS<sub>2</sub>

Кулиев М.М., Исмаилова Р.С., Алиев Х.С.

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, АзТУ*

*Az1143, Баку, ул.Б.Вахабзаде, 9*

[rafiqa55@rambler.ru](mailto:rafiqa55@rambler.ru), [hikmet\\_2005@mail.ru](mailto:hikmet_2005@mail.ru)

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) в композициях диэлектрик – полупроводник от объемной концентрации полупроводника ( $x$ ), температуры ( $T$ ) и частоты ( $f$ ) приложенного внешнего электрического поля. Одной из целей работы было определение вида зависимостей Коула-Коула от температуры.

Образцы для исследования получены из гомогенной смеси порошков компонентов методом горячего прессования. Основные результаты исследований представляется в виде температурно-частотной дисперсии  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  и диаграммы Коула- Коула  $\epsilon''(\epsilon')$ . Получено, что в интервале исследуемых частот с увеличением частоты от  $10^2$  до  $10^6$  Гц  $\epsilon'$  практически остается постоянным, при этом максимум  $\epsilon''$  наблюдается при частоте  $f=2 \cdot 10^4$  Гц. С повышением концентрации наполнителя до 60%  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при частоте  $10^2$  Гц увеличивается соответственно, примерно в 10 и 2,5 раза по сравнению с полимерной матрицей и при изменении частоты внешнего электрического поля от  $10^2$  до  $10^6$  Гц величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  композитов с объемными содержаниями наполнителя до 30% слабо зависят от частоты. С повышением концентрации наполнителя от 30% до 60% степень изменения ( уменьшения ) величины  $\epsilon'$  увеличивается и в случае композита ПЭВП + 60% TlInS<sub>2</sub> значение  $\epsilon'$  снижается примерно в 1,9 раза, а параметр  $\Delta\epsilon = (\epsilon_c - \epsilon_\infty)$ , где  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_\infty$  - соответственно низкочастотная и высокочастотная диэлектрические проницаемости, описывающий полную ширину дисперсии, оказывается равным 10,6. При этом в частотной зависимости максимум  $\epsilon''$  композитов до 50% концентрации наполнителя наблюдается при частоте  $f_m = 1 \cdot 10^4$  Гц, а относительная высота пика в максимуме увеличивается с ростом концентрации, что свидетельствует о сильно выраженной релаксационной поляризации в этих композитах. На основании полученных в ходе работы экспериментальных данных были построены диаграммы Коула-Коула в случае изменения температуры. Из диаграммы  $\epsilon''(\epsilon')$  следует существование недебаевского механизма релаксации с широким распределением времен релаксации, т.е. исследованные образцы материалов характеризуются не одним временем релаксации, им свойствен целый их спектр.

# ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТОЙ КОМПОЗИЦИИ *m-,n*-АРАМИД-ОКИСЛЕННЫЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

**Истомин А.В., Дружинина Т.В.**

*Московский государственный университет дизайна и технологии, г. Москва,  
ул. Малая Калужская, д.1, s6h5nh2@yandex.ru*

В последние годы большой интерес вызывает способ получения окисленного полиакрилонитрильного волокна с повышенной огнестойкостью [1]. Что позволило за счёт структурной модификации полиакрилонитрила в волокнистой композиции *m-,n*-арамид-полиакрилонитрил создать термостойкие текстильные материалы с кислородным индексом на уровне арамидных волокон (35-36%) при большем включении дешёвого полиакрилонитрильного волокна [2].

В данной работе проведены исследования термохимических превращений при термолизе волокнистой композиции *m-,n*-арамид-полиакрилонитрил в присутствии малых добавок органических и неорганических соединений, проявляющих свойства антипиренов, что имеет важное значение для стимулирования процессов структурирования и карбонизации полимерных волокон, содержащихся в композиции.

При термогравиметрическом исследовании процесса окисления данной волокнистой композиции показано, что введение пиролитических добавок не изменяет температуру начала разложения и температуру максимальной скорости разложения, но отмечается снижение скорости разложения полимерной системы и существенно возрастает значение коксового остатка при высоких температурах. Принципиально важным результатом является смещение температуры полного разложения композиции в область высоких температур на 150-200°C и повышение значения кислородного индекса с 36% до 50%.

## Литература

- 1 Перепелкин К.Е. Волокна из окисленного (циклизованного) полиакрилонитрила – Оксипан // Хим. волокна.- 2003.- №6.- С.3-8.
- 2 Пат. 2310701 РФ, МПК D01F 11/16. Способ получения термостойких текстильных материалов / Волохина А.В., Лукашёва Н.В., Кия-Оглу В.Н., Сокира А.Н., Педчкнко Н.В., Будницкий Г.А. – Оpubл. 20.11.2007. - Бюл. № 32. – С.11.

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОНОЛИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

**Канатьева А.Ю., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.**

*ИНХС РАН, [kanatieva@ips.ac.ru](mailto:kanatieva@ips.ac.ru)*

Ранее нами было показано [1], что использование кинетических кривых Поппе для характеристики монолитных сорбентов позволяет выявить условия синтеза, способствующие получению сорбентов, как для проведения высокоскоростных анализов, так и для достижения наибольшей эффективности разделения, то есть провести оптимизацию процесса синтеза с целью получения полимерного материала с заранее заданными свойствами. В настоящей работе при помощи кривых Поппе проведен анализ влияния природы порообразователя на кинетическую эффективность монолитных сорбентов в условиях газовой хроматографии высокого давления. Показано, что наряду с другими параметрами синтеза (такими как температура и продолжительность полимеризации, относительное количество мономера в исходной полимеризационной смеси), природа спирта-порообразователя в значительной степени определяет структуру монолита, а, следовательно, и его кинетическую эффективность. Для каждого типа монолита построены кривые Ван Деемтера, характеризующие потенциальную эффективность сорбента. Минимального значения ВЭТТ позволяют достичь колонки, приготовленные с использованием гексанола-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 13-03-0068 и Гранта Президента РФ № МК-2241.2013.3.

1. A.A. Kurganov, et al., J. Chromatogr. A (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.09.051>

## ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ В ПОЛИАКРИЛАТНЫХ МАТРИЦАХ ПО ДАННЫМ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Каргов С.И., Титова О.И., Карпюк Е.А., Трофимова Н.Н.,**

**Словохотов Ю.Л., Иванов В.А., \*Зубавичус Я.В.**

*МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*\*Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва*

*E-mail:kargov@phys.chem.msu.ru*

Гранулированные сополимеры акриловой и метакриловой кислот с дивинилбензолом, а также ряд других аналогичных материалов, широко используют в качестве ионообменников. Хотя свойства таких материалов исследованы достаточно хорошо, приходится сталкиваться с новыми явлениями, для объяснения которых требуется более детально исследовать природу взаимодействия противоионов с фиксированными ионами.

XAFS-спектры для ряда образцов зерен набухшего сшитого полиметакрилата в  $Ni^{2+}$  форме оказались идентичными независимо от способа их получения (из сухой и набухшей Na-формы, сразу после получения и состаренные). Сравнение со стандартными спектрами гидратов ацетата никеля показало, что атом никеля во всех образцах имеет октаэдрическое окружение из шести атомов кислорода. При этом ион  $Ni^{2+}$  предположительно координирует в первой сфере две карбоксильные группы и четыре молекулы воды, а выраженная вторая координационная сфера отсутствует. Эти данные хорошо совпали с результатами квантово-химического моделирования комплекса  $Ni^{2+}$  с молекулами воды и ацетатными группами. Согласно данным расчетов, при добавлении молекул воды к комплексу непосредственная координация атомов кислорода карбоксильных групп к катиону  $Ni^{2+}$  всегда сохраняется. Напротив, добавление молекул воды к комплексу  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot (H_2O)_4$  приводит к вытеснению карбоксильных групп во вторую координационную сферу. Эти данные подтвердили, что катионы  $Ni^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  существенно различаются по взаимодействию с карбоксильными группами в присутствии молекул воды, что может лежать в основе различного поведения этих ионитов по отношению к ионам  $Ni^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в кинетических, дилатометрических и других экспериментах.

## НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ АКТИВАТОРЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

**Карманова О.В. \*, Тихомиров С.Г.\*\*\*, Пойменова О.В.\*\*\*, Попова Л.В. \***

*\*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,*

*\*\* ООО «Совтех» Воронеж, \*\*\* ОАО «КурскПром», г. Курск,*

*[karolga@mail.ru](mailto:karolga@mail.ru)*

Повышение требований экологической безопасности резинотехнических изделий как в процессе их изготовления, так и при эксплуатации привело к широкому использованию в рецептуре резин ингредиентов на основе сырья растительного происхождения. В современной технологии эластомеров традиционные активаторы вулканизации всё больше замещаются композиционными, содержащими не только оксид цинка и жирные кислоты, но и другие классы соединений.

Проведены исследования по созданию активаторов вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка и их испытанию в рецептурах резин резинотехнических изделий.

В качестве объектов исследования использовали различные по составу, способу получения и степени превращения компонентов, активирующие системы, включающие оксид цинка, жирные кислоты и их производные в различных соотношениях, минеральную (диатомит, бентонит, шунгит) или органическую (целлюлоза, технический углерод) составляющую. Получали активаторы вулканизации в виде сплавов, которые отличались выпускной формой: паста, непылящий порошок, агломерированная масса.

Обобщение экспериментальных данных по исследованию опытных продуктов в серийных рецептах формовых резиновых смесей позволили оптимизировать содержание оксида цинка в составе композиционных активаторов вулканизации, условия их обработки и дозировку активатора вулканизации в рецептурах резин. Опытные активаторы вулканизации содержали 18-22 % оксида цинка, что позволяет в 4-5 раз снизить содержания экологически опасного оксида цинка в резиновых изделиях.

Испытания композиционных активаторов вулканизации в рецептурах резиновых смесей для изготовления формовых РТИ показали улучшение технологических свойств и вулканизационных характеристик резиновых смесей, высокую стойкость к подвулканизации. По уровню упруго-прочностных свойств опытные образцы в общем соответствовали нормам контроля. Установлена возможность уменьшения дозировки активаторов вулканизации с 6 до 3-4 мас.ч. на 100 мас. ч. каучука при сохранении требуемого уровня вулканизационных и физико-механических показателей. Положительным является также улучшение технологии изготовления резиновых смесей за счет использования непылящих форм ингредиентов.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕТАКРИЛОВЫХ И ПОЛИАКРИЛОВЫХ ГЕЛЕЙ В ФОРМЕ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Карцюк Е.А., Титова О.И., Иванов В.А.,**

**\*Пастухов А.В., \*Даванков В.А., Каргов С.И.**

*МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва,*

*\*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

*E-mail: kat\_il@mail.ru*

Изучена кинетика сжатия и последующего набухания зерен сшитых полиэлектролитов в результате последовательного повышения и последующего понижения температуры. Обнаружено, что в некоторых случаях вторая стадия происходит не только значительно медленнее первой, но при этом исходный объем не восстанавливается и устанавливается новая стационарная степень набухания. Наблюдается своеобразный температурный гистерезис набухания.

Установлено, что скорости сжатия сополимера метакриловой кислоты с 2.5 вес. % дивинилбензола (ДВБ) в Са-форме (после повышения температуры) и набухания (после ее понижения) достаточно высокие, так что исходный объем зерна успевает быстро восстановиться после нагревания и последующего охлаждения. Аналогичная картина наблюдается и для Mg-формы в разбавленном растворе  $MgCl_2$ , однако при концентрации раствора выше 2 г-экв/л скорость набухания при охлаждении значительно снижается. Для Ni-формы даже при низких концентрациях внешнего раствора набухание протекает значительно медленнее, чем сжатие. Еще сложнее картина для сополимера акриловой кислоты с 3 вес. % диметакрилаттриэтиленгликоля в Са-форме. Сжатие зерна после нагревания протекает очень быстро, однако после охлаждения зерна равновесие сорбции дополнительного количества воды не достигается даже спустя 2 месяца: за это время гранула увеличивается в объеме всего на ~6 %.

При изучении этого явления обнаружено, что разные стационарные степени набухания устанавливаются также при помещении в водный раствор соли двухвалентного металла сухой и набухшей гранул полимера в Na-форме.

Природа этого явления изучена с применением методов дилатометрии, EXAFS-спектроскопии, квантово-химического моделирования.

## ТЕРМОДИНАМИКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИТИНА И ХИТОЗАНА

**Каштанов Е.А.<sup>1</sup>, Урьяш В.Ф.<sup>1</sup>, Кокурина Н.Ю.<sup>1</sup>, Ларина В.Н.<sup>1</sup>, Мосеева Е.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5.*

*E-mail: kashtanoviy@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Нижегородская государственная медицинская академия МЗ РФ. 603005, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, 10/1*

Методом низкотемпературной адиабатной калориметрии, измерена теплоемкость ( $C_p^\circ$ ) в области 10-330 К хитина (ХТ), выделенного из различных источников (плодовых тел гриба вешенки, панциря крабов) и хитозана (ХТЗ), полученного из него. Рассчитаны их термодинамические характеристики (энтропия, энтальпия, функция Гиббса) в области от  $T \rightarrow 0$  К до 330 К. Изучено влияние кислотного гидролиза на указанные характеристики ХТ и ХТЗ. Методом калориметрии сгорания в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой определена стандартная энтальпия сгорания и рассчитана стандартная энтальпия образования ХТ и ХТЗ в зависимости от видоспецифичности представителей семейств краба. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) в области 80-600 К изучены релаксационные переходы и термическая деструкция указанных полисахаридов в зависимости от молекулярной массы и стадий развития краба.

Как показали наши калориметрические исследования, упорядоченность ХТ уменьшается при его деацетилировании и гидролизе. Также в результате гидролиза становится менее упорядоченной структура ХТЗ. Температура релаксационных переходов ( $T_\alpha$ ,  $T_\beta$  и  $T_\gamma$ ) закономерно понижается при деацетилировании и гидролизе изученных полисахаридов. Термическое разложение ХТ протекает в две стадии и сопровождается поглощением энергии в форме теплоты, ХТЗ – выделением энергии в форме теплоты. Равновесие в реакциях образования ХТ и ХТЗ сильно сдвинуто в сторону полисахаридов, т.к. функция Гиббса указанных реакций имеет большие отрицательные значения. Термохимические характеристики ХТ и ХТЗ зависят от источника их получения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №14-04-01871-а.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЕ СРЕДИННЫХ МАКРОРАДИКАЛОВ

**Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.  
[nina.kvachadze@mail.ioffe.ru](mailto:nina.kvachadze@mail.ioffe.ru)*

В кинетике механического разрушения полимеров особая роль принадлежит срединным макрорадикалам. Наличие свободной валентности в радикале ослабляет соседние связи, распад которых приводит к возникновению более активных концевых радикалов.

Для детализации процесса  $\beta$ -разрыва были проведены квантово-химические расчеты деформаций межатомных связей при растяжении углеродного скелета модельных радикалов с использованием программного пакета Gaussian 03. Определены значения энергии диссоциации и прочности  $C_{\beta}-C_{\gamma}$ -связей для *транс*- и *гош*-конформеров радикалов. Установлено, что вероятность разрушения  $\beta$ -связей существенно зависит от конформационного строения макрорадикалов.

## ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

**Клименко И.В.<sup>1</sup>, Журавлева Т.С.<sup>1</sup> Завьялов С.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ИБХФ РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина 4, [inna@deom.chph.ras.ru](mailto:inna@deom.chph.ras.ru)

<sup>2</sup>ГНЦ РФ НИФХИ, 105064, Москва, ул. Воронцово Поле, 10

Полимерные композиты с наноразмерными гранулированными ферромагнитными металлами в последние годы являются предметом повышенного интереса исследователей, работающих в области физики и химии низкоразмерных систем. Это обусловлено, прежде всего, обнаруженным в них эффектом гигантского магнетосопротивления и новыми потенциальными возможностями их практического использования.

В настоящей работе для пленок поли-*n*-ксилилена с разной концентрацией (*C*) наночастиц Fe ( $C=2\div 100\%$  об. %) исследовано при комнатной температуре влияние магнитного поля (*H*) на проводимость ( $\sigma$ ). В магнитном поле 0,6 Т обнаружен магнеторезистивный эффект  $\Delta R/R_0$  ( $\Delta R=R_H-R_0$ ,  $R_H$  и  $R_0$  – сопротивление образца в магнитном поле и без поля, соответственно). Величина эффекта на квадратичном участке вольтамперной характеристики значительно больше, чем на омическом и немонотонно зависит от *C*. Максимальное значение эффекта получено для  $C=8-10$  об. %. В нулевом магнитном поле сопротивление  $R(C)$  пленок уменьшается с ростом *C* до  $8\div 10$  об. %, а при дальнейшем увеличении концентрации наночастиц Fe до 100% - сопротивление практически не меняется. Также изучена зависимость  $\sigma(T,C)$  в нулевом магнитном поле в области температур 15-300 К.

Пленки нанокompозитов получали соконденсацией паров мономера (*n*-ксилилена) и металла на охлаждаемую (77 К) подложку в вакуумных условиях [1]. Электрические измерения проводились двухзондовым методом в криостате фирмы Leybold с помощью автоматизированной лабораторной установки на базе SMU 237 Keithley и цифрового электрометра TR8652 фирмы Advantest. Использовалась поверхностная конфигурация электродов.

1. Zavyalov S., Pivkina A., Schoonman J. // Solid State Ionics. 2002. V. 147. P. 415.

## **ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ОКСИДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

**Кожевникова И.В.<sup>1</sup>, Сафиуллина Т.Р.<sup>2</sup>, Зенитова Л.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия,*

<sup>2</sup>*Нижекамский химико-технологический институт, Нижнекамск, Россия*

*e-mail: ira-kova@yandex.ru*

Несмотря на высокую технологичность процессов нефтехимических производств, они сопряжены с большим количеством отходов и некондиционных продуктов. Большую долю в этих отходах занимают минеральные оксиды, например оксиды кремния. В этой связи встает задача их квалифицированной утилизации с целью возвращения в производственный цикл.

Работа включает в себя исследование возможности использования отработанного силикагеля (ГОСТ 3956-76), применяемого в качестве адсорбента и фильтра газоочистки в качестве наполнителя при синтезе литьевых полиуретанов (ЛПУ) разных марок, а так же для получения натриевого жидкого стекла в производстве силикатных лакокрасочных материалов.

В работе проведены исследования влияния типа и структуры отходов, используемых в качестве наполнителей, на свойства ЛПУ, установлены концентрационные пределы введения отходов с точки зрения оптимальных физико-механических показателей, проведен анализ поведения ЛПУ с использованием утилизируемых добавок в широком температурном диапазоне различными физико-химическими методами. На основе проведенных исследований была разработана технология получения наполненных ЛПУ марки СКУ-ОМ и СКУ-ПФЛ с использованием отходов силикагеля в количестве до 15 % масс.

Была разработана технология получения натриевого жидкого стекла (ЖСН) и калиевого жидкого стекла (ЖСК) для производства силикатных красок и покрытий. Установлены их основные характеристики, а также зависимость вязкости и мутности жидкого стекла от времени синтеза и температуры.

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

**Беляев А.Ю., Комар Л.А., Мерзляков А.Ф., Морозов И.А., Мохирева К.А.,  
Ужегова Н.И., Шадрин В.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Акад. Королева, 1, komar@icmm.ru*

Проведено комплексное экспериментальное исследование резин на каучуковой основе (85 м.ч. каучука СКМС-30АРК + 15 м.ч. каучука СКД): образцы А и Б, содержащие, соответственно, 65 м.ч. технического углерода (ТУ) марки П 514 и марки N 550. На структурном уровне исследование свойств образцов проводилось с помощью атомно-силового микроскопа. Разработана методика определения параметров микроструктуры для анализа микроизображений поверхности образцов. Эти параметры используются в дальнейшем в разрабатываемых нами структурно-механических моделях. Несмотря на то что, существенных различий в исследовании микроструктуры разного типа образцов не было выявлено, механические испытания показали большую разницу в их поведении. Для изучения причин, приводящим к таким отличиям, были проведены эксперименты на разных испытательных машинах. Результаты одноосных циклических испытаний, проведенных на универсальной испытательной машине FS100 СТ (Testometric), показали, что гистерезисные потери, связанные с диссипацией энергии, в образцах с ТУ N 550 значительно выше. Соотношение начальных упругих модулей образцов Б и А приблизительно равно 2. Сравнение результатов динамических испытаний, проведенных на динамическом механическом анализаторе DMA/SDTA861e, и испытаний на одноосной машине Zwick Z250, так же сохранило качественный характер соотношений макрохарактеристик.

Испытания, проведенные на двухосной машине (четырёхвекторный испытательный стенд со взаимно перпендикулярными в одной плоскости осями нагружения), позволили нам выдвинуть гипотезу о том, что в приграничном слое "матрица–наполнитель" в образцах А и Б по-разному формируются межфазные слои и при нагружении механизм сползания их с поверхности наполнителя протекает по-разному. При сползании образуются тяжи, отличающиеся по свойствам, что приводит к существенной разнице в макроскопическом поведении образцов. Эта гипотеза, с нашей точки зрения, является наиболее разумной и не противоречит наблюдаемым эффектам.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-01-96016 р\_урал\_a, программы РАН 12-Т-1-1004, Министерства образования Пермского края по соглашению С-26/627.

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА

**Комар Л.А.<sup>1</sup>, Кондюрин А.В.<sup>2</sup>, Свистков А.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Акад. Королева, 1, komar@icmm.ru*

<sup>2</sup>*School of Physics, University of Sydney, Sydney, Australia*

Предложен математический аппарат кинетики формирования молекулярно-массового распределения (ММР), включающий в себя механизм полимеризации бифункциональной эпоксидной смолы и шестифункционального триэтилентетрамина (ТЭТА). Математическая модель для определения плотности распределения количества молекул по массе  $m$  в момент времени  $t$  основана на следующем уравнении

$$\beta(t, m) = \frac{m_{am}}{m} \sum_{i=0}^6 \alpha_i^{am}(t, m) + \frac{m_{ep}}{m} \sum_{i=0}^2 \alpha_i^{ep}(t, m),$$

где  $m_{am}$  и  $m_{ep}$  – массы, соответственно, одного блока амина и одного блока эпоксиды;  $\alpha_i^{am}(t, m)$  – плотность распределения по массам у блоков ТЭТА с  $i$  химическими связями в момент времени  $t$  при значениях массы  $m > 0$ ;  $\alpha_i^{ep}(t, m)$  – плотность распределения по массам у блоков эпоксиды с  $i$  химическими связями в момент времени  $t$  при значениях массы  $m > 0$ . Для определения плотностей распределения  $\alpha_i^{am}(t, m)$  и  $\alpha_i^{ep}(t, m)$  предложена дифференциальная система уравнений, при решении которой использовались граничные условия, опирающиеся на результаты хроматограммы ММР эпоксидной смолы с различной концентрацией отвердителя и данные инфракрасной спектроскопии. В качестве начального распределения молекулярных масс компонент реакции было выбрано Гауссово распределение с параметрами:  $\alpha_0^{am}(t=0, m_1) = 146$  аем,  $\alpha_0^{ep}(t=0, m_1) = 340$  аем и  $\alpha_1^{ep}(t=0, m_1) = 624$  аем. Разброс молекулярной массы при начальном распределении равен 25 аем. Доля молекул ТЭТА во фракции составляла 25%, а доли молекул эпоксиды с  $i=0$  и  $i=1$  составляли, соответственно, 67,5% и 7,5%. Решения получены с шагом по массе равным 5 аем и с шагом по времени равным 0,25 мин на интервале от 0 до 500 мин.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-08-00970.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ: МОДЕЛЬ СЛУЧАЙНЫХ РАЗРЫВОВ

**Коптелов И.А., Коптелов А.А.**

*ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090, Московская обл.,  
г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42. E-mail: aakoptelov@gmail.com*

Уравнения формальной кинетики в применении к термическому разложению полимеров не содержат информации о важнейших характеристиках полимерного материала – его молекулярной массе (ММ) и молекулярно-массовом распределении (ММР). Они не учитывают макрокинетического характера брутто-процесса полимер  $\rightarrow$  газообразные продукты, включающего такие физические превращения, как испарение образующихся продуктов реакции. Очевидно, что не каждый разрыв связей приводит к переводу фрагментов макромолекулы из конденсированной фазы в газовую, если эти фрагменты не могут испариться (сублимировать) при заданных параметрах эксперимента (температура  $T$ , давление  $p$  и др.). Как правило, это обстоятельство не принимается во внимание, что приводит к огромному разбросу опубликованных значений кинетических параметров.

Учет макрокинетический характер сложного процесса разложения позволяет теория случайных разрывов С-С связей в основной цепи полимера, впервые сформулированная в работе [1]. В этой модели расчетная степень превращения  $\xi$  определена как суммарная массовая доля фрагментов макромолекул с числом мономерных звеньев от 0 до  $x^*$ , перешедших в газовую фазу после  $y$  разрывов:

$$\xi(y) = \int_0^{x^*} w(x, y) dx, \quad (2)$$

где  $w(x)$  – плотность молекулярно-массового распределения, т.е. массовая доля молекул, имеющих  $x$  мономерных звеньев;  $y$  – число разрывов в расчете на одно мономерное звено (плотность разрывов);  $x^*$  – максимальное число мономерных звеньев в “осколке” макромолекулы, перешедшем в парообразное состояние.

Применение модели случайных разрывов [1] к полиэтилену впервые позволило оценить зависимость скорости его термического разложения от ММ, ММР и давления окружающей газовой среды [2].

1. Коптелов А.А., Коптелов И.А. Статистическая модель термического разложения линейных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1578-1584.
2. Коптелов И.А., Арсеньев П.А. Влияние давления на термическую стабильность полимерных электроизоляционных материалов // «Вопросы естественных наук: биология, химия, физика»: материалы международной научно-практической конференции. – Новосибирск, 2012. С. 108-111.

## РАСЧЕТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Баранец Ю.Н., Коптелов А.А., Кузьмичев А.К.**

*ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42. E-mail: aakoptelov@gmail.com*

Расчет эффективной теплопроводности ( $\lambda$ ) гетерогенных материалов чаще всего проводят, заменяя их реальную структуру наиболее подходящими моделями упорядоченных структур, в которых можно выделить элементарную ячейку или период, т.е. обладающих дальним порядком. Такие модели не отражают реальной хаотичности распределения наполнителей в матрице; полученные с их помощью формулы для расчета  $\lambda$ , как правило, применимы лишь в ограниченных диапазонах степеней наполнения и соотношения теплопроводностей матрицы ( $\lambda_1$ ) и наполнителя ( $\lambda_2$ ). В работе [1] предложен недетерминистский подход к расчету эффективной теплопроводности бинарных систем с взаимопроницающими компонентами. Получены выражения для плотности распределения  $\varphi(\gamma)$  относительной теплопроводности  $\gamma = \lambda/\lambda_1$  при делении материала изотермическими или адиабатическими поверхностями. Вероятностный анализ позволяет, исходя из полученных значений  $\varphi(\gamma)$ , оценить возможный разброс эффективных значений  $\lambda$  (например, зависимость дисперсии  $D_\gamma$  от степени объемного наполнения материала  $P$ ).

Значительный интерес для практических приложений представляет оценка разбросов значений теплопроводности образцов, размеры которых сопоставимы с размерами частиц наполнителя. Для этого случая, зная  $\varphi(\gamma)$ , можно оценить вероятность  $V$  получения значений относительной теплопроводности, отличающейся от математического ожидания на величину, не превышающую заданного значения. Величина  $V$ , как оказалось, зависит не только от соотношения толщины образца и размеров частиц наполнителя, но и от параметра физической неоднородности материала ( $\nu = \lambda_2/\lambda_1$ ), существенно убывая с ростом  $\nu$ . Это обстоятельство имеет важное значение для оценки разбросов  $\lambda$  большинства наполненных полимерных систем, характеризующихся высокими значениями параметра  $\nu$ .

В докладе рассмотрены методы расчета эффективной теплопроводности многокомпонентных полимерных систем, основанные на вероятностных принципах.

---

1. *Жиров С.Г., Коптелов А.А., Милёхин Ю.М.* Теплопроводность гетерогенных материалов. Часть 2. Метод расчета теплопроводности гетерогенных материалов с взаимопроницающими компонентами // Прикладная физика. 2005. № 4. С. 39-43.

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

**Корниенко П.В., Хохлова Т.А., Горелов Ю.П., Ширшин К.В.**

*ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», 606000, г. Дзержинск, Нижегородская обл.  
pash911ko@bk.ru*

В конструкциях современных видов транспорта все более широкое применение находят различные многослойные детали и элементы сложных форм. В качестве легкого заполнителя для деталей двойной и тройной кривизны предложены мелкодисперсные вспениваемые сополимеры акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК), которые при термообработке образуют термостойкий поли(мет)акрилимидный пенопласт.

Показано, что на структуру и основные свойства пеноматериалов значительное влияние оказывает микроструктура исходного сополимера. Например, экспериментально установлено, что при суспензионной полимеризации эквимольных количеств АН и МАК образуются сополимеры с высокой степенью блочности, не способные к дальнейшему вспениванию. Поэтому целью работы стало исследование влияния соотношения и концентрации мономеров, а также комплексно-активных добавок (растворителей) на микроструктуру образующихся сополимеров АН-МАК.

В ходе работы с использованием методов ИК-спектроскопии и рефрактометрии обнаружена зависимость между активностью МАК в реакции сополимеризации и концентрацией в реакционной смеси димеров кислоты. Использование для анализа микроструктуры сополимеров спектроскопии ЯМР  $C^{13}$  показало, что сополимеризация в избытке нитрила или введение в реакционную систему полярных растворителей (моно- и дизамещенных амидов различного строения) позволяет значительно уменьшить степень блочности получаемых сополимеров.

Обнаруженное в работе влияние условий получения исходного сополимера на его микроструктуру позволило разработать условия, позволяющие получать вспененные термостойкие пенопласты (термостойкость до 250 °С) с широким диапазоном свойств: плотность от 20 до 300 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии от 0.2 до 13.0 МПа.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ПОИАНИЛИНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

**Коровин А.Н., Рытенков Н.Н.**

*НИИ Курчатовский институт, пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123098*

Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее важных проводящих полимеров, и благодаря рН и потенцио- контролируемой проводимости обладает потенциалом для значительного числа применений. Получение одномерных структур (1-D) из полианилина представляет значительный интерес для применения в электронных устройствах, молекулярных сенсорах с повышенной чувствительностью и уменьшенным временем отклика благодаря их чрезвычайно большой площади поверхности и концентрации активных групп. Электроформование является универсальным методом получения волокон полимеров субмикронной толщины, однако в случае полианилина применение этого метода в значительной степени ограничено в виду плохой растворимости ПАНИ в большинстве используемых растворителей и его малой молекулярной массы. Это приводит к необходимости получения смесей ПАНИ с различными электроформуемыми полимерами, что уменьшает проводимость волокон.

Для решения этой проблемы в ходе работы проведено электроформование волокон полианилина из растворов в серной кислоте. Показана возможность получения волокон с проводимостью до 1 Сименс/см. Изучены взаимосвязь между молекулярной массой полианилина, реологией его растворов и электроформируемыми свойствами растворов. Показано влияние условий электроформования на морфологию образующихся волокон и найдены параметры приводящие к получению волокон заданной морфологии. Установлено влияние добавок из сверхвысокомолекулярного полиэтиленоксида на волокнообразующие свойства растворов полианилина.

## НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА СТРУКТУРУ ПОЛИ-1,3-ДИЕНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Розенцвет В.А., Коровина Н.А.**

*Институт экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти, ул. Комзина 10, 445003, Россия*

*E-mail: [nellitl@mail.ru](mailto:nellitl@mail.ru)*

Полимеры и сополимеры 1,3-диенов (изопрена, 1,3-пентадиена, бутадиена и др.), получаемые методом катионной полимеризации, находят широкое применение в качестве адгезивов, пластификаторов и компонентов лакокрасочных материалов. Несмотря на значительный объем производства «катионных» полидиенов в промышленности (более 500 тыс. тонн), в литературе существуют различные взгляды на строение и микроструктуру макромолекулярной цепи этих полимеров. Согласно общепринятому мнению пониженная ненасыщенность полидиенов связана с протеканием реакции внутримолекулярной циклизации с образованием шестичленных циклических структур различного строения.

В настоящей работе методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии изучено строение поли-1,3-пентадиена и полиизопрена, полученных под действием катионных каталитических систем, состоящих из тетрахлорида титана в сочетании с трифторуксусной кислотой (ТФК) или трет-бутилхлоридом (ТБХ). Установлено, что ненасыщенная часть полимерной цепи полидиенов состоит преимущественно из 1,4-*транс*-структур с регулярным и инверсным присоединением звеньев [1-3]. Начальные группы макромолекул представляют собой метильные или трет-бутильные группы в зависимости от природы используемого инициатора полимеризации (ТФК или ТБХ). Концевыми звеньями являются 4,1-*транс*-структуры, содержащие хлорметильную группу. Расчетные данные, а также сравнительный анализ  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров синтезированных полидиенов, их гидрированных аналогов и природных циклических олигомеров изопрена позволяет сделать вывод, что шестичленные циклические структуры в составе изучаемых полимеров отсутствуют [2, 3]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что пониженная ненасыщенность «катионных» полидиенов связана с протеканием в ходе полимеризации реакции передачи растущей цепи на полимер. В результате этой реакции происходит взаимодействие растущей макромолекулы с двойной связью полимерной цепи другой макромолекулы («мертвой» или растущей) с образованием разветвленных структур [2].

[1] Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б. «Катионная полимеризация сопряженных диенов», Москва, Наука, **2011**, 238 с.

[2] Rozentsvet V.A. et al. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 3297-3307.

[3] Rozentsvet V.A. et al. *Int. J. Polym. Analysis Charact.* **2009**, 14, 631-640.

## ЭПОКСИПОЛИЭФИРИМИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ПОВЫШЕННЫМИ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ И ПРОЧНОСТЬЮ ПРИ УДАРЕ

**Корохин Р.А.\*, Солодилов В.И.\*, Шапагин А.В.\*\*\*, Горбаткина Ю.А.\***

*\*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4.*

*\*\*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский просп., 31.*

*korohinra@gmail.com*

В последнее время для увеличения вязкости разрушения эпоксидных полимеров используют термостойкие термопласты. В данной работе изучалось влияние полиэфиримида (ПЭИ) марки Ultem-1000 на реологические характеристики эпоксидного олигомера ЭД-20 и на физико-механические свойства отвержденных композиций; кроме того, рассмотрена морфология разрушенных раскалыванием образцов. Концентрация термопласта составляла 5-25 мас. %; в качестве отвердителя применялся диаминодифенилсульфон. Образцы отвержденных полиэпоксидов получали свободным литьем в силиконовые формы (после отверждения отливки подвергали механической обработке).

Показано, что введение полиэфиримида в эпоксидную смолу приводит к значительному, на 2 порядка, увеличению вязкости при температурах 80-120 °С и скоростях сдвига 30-250 с<sup>-1</sup>. При этом добавление ПЭИ не приводит к изменению характера течения; во всех случаях жидкость неньютоновская (дилатантная).

Для отвержденных композиций были измерены трещиностойкость  $G_{IC}$  (по методу расслоения двухконсольной балки) и прочность при ударе  $\sigma_y$  (по методу трехточечного изгиба; скорость ударника составляла 4 м/с).

С увеличением концентрации термопласта трещиностойкость  $G_{IC}$  возрастает в 3,5 раза; с ~0,26 кДж/м<sup>2</sup> у немодифицированной эпоксидной смолы до 0,91 кДж/м<sup>2</sup> при введении в смолу 25% ПЭИ.

Прочность при ударе  $\sigma_y$  также монотонно возрастает с 96 МПа до 160 МПа, т.е. на 65%.

Таким образом, показано, что вводя в эпоксиды термостойкие термопласты можно заметно улучшить их стойкость к удару и распространению трещин. Можно надеяться, что подобное модифицирование позволит также повысить удельную вязкость разрушения волокнистых композитов, полученных на основе таких матриц.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПАН-ЖГУТИКА

**Корчина Л.В.<sup>1</sup>, Зубова Н.Г.<sup>2</sup>, Устинова Т.П.<sup>1</sup>**

*1- Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А., Саратовская обл., г. Энгельс, ул. Площадь Свободы 17. flower87@list.ru*

*2-Балаковский институт техники, технологии и управления (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А., Саратовская обл., г. Балаково, ул. Чапаева 140.*

Основу современных полимерных композиционных материалов составляют волокнистые армирующие химические волокна и нити с высокими механическими и термическими характеристиками. В связи с этим целью работы являлось изучение влияния модифицированного органосиланольным аппретом полиакрилонитрильного технического жгутика на адгезионные свойства и кинетику отверждения эпоксидного композита на его основе.

В работе объектами исследования являлись: полиакрилонитрильный технический жгут (ПАН-ТЖ), модификатор 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), эпоксидная смола ЭД-20, полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Проведена оценка влияния модификации ПАН-ТЖ на его способность к смачиванию эпоксидным олигомером. Установлено, что обработка волокнистого наполнителя модификатором приводит к снижению смачиваемости аппретированных волокон. Однако нанесение аппретирующих составов обеспечивает введение новых функциональных (амино-) групп, способствующих активации поверхности наполнителя, и повышению его адгезионных свойств.

Определены кинетические особенности отверждения эпоксидной матрицы в присутствии модифицированного ПАН-ТЖ. Отмечено их ускоряющее влияние на процесс формирования полимерной матрицы, проявляющееся в сокращении времени гелеобразования (в 2 р), продолжительности отверждения (в 1,8 р), снижении максимальной температуры отверждения (на 57°C) с одновременным повышением степени отверждения до 98%.

Проведена комплексная оценка эксплуатационных свойств эпоксидного композита на основе модифицированного ПАН-ТЖ. Установлено, что армирование эпоксидной матрицы модифицированным ПАН-ТЖ значительно повышает деформационно-прочностные показатели композиционного материала (на 30%). Разработанные ПКМ отличаются хорошей химической стойкостью к кислотной агрессивным средам в условиях длительного экспонирования.

## ВЛИЯНИЕ МАТИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНО-ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ РАСПЛАВОВ

**Котова<sup>1,2</sup> Д.С., Захарова<sup>1</sup> Н.А., Индейкин<sup>1</sup> Е.А.**

<sup>1</sup>*Ярославский государственный технический университет*

<sup>2</sup>*Ярославский завод порошковых красок, Ярославль, Россия*

[kotova@yazpk.ru](mailto:kotova@yazpk.ru)

В гибридных порошковых красках на основе полиэфирного и эпоксидного олигомеров матирующий агент выполняет функцию кислотного отвердителя по отношению к эпоксидному олигомеру. Скорость взаимодействия карбоксильных групп сшивающего агента с эпоксидными выше, чем этих же групп полиэфира, ввиду каталитического действия имидазольного цикла, имеющего основной характер и связанного в виде соли с пиромеллитовой кислотой. Кроме этого, взаимодействие низкомолекулярной кислоты с олигомером выше из-за большей подвижности, чем звенья высокомолекулярного соединения, характеризующегося определенным кислотным числом. Матирование реализуется за счет опережающего образования сшитого матирующим агентом эпоксидного полимера, несовместимого с эпоксидно-полиэфирным, образование которого происходит позднее.

Одним из факторов, определяющих эксплуатационные свойства порошковых покрытий, является растекаемость композиций. Для оценки скорости растекания порошковых красок использовалась методика, основанная на измерении изменения линейного размера таблетки порошковой краски на обогреваемой поверхности. Было исследовано влияние отдельных пигментов и наполнителей, а также их объемного содержания на растекаемость модельных эпоксидно-полиэфирных композиций в матовом и глянцево-матовом исполнении. По кривым растекания были рассчитаны скорости растекания для гляцевых и матовых композиций. Учитывая, что на исследуемом участке объемных содержаний пигментов или наполнителей зависимости скоростей растекания от содержаний близки к линейным, можно вычислить коэффициенты замедления растекания или снижения текучести – относительное снижение этих величин при увеличении наполнения на единицу.

Из результатов следует, что введение наполнителей меньше влияет на текучесть матовых композиций, чем гляцевых. Это связано с тем, что на текучесть композиций для матовых покрытий оказывает влияние в большой степени гетерогенность, вызванная образованием несовместимого с полиэфиром эпоксидного полимера – продукта взаимодействия эпоксидного олигомера с матирующим сшивающим агентом.

## ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ МОНОСЛОЕВОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Кабачий Ю.А., Кочев С.Ю., Лененко Н.Д., Голубь А.С., Бузин М.И., Чистовалова Н.М.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 117813 Москва, ул. Вавилова, 28, kochew@ineos.ac.ru*

Использование полимеров для создания гибридных композитов с неорганическими дисперсными материалами нанометрового размера представляет большой интерес, поскольку в результате самоорганизации органической и неорганической компонент могут быть получены материалы с уникальными свойствами. В докладе представлены результаты исследования самоорганизации монослоевых дисперсий пластинчатого  $\text{MoS}_2$  как с узкодисперсными поли(мет)акрилатами, обладающими одновременно гидрофильными катионными и гидрофобными длинноцепочечными алкильными группами и имеющими архитектуру блок-, со- и гомополимеров, так и с функционализированными сополимером сферическими наночастицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CdS}$ .

В результате взаимодействия катионных полимеров с заряженными отрицательно монослоевыми дисперсиями  $\text{MoS}_2$  получены композиты, содержащие до 40% полимера. Показано, что они имеют кристаллическую слоистую структуру с межслоевыми расстояниями, зависящими от состава и строения полимера. Структуры с наиболее регулярным чередованием органических и неорганических слоев образуются в случае гомополимеров. Функционализацию наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CdS}$  размером от 5 до 12 нм осуществляли за счёт взаимодействия множества гидрофобных групп макромолекул с гидрофобными хвостами оболочки наночастиц. При этом катионные группы полимера одновременно обеспечивали водорастворимость и положительный заряд на поверхности частиц. Наиболее компактные и устойчивые системы, содержащие от 40 до 60% полимера, были получены при использовании сополимера. Взаимодействие покрытых сополимером положительно заряженных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CdS}$  с монослоевой дисперсией заряженных отрицательно пластин  $\text{MoS}_2$ , привело к образованию полимер-неорганических композитов, состоящих из чередующихся слоев  $\text{MoS}_2$  между которыми нерегулярным образом размещены наночастицы. Интересно, что композит на основе  $\text{MoS}_2$  и парамагнитных наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  показал себя более эффективным катализатором окисления ионов  $\text{S}^{2-}$  в водном растворе, чем каждый из входящих в него компонентов, что свидетельствует о наличии синергетического эффекта.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Кочкина Н.В., Курбатов В.Г., Индейкин Е.А.**

*ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», 150023, г. Ярославль, Московский проспект 88, knadi@list.ru*

Гибридные (композиционные) материалы типа «ядро-оболочка» являются новой областью в химии и технологии лакокрасочных материалов. Синтез таких материалов заключается в получении полимерной оболочки на твердых носителях, например путем эмульсионной полимеризации мономеров в присутствии других компонентов композиционного материала.

В данной работе рассматривалось два варианта гибридных дисперсий: когда в качестве носителя использовался полианилин, а в качестве оболочки сополимер бутилакрилата, метилметакрилата и метакриловой кислоты и, наоборот, на частицах акрилового сополимера создавалась оболочка из полианилина. Выбор полианилина в качестве носителя связан с его уникальным свойством – способностью проводить электрический ток. В свою очередь акриловые сополимеры – наиболее распространенный класс полимеров, используемых при производстве водно-дисперсионных материалов, это связано с широким ассортиментом мономеров акрилового ряда и их ценными потребительскими свойствами.

Одно из возможных применений таких материалов – получение противокоррозионных грунтовок для защиты металлических изделий. На основе таких гибридных материалов возможно получение покрытий обладающих антистатическим эффектом. Также неоспоримым преимуществом таких материалов является отсутствие органических растворителей, что существенно снижает их токсичность.

Исследована стабильность полученных гибридных дисперсий на основе полианилина и акрилового сополимера. Определены минимальные температуры пленкообразования полученных материалов. Изучены реологические свойства гибридных дисперсий содержащих полианилин и акриловый сополимер. Исследованы физико-механические и противокоррозионные свойства полученных гибридных дисперсий. Оценено влияние соотношения полианилин / акриловый сополимер на комплекс эксплуатационных свойств. Показана возможность широкого регулирования свойств водных дисперсий акриловых сополимеров за счет введения полианилина.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ КИСЛОТНОГО АЛОГО НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО КРАХМАЛА И МОНТМОРИЛЛОНИТА ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ

**<sup>1</sup>Кочкина Н.Е., <sup>2</sup>Скобелева О.А., <sup>1</sup>Падохин В.А.**

<sup>1</sup>*Институт химии растворов РАН, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д.1,*

<sup>2</sup>*Научный центр нелинейной волновой механики и технологии РАН, Россия, г. Москва, ул. Бардина, д. 4, [var@isc-ras.ru](mailto:var@isc-ras.ru)*

В настоящей работе нанокomпозиты на основе катионного крахмала (КК) с низкой степенью замещения (0.026), содержащего четвертичные аммониевые группы и На-монтмориллонита (ММТ) получены ресурсосберегающим твердофазным способом в вибрационной мельнице с шарами. Выявлены оптимальные условия механической обработки реакционной смеси для формирования нанокomпозиционного материала. Все полученные нанокomпозиты характеризовались интеркалированной структурой.

Изучены сорбционные свойства сформованных образцов по отношению к кислотным красителям на примере красителя кислотного алого (КА) при следующих варьируемых параметрах: соотношение КК и ММТ, начальная концентрация красителя, время и температура сорбции. Экспериментальные результаты обсуждены в рамках математических моделей кинетики адсорбции и равновесной сорбции на поверхности твердых тел. Рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции.

Установлено, что для всех испытанных сорбентов адсорбционное равновесие достигалось через 60 минут во всем изученном диапазоне температур (22 – 50<sup>0</sup>С) и начальных концентраций красителя (10 – 100 мг/л). Сорбционная способность нанокomпозитов была существенно лучше, чем у исходных КК и ММТ. Увеличение температуры приводило к незначительному повышению количества красителя, сорбированного образцами.

Показано, что сорбция КА на данных нанокomпозитах наиболее адекватно описывается кинетической моделью реакции псевдovторого порядка и уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха. Термодинамические параметры адсорбции свидетельствуют, что процесс протекает самопроизвольно и является эндотермическим. В целом полученные данные указывают, что в изученной системе имеет место как физическая адсорбция, так и химическое взаимодействие красителя с активными группами нанокomпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-97608а).

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Кузнецова И.Е.<sup>1</sup>, Зайцев Б.Д.<sup>2</sup>, Шихабудинов А.М.<sup>2</sup>, Бородина И.А.<sup>2</sup>, Колесов В.В.<sup>1</sup>,  
Степанов Г.В.<sup>3</sup>, Крамаренко Е.Ю.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, 125009, Россия.*

<sup>2</sup> *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Саратовское отделение, Саратов, 410019, Россия.*

<sup>3</sup> *Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Шоссе Энтузиастов, 128, Москва, 111123, Россия;*

<sup>4</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Ленинские горы, д.1, стр.2, Москва, 119992, Россия  
kram@polly.phys.msu.ru*

В работе экспериментально определены скорость продольной акустической волны, плотность, продольный модуль упругости и коэффициент вязкости образцов магнитных эластомеров (МЭ). МЭ были синтезированы на основе силиконовой матрицы с внедренными в нее микрочастицами (2-5  $\mu\text{m}$ ) карбонильного железа. Содержание магнитного наполнителя составляло 20% массовой концентрации. Экспериментально исследовано влияние магнитного поля на скорость продольной акустической волны в этих образцах. Установлено, что с ростом частоты возбуждаемой объемной акустической волны продольный модуль упругости увеличивается, а при увеличении напряженности магнитного поля до 10 кЭ наблюдается увеличение скорости продольной акустической волны до 2,5 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00914).

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА СО СТИРОЛЬНЫМИ БЛОК- СОПОЛИМЕРАМИ

Кривогуз Ю.М.

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,  
246050, г. Гомель, ул. Кирова 32 а, yurikriv@tut.by*

Основной целью настоящей работы является изучение особенностей свободнорадикальной прививки *транс*-этилен-1,2-дикарбоновая кислота (ТЭДК) к макромолекулам смесей полипропилена (ПП) с триблок-сополимерами стирол-бутадиен-стирол (СБС) в процессе реакционной экструзии (РЭ), установление важнейших параметров структуры и свойств полученных продуктов, а также изучение возможностей их использования в качестве модификаторов конструкционных термопластов.

Установлено, что введение СБС в ПП является эффективным приемом управления эффективностью прививки ( $\alpha$ ) ТЭДК, реологическим поведением расплавов и механическими свойствами функционализированного продукта. При добавлении к ПП ненасыщенного триблок-сополимера СБС представляется возможным не только повысить значения  $\alpha$  (с  $\approx 59\%$  до  $\approx 72\%$  при концентрации СБС в смеси 75 мас.%), но и управлять ходом побочных процессов деструкции и сшивания макромолекул полимеров вплоть до полного подавления негативного влияния  $\beta$ -распада макромолекул ПП. При этом может быть получен функционализированный продукт с чрезвычайно низкой текучестью расплава и более выгодным комплексом показателей механических свойств по сравнению с функционализированным гомо-ПП.

Показано, что ПП, функционализированный в смеси с СБС, обладает пониженной кристалличностью, а значения его  $T_{пл}$  и  $T_{кр}$  находятся в сильной зависимости от состава. Причиной этому могут быть пластифицирующее влияние полибутадиенового блока СБС на ПП и протекание перекрестных реакций, приводящих к образованию сополимеров ПП-п-СБС, ограничивающих молекулярную подвижность в кристаллизующемся ПП. Важно также отметить сильное влияние СБС на деформационно-прочностные свойства функционализированных смесей ((ПП/СБС)-п-ТЭДК). Введение даже небольшого количества СБС (15 мас.%) приводит к росту относительного удлинения при растяжении в  $\approx 45$  раз (с 13% до 597%), одновременно наблюдается существенный рост ударной вязкости (ПП/СБС)-п-ТЭДК.

Приводятся данные о возможности использования (ПП/СБС)-п-ТЭДК в качестве модификаторов конструкционных термопластов.

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ**

**Крючкова С.В., Яблокова М.Ю., Гасанова Л.Г.**

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*e-mail: svetlana\_kruchkova@mail.ru*

Важным классом полимеров, применяемых для процессов газоразделения, являются полиимиды. Полиимиды обладают высокой термической стабильностью в сочетании с хорошей химической стойкостью, что делает их перспективными материалами для газоразделительных мембран, работающих в агрессивных средах.

В данной работе были исследованы полиимиды различной химической структуры: термопластичный полимер на основе диаминодифенилсульфона и диангида изопропилиден дифенилокситетракарбоновой кислоты (ПИ1) и структурирующийся полиимид на основе полипиромеллитимида (ПИ2).

В данной работе получены полиимидные пленочные образцы двумя способами: 1) сухим формованием (испарение растворителя для ПИ1 и ПИ2; и проведение реакции имидизации при ступенчатом отжиге в диапазоне температур  $T=80-200^{\circ}\text{C}$  для ПИ2) и сухо – мокрым формованием при комнатной температуре (с частичным испарением растворителя на первом этапе и последующей коагуляцией полимера и диффузией растворителя из пленки в осадительную ванну без термической обработки, что в случае ПИ2 будут получены образцы на основе полиаминокислоты).

Известно, что химическая структура полимера и способ получения образцов влияют на механические, физико–химические и газотранспортные свойства. Пленочные образцы на основе ПИ1 имеют  $T_{\text{ст}}=240^{\circ}\text{C}$ , для ПИ2  $T_{\text{ст}}$  выше температуры разложения.

Сравнение данных по газоразделению образцов ПИ1 и ПИ2, полученных сухо-мокрым формованием, показали, что образцы на основе ПИ2 малопроницаемы, а образцы на основе ПИ1 обеспечивают более высокую проницаемость и селективность в 2-3 раза выше, чем у образцов ПИ2.

В то же время для образцов, полученных сухим формованием, проницаемость практически не отличается, а образцы на основе ПИ1 имеют селективность газоразделения по парам газов  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{He}/\text{N}_2$  в 1.5-2 раза выше, чем у ПИ2.

## МИКРО - И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ СО СВЕРХГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Кувайцева М.А., Иванов О.М, Лизунов Н.Е., Апель П.Ю.**

*Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, ул. Жолио – Кюри, д. 6*

*mariya\_bulanova@list.ru*

Одним из стремительно развивающихся направлений современного материаловедения является воспроизведение так называемого «лотос-эффекта», или, в более общем виде, создание самоочищающихся водо- и грязеотталкивающих супергидрофобных материалов. Такие материалы имеют поверхности, характеризующиеся высокими краевыми углами смачивания ( $\theta > 150^\circ$ ) и малым углом наклона поверхности к горизонту, при котором капля воды скатывается (соскальзывает) с поверхности. При формировании супергидрофобных покрытий необходимо учитывать сочетание двух основных факторов: иерархическое структурирование поверхности, включая наноразмерный уровень, и низкое значение удельной свободной поверхности.

В настоящей работе была поставлена задача разработать методику получения микро- и наноструктурированных полимерных материалов с анизотропными супергидрофобными свойствами, а также исследовать зависимости контактных углов (КУ) от параметров рельефа получаемых поверхностей. Для создания микрорельефа использовали особый метод радиационно–химической модификации, включающий бомбардировку высокоэнергетичными тяжелыми ионами и химическое травление образовавшихся при облучении треков. В качестве исходных материалов были выбраны поликарбонат и полипропилен. Эти полимеры изначально являются гидрофобными, что облегчает задачу достижения супергидрофобных свойств путем преобразования структуры их поверхности. Для понимания зависимостей КУ от параметров рельефа поверхности, полимерные пленки были облучены разными дозами ( $10^7$ ,  $10^8$  и  $10^9$  ионов  $\text{см}^{-2}$ ). Облучение проводили под разными углами ( $0$ ,  $45^\circ$  и  $60^\circ$  к нормали поверхности). Было выявлено, что наибольшая анизотропия свойств поверхности проявляется на полипропилене, облученном под углом  $45^\circ$  с плотностью треков  $10^7 \text{ см}^{-2}$ . Наименьшая смачиваемость наблюдалась на материале с  $0 < f < 0,1$ , где  $f$  - доля смоченной (исходной) поверхности.

Полученные нами в результате работы поверхности поликарбоната и полипропилена обладают супергидрофобными анизотропными свойствами, в результате чего капля воды на этих материалах скатывается в избранном направлении при небольшом угле наклона поверхности.

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА АЛЮМИНИЯ НА ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Кудинова О.И., Новокшопова Л.А., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г., Нежный П.А., Рывкина Н.Г., Чмутин\* И.А., Березкина\*\* Н.Г.**

*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, 119991, Москва, Россия, E-mail: [lnov@chph.ras.ru](mailto:lnov@chph.ras.ru)*

Исследована возможность повышения теплопроводности высоконаполненных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и дисперсного алюминия путем применения смеси наноразмерных и микронных частиц алюминия.

В работе использована смесь нанодисперсных порошков алюминия со средним размером сферических частиц 80 нм (предоставлен ИНЭПХФ РАН) и Al со средним размером сферических частиц 10 мкм. На поверхности обоих типов частиц имелось барьерное диэлектрическое покрытие из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 7 масс.%.

По разработанной нами технологии полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*) был синтезирован ряд композиций. Общее содержание дисперсного алюминия в полученных композитах находилось в пределах 46-82 масс.% (22-60 об.%). Соотношение между количествами микронных и наноразмерных частиц в наполнителе варьировали в широких пределах.

Примененный подход позволил синтезировать композиционный материал с улучшенными теплопроводящими свойствами по сравнению с композитами, полученными нами также по технологии полимеризационного наполнения, при использовании алюминия только с нано- или только с микрочастицами. Коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) для композитов на основе смеси дисперсных частиц составил 10 Вт/мК при  $\phi=0,6$ . Это более чем в 3 раза превышает теплопроводность композитов с нано-Al ( $\lambda =3,2$  при  $\phi=0,67$ ) и композитов с микронным Al ( $\lambda =2,3$  при  $\phi=0,62$ ) при близких степенях наполнения.

Показано, что полученные теплопроводящие материалы на основе СВМПЭ и смеси микронных и наноразмерных частиц алюминия являются хорошими диэлектриками во всем диапазоне степеней наполнения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ -02.*

## СИНТЕЗ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИБУТЕНА-1 НА ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ И ПОЛИДЕНТАТНЫХ ОКСИДАХ ФОСФИНОВ В КАЧЕСТВЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОНОДОНОРОВ

**Кудинова О.И., Крашенинников В.Г., Самойленко А.А., Ладыгина Т.А.,**

**Новокшонова Л.А., Петров\* Э.С., Рыбакова\* Л.Ф.**

*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, 119991,*

*Москва, E-mail: [lnov@chph.ras.ru](mailto:lnov@chph.ras.ru)*

*\*ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова, пер.Обуха, 5, Москва*

В настоящей работе исследован процесс полимеризации бутена-1 на титан-магниевого катализаторах (ТМК) с применением замещенных оксидов фосфинов общей формулы  $R_nP(O)(CH_2OR')_{3-n}$  (R - алкил, R' - метил, ацил, n = 0-2), предложенных нами в качестве внешних доноров [Кудинова О.И., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А., Крон Т.Е., Петров Э.С. // Доклады Академии Наук. 2008. Т 421. № 5. С. 1]. Электронодонорные (координирующие) центры в этих соединениях включают фосфорильную группу (P=O) и атомы кислорода в заместителях при атоме фосфора. В этих соединениях расстояние между координирующими атомами кислорода P=O...O< составляет ~ 2.8-3.2 Å, что соответствует приводимому в литературе диапазону 2.5-3.3 Å, который обеспечивает эффективную координацию донора с MgCl<sub>2</sub>.

Изучены активность ТМК в полимеризации бутена-1 в зависимости от природы заместителей в оксидах фосфинов, микроструктура, степень кристалличности, молекулярная масса и деформационно-прочностные характеристики синтезируемого полибутена-1, а также влияние водорода на эти параметры. Свойства синтезированных соединений как внешних доноров были сопоставлены со свойствами фенилметилдиметоксисилана, который является одним из эффективных D<sub>e</sub>, применяемых при синтезе изотактических полипропилена и полибутена-1.

Исследованы структура методом ЯМР <sup>13</sup>C, теплофизические характеристики методом ДСК и физико-механические свойства получаемого полибутена-1 в зависимости от структуры внешнего донора - замещенного оксида фосфина.

Установлено, что из исследованных замещенных оксидов фосфинов с использованным ТМК наибольшую эффективность как внешний донор (активность, [mmmm]~99%) демонстрирует Me<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>OAc.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ НА УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН

**Кузнецова О.А., Новикова Е.В., Вольфсон С.И., Охотина Н.А.**

*ФБГОУ «Казанский национальный исследовательский технологический университет»*

*Казань, 420015, К. Маркса, 68, kuznetsova90@bk.ru*

В связи с ростом выпуска и использования высокоскоростных легковых шин наиболее приоритетными для потребителей шин стали тягово-сцепные свойства на разных дорожных покрытиях (асфальт, снег, лед), потери на качение и геометрическая неоднородность шин. Сопротивление качению шин определяется внутренними (гистерезисными) потерями, вызванными деформацией материалов, и внешними, связанными с преодолением сопротивления воздуха, трения в контакте, деформации дорожной поверхности. Гистерезисные потери составляют 90-95 % от общего сопротивления качению шины. Использование в составе протекторных резиновых смесей бутадиен-стирольных каучуков (БСК) эмульсионной полимеризации и традиционного наполнителя технического углерода не позволяет добиться требуемого уровня сцепных свойств и сопротивления качению. Наиболее благоприятное сочетание требуемых свойств обеспечивается использованием в протекторных смесях БСК растворной полимеризации в комбинации с кремнекислотными наполнителями. В этом случае достигается снижение относительного гистерезиса при +60 °С (снижение сопротивления качению) и при -20 °С (повышение т.н. «зимнего» сцепления) при сохранении на приемлемом уровне значения  $\text{tg}\delta$  при 0 °С («мокрое» сцепление), что приводит к увеличению сцепления легковых шин и повышает класс топливной экономичности.

В настоящей работе проведено сравнение свойств вулканизатов БСК растворной и эмульсионной полимеризации, различающихся строением бутадиеновых звеньев, в частности, содержанием структур 1,2 и содержащих до 60 мас. ч. кремнекислотного наполнителя. Наряду с прочностными характеристиками методом динамического механического анализа оценивалось влияние на упруго-гистерезисные свойства вулканизатов типа каучука и замена части наполнителя на органомодифицированные монтмориллониты (в том числе и на основе монтмориллонитовых глин поволжских месторождений). Показано, что с увеличением содержания 1,2-структур бутадиеновых звеньев происходит (в разной степени) снижение «зимнего» и повышение «мокрого» сцепления при сохранении потерь на качение. Введение органомодифицированных глин приводит как к улучшению упруго-гистерезисных, так и упруго-прочностных характеристик и сопротивления истиранию вулканизатов.

## **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

**Куликова М.Ю., Сафронов С.А., Гайдадин А.Н., Навроцкий В.А.**

*Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград, пр. им.*

*Ленина, 28; e-mail: sergeys86@mail.ru*

Термопластичные эластомеры - особый класс полимерных материалов, сочетающих привлекательные свойства термопластов и эластомеров. Особой группой термопластичных эластомеров, полученных реакционным смешением термопластичного полимера с эластомером, являются термопластичные вулканизаты (ТРV). Перспективной группой ТРV являются композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД), которым характерна одновременная устойчивость к действию нефтепродуктов, окислителей, высокая тепло- и морозостойкость. К тому же на основе ХСПЭ возможно получать ТРV без использования вулканизирующей системы за счет управляемой деструкции. Однако к настоящему времени остаются открытыми вопросы, связанные со структурой сетки поперечных связей, надмолекулярной структурой таких композиций и способов управления ими. Исследование данного аспекта на композициях ХСПЭ - ПЭВД позволяет расширить общие представления о надмолекулярной структуре и определить пути достижения высокого уровня эксплуатационных показателей ТРV.

Цель работы заключалась в исследовании структуры сетки поперечных связей и надмолекулярной структуры ТРV на основе ХСПЭ и ПЭВД полученных управляемой деструкцией.

В результате проделанной работы определены особенности надмолекулярной структуры и структуры сетки поперечных связей ТРV на основе ХСПЭ и ПЭВД. Установлена возможность формирования сетки поперечных связей композиции за счет дегидрохлорирования ХСПЭ. Показано, что изменением концентрации акцептора хлористого водорода в составе ТРV на основе ХСПЭ и ПЭВД позволяет управлять густотой сшивки и деформационно-прочностными характеристиками композиций. Прочностные характеристики полученных ТРV превосходят аддитивные значения, при содержании эластомера до 70 масс. % прочность композиции превосходит термопласт. Достижение высоких прочностных характеристик происходит, по-видимому, за счет образования химических связей между фазами термопласта и эластомера. Методами ТМА, ДМА, ДСК и СЭМ установлено формирование межфазного слоя в ТРV, обусловленного возможным образованием химических связей и физического взаимодействия между фазами композиции.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭМЕРАЛЬДИНОВОЙ И ПЕРНИГРАНИЛИНОВОЙ ФОРМАМИ ПОЛИАНИЛИНА

**Курбатов В.Г., Индейкин Е.А.**

*ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», 150023, г.*

*Ярославль, Московский проспект 88, [kurbatovvg@list.ru](mailto:kurbatovvg@list.ru)*

Известно, что полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают высоким уровнем физико-химических, физико-механических свойств. Модификация эпоксидных композиционных материалов полианилином (ПАНи), позволяет одновременно добиться увеличения целого комплекса эксплуатационных свойств. Ввиду наличия окислительно-восстановительной активности ПАНи под действие различных агентов возможен обратимый переход из одной формы в другую. Закономерно предполагать, что с течением времени в модифицированном ПАНи аминном отвердителе будет наблюдаться переход ПАНи из одной формы в другую. Таким образом, необходимым представляется исследование переходов ПАНи в аминном отвердителе и влияние их на комплекс свойств эпоксидных композиций и покрытий.

В качестве объектов исследования использовались эпоксидный олигомер с эпоксидным эквивалентом 205 г/экв и аминный отвердитель с Н-эквивалентом 29 г/экв. В качестве модифицирующей добавки использовались эмеральдиновая и перниграницлиновая формы ПАНи. Реологические свойства модифицированных ПАНи композиций изучались с помощью ротационного вискозиметра. Твердость полученных покрытий, определялась с помощью маятникового прибора. Температура стеклования эпоксидных композиционных материалов была определена с помощью термомеханического анализа. Упруго-деформационные свойства полученных материалов определялись методом одноосного сжатия. Противокоррозионные свойства эпоксидных полимерных покрытий определялись с помощью потенциодинамического метода и спектроскопии электрохимического импеданса.

С помощью гель-золь анализа и калориметрического метода исследован процесс отверждения эпоксидного олигомера в присутствии эмеральдиновой и перниграницлиновой форм ПАНи. Установлено влияние добавки ПАНи на реологические свойства данных композиций. Показано влияние различных форм ПАНи на температуру стеклования и упруго-деформационные свойства, модифицированных их эпоксидных композиционных материалов. Изучены противокоррозионные свойства и проницаемость эпоксидных полимерных покрытий, содержащих в качестве модификатора ПАНи различной структуры.

## **СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЭЛАСТОМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ**

**Курбатова Ю.В., Резниченко Д.С.**

*ООО «НИИЭМИ», Перовский проезд, д.2, стр. 1. [j.kurbatova@1lab.niemi.com](mailto:j.kurbatova@1lab.niemi.com)*

С 1 июня 2012 года вступил в силу Технический регламент Таможенного союза "О безопасности средств индивидуальной защиты" (ТР ТС 019/2011). Согласно требованиям регламента средства индивидуальной защиты не должны выделять вещества в количестве, вредном для здоровья человека. Эти требования обеспечиваются при условии нахождения величин рН, окисляемости, УФ-поглощения и т.д. в установленных пределах.

В России для изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания традиционно применялись вулканизаты на основе натурального и синтетического цис-изопренового каучуков. Эти каучуки допущены для изготовления резино-технических изделий, к которым предъявляются повышенные санитарно-гигиенические требования.

Санитарно-химические показатели вулканизатов этих каучуков как правило хуже, чем показатели исходного каучука. Это обусловлено главным образом органическими соединениями, входящими в состав резиновой смеси: ускорителями, противостарителями, а так же продуктами их превращения в процессе вулканизации.

Для достижения современного уровня санитарно-химических требований необходимо точное дозирование ингредиентов, соблюдение режимов изготовления резиновой смеси и тщательный контроль температуры и времени вулканизации изделий.

В работе было исследовано влияние дозировок ускорителей, температура и времени вулканизации на санитарно-химические показатели.

## ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ КРАСОК

Кухта Т.Н.

*РУП «Институт БелНИИС», Минск, Беларусь; kuhta\_tatiana@mail.ru*

Для определения основных параметров, необходимых для расчета долговечности полимерного покрытия была проведена оценка климатической стойкости модельных неадгезированных пленок и полимерных покрытий из полиэфирных порошковых красок по изменению энергии активации термоокислительной деструкции пленкообразователя ( $E$ ) в результате комплексного воздействия атмосферных факторов на пленки в климатической камере, а также в результате длительного воздействия ультрафиолетового и инфракрасного облучения.

В результате исследований были установлены действующие разрушающие факторы: климатические ( $\Delta E^{\text{клим}}$ ); ультрафиолетовое облучение ( $\Delta E^{\text{УФ}}$ ); внутренние напряжения ( $\Delta E^{\text{вн.напр}}$ ), возникающие из-за различий в коэффициентах термического расширения материала покрытия и защищаемой поверхности (усадочные внутренние напряжения в покрытиях); механические воздействия ( $\Delta E^{\text{м.в}}$ ), статические и динамические нагрузки в результате действия внешних механических сил.

С учетом перечисленных действующих факторов, расчетное значение энергии активации термоокислительной деструкции ( $E_{\text{рас.}}$ ) определяется по формуле:

$$E_{\text{рас.}} = E - \Delta E_{\text{разр.}} \quad (1)$$

где  $E$  — значение энергии активации материала покрытия до воздействия атмосферных факторов;

$\Delta E_{\text{разр.}}$  — уменьшение значения энергии активации материала покрытия от воздействия атмосферных факторов, определяемое экспериментально.

$$\Delta E_{\text{разр.}} = \Delta E^{\text{клим.}} + \Delta E^{\text{УФ}} + \Delta E^{\text{вн.напр.}} + \Delta E^{\text{м.в}} \quad (2)$$

Расчетная долговечность ( $\tau_{T_3}$ ) в годах для полимерного покрытия при конкретном значении температуры эксплуатации определяется по формуле (3):

$$\tau_{T_3} = \left[ 10^{-0,1167 \cdot E_{\text{рас.}} - 0,090} \cdot e^{E_{\text{рас.}} / (R \cdot T_3)} \right] / 365, \quad (3)$$

где  $T_3$  — температура эксплуатации покрытия, К;

$R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль·К).

## ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КАЛЬЦИЙ ФОСФАТОВ

**\*Лаврентьев В.К., \*Курындин И.С., \*\*Романов Д.П., \*Хрипунов А.К., \*Суханова Т.Е.**

*\* ФГУБН Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург,  
Большой пр., 31,*

*\*\* ФГУБН Институт химии силикатов  
им. И.В.Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2.  
lavrentev1949@mail.ru*

Биокомпозиты на основе целлюлозы *Glucanacetobacter xylinum* (ЦГХ) и кальций фосфатов (КФ) разного химического строения являются перспективными материалами для использования в медицинской практике в качестве прекурсора костной ткани. Биокомпозиты получали совместным агрегированием суспензий КФ в процессе диспергирования гель-пленок ЦГХ.

Ранее методами рентгеновской и электронной дифракции, электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии было изучено фазообразование кальций фосфатов (КФ) и их композитов на основе ЦГХ. Целью настоящей работы являлось изучение пористой структуры биокомпозитов и их составляющих методами термической десорбции азота и малоуглового рентгеновского рассеяния.

На “Сорботометре-М” была измерена удельная поверхность пасты КФ<sub>1</sub> и КФ<sub>2</sub>, а также композитов на их основе. Мольное соотношение КФ<sub>1</sub> на 100 глюкозных звеньев составляло 30/100 и 300/100, КФ<sub>2</sub>, соответственно, 15/100 и 300/100. Была измерена удельная поверхность ЦГХ, высушенной при 40<sup>0</sup>С и лиофильно. При сопоставлении удельной поверхности композитов с удельной поверхностью компонентов с учетом их весового соотношения оказывается, что удельная поверхность композита практически равна удельной поверхности, соответствующей тому количеству КФ, которое содержится в композите. Все исследованные образцы обладают сильным диффузным рассеянием в области малых углов. При этом их кривые Гинье очень близки и имеют форму, характерную для полидисперсного распределения рассеивающих объектов по размерам, которыми в данных системах являются поры. Оценка среднего диаметра пор дает значение 30-40 нм. Известно, что распределение пор в костной ткани человека и животных по размерам имеет бимодальный характер. Имеются поры nano размеров и поры микронного диапазона. Пористая структура полученных нами композитов имеет подобный характер. Можно предположить, что поры микронных размеров образованы микрофибриллами ЦГХ, нанопоры содержатся преимущественно в неорганическом компоненте. Основной вклад в удельную поверхность вносят нанопоры.

# НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЗВЕЗДОБРАЗНЫМИ ГИБРИДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

**Лебедев В.Т.<sup>1</sup>, Кульвелис Ю.В.<sup>1</sup>, Орлова Д.Н.<sup>1</sup>,**

**Краснопеева Е.Л.<sup>2</sup>, Полоцкая Г.А.<sup>2</sup>, Виноградова Л.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ

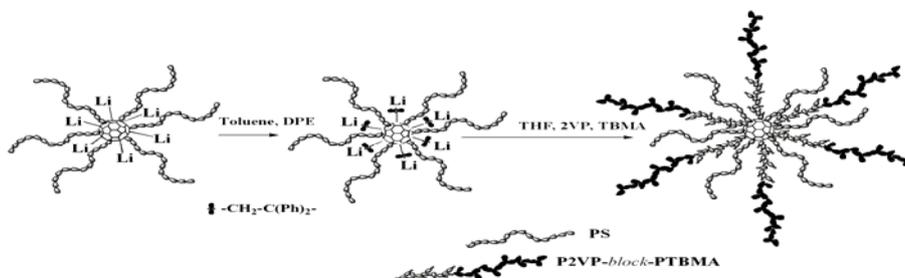
Курчатовский институт, 188300 Гатчина, Ленинградская обл.

<sup>2</sup>ФГБУ Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

vlebedev@pnpi.spb.ru

Модификация полимеров – путь создания эффективных мембран для первапорации. В работе впервые использован способ модификации поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) гетеролучевыми звездообразными макромолекулами, у которых центром ветвления служит молекула фуллерена C<sub>60</sub>, а лучами – цепи полистирола (ПС) и диблок-сополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-*трет*-бутилметакрилат [1].



Тесты разделения смесей метанола и этиленгликоля показали, что звездообразные молекулы с лучами различной полярности и C<sub>60</sub>-центром являются структурными элементами с избирательной проницаемостью для компонентов смесей. Относительно матрицы фактор разделения повышается более чем втрое, т.к. меняется геометрия каналов молекулярной диффузии. По данным рассеяния нейтронов на сухих и насыщенных дейтерозэтанолом образцах в исходной матрице этанол заполняет разветвленную сеть каналов (фрактальная размерность  $D \sim 2.5$ ). В модифицированных мембранах за счет контактов звездообразных молекул создается цепная система каналов ( $D \sim 1.4-1.5$ ), ускоряющая диффузию, когда растет разность скоростей миграции компонент.

Работа поддержана РФФИ (грант № 12-03-12020-офи\_м).

1. Лебедев В.Т., Торок Гу., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 1. С. 15.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИНАМИКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ

**Лотонов А.М.**

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1 с.2*

[lotonov@polly.phys.msu.ru](mailto:lotonov@polly.phys.msu.ru)

Представлены результаты экспериментов с сегнетоэлектрическими пленками сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) изготовленными по методу Ленгмюра –Блоджетт (ЛБ). Исследовались плёнки различного состава и толщин, вплоть до 1 монослоя. Объектом наблюдения являлись электрические свойства образцов в зависимости от температуры и частоты внешнего электрического поля. Поскольку пленки обладают сегнетоэлектрическими свойствами, полученные зависимости представляют большой интерес для изучения процессов возникновения спонтанной поляризации практически в двумерной структуре [1].

Работа производилась на современном широкополосном диэлектрическом спектрометре BDS компании Novocontrol. Получены и проанализированы зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и проводимости в широком температурном от 0° С до 140° С и частотном интервале от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>7</sup> Гц [2]. Обнаружены релаксационные зависимости поведения диэлектрических свойств. Предложено микроскопическое объяснение наблюдаемых процессов.

Литература:

1. Verkhovskaya K.A., Ievlev A.S., Lotonov A.M., Gavrilova N.D., Fridkin V.M. Physica B, 2005, v.368, № 1-4, p. 105 – 108.
2. Верховская К.А., Лотонов А.М. Известия РАН. Серия физическая, 2013, т. 77, № 3, с. 329 - 331.

## НИЗКОЧАСТОТНАЯ ЛИНЕЙНАЯ ДИСПЕРСИЯ КАК РЕЗУЛЬТАТ НЕМАРКОВСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

**Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Новик В.К., Воробьев А.В.**

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1 с.2*

[lotonov@polly.phys.msu.ru](mailto:lotonov@polly.phys.msu.ru)

При широкополосных диэлектрических исследованиях полимеров и кристаллов с водородными связями в интервале  $10^{-1} \div 10^7$  Гц выявлены области линейной зависимости  $\epsilon^* - \epsilon''(\epsilon')$ . В таблице приведены для ряда полимеров и кристаллов частоты предела линейного участка  $\epsilon''(\epsilon')$ . Методом диэлектрической спектроскопии в работе показано, что механизм электропроводности перечисленных в таблице веществ – протонная мультипозиционная прыжковая проводимость. На высоких частотах за полпериода действия электрического поля процесс релаксации заканчивается, тогда как на низких частотах (НЧ) и инфранизких (ИНЧ) происходит диссипация энергии за полпериода и частичное сохранение предшествующего состояния (эффект памяти) – немарковская релаксация (p1) [1].

Диэлектрический отклик в области НЧ и ИНЧ зависит от соотношения консервативных и диссипативных сил, природы мультифрактальности, наличия коллективных процессов, вида функций памяти и механизмов потерь энергии. Модельное описание фрактальной полидоменной системы в сегнетоэлектриках (ПВДФ с ТрФЭ) на основе дробно-дифференциальных уравнений эквивалентны при НЧ и ИНЧ учету функций памяти дробно-степенного и дробно-экспоненциального вида и означает немарковский характер [2].

Образец	Частота (Гц)		Температура (°С)	
	1	2	1	2
Пленка ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 70/30	264	396	40	60
Пленка ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 75/25	117	594	40	60
Пленка ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 55/45	595	891	40	50
Формиат эрбия	~100	~100	30	50
Формиат иттрия	35	78	40	50
Триглицинсульфат	156	1188	48	48,5

Литература:

1. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Давыдова А.А. Вестник МГУ, Физика. 2012, № 1, с. 87
2. Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. Вестник МГУ, Физика. 2006, № 5, с. 27.

# КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ И СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ АНИОНИТОВ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И СОРБЦИЯ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пастухов А.В.<sup>1</sup>, Даванков В.А.<sup>1</sup>, Солдатов В.С.<sup>2</sup>, Косандрович Е.Г.<sup>2</sup>,

Лубенцова К.И.<sup>1</sup>, Лешкевич А.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28 (e-mail: avpastukhov@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, 220072 Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 13

Введение неорганических оксидных соединений в полимерные сорбционные материалы используется для получения композитных сорбентов с магнитными свойствами, либо для получения сорбентов и ионитов селективных по отношению к неорганическим ионам. В настоящей работе исследуются композитные сорбенты и иониты на основе различных типов промышленных сверхсшитых полистирольных сорбентов [1] и стирол-дивинилбензольных анионитов с наноразмерными включениями магнитных оксидов (магнетит) [2], либо оксигидратов железа, введенных методом химического осаждения. Содержание железа в композитах с магнетитом составило 9 - 20 масс.%, с оксигидратами железа 13 - 30 масс.%. Для сорбентов с преимущественно микропористой структурой эффективный радиус частиц-кристаллитов магнетита (шестиугольники в проекции) составил ~4 нм, в бипористых сорбентах с микро- и макропорами - 7.5 нм, а в сорбентах с мезопорами наблюдалось бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами 2-3 нм и 6-13 нм (метод просвечивающей электронной микроскопии). Магнитные композиты сохраняют высокую сорбционную способность исходных сверхсшитых полистиролов по отношению к токсичным органическим соединениям и к парам растворителей, в частности, композиты с 20 масс.% оксидов железа поглощают до 1.6 г/г паров дихлорэтана, 1.1 г/г диоксана. Введение оксигидратов железа в сорбенты и аниониты значительно повышает сорбционную емкость по отношению к фосфат-ионам, например, для сильноосновного анионита от 19 (исходный) до 50 мг/г  $(\text{PO}_4)^{-3}$  (композит с 30 масс.% Fe), а для сверхсшитого сорбента MN-200 от 17 до 25 мг/г  $(\text{PO}_4)^{-3}$  (композит с 26 масс.% Fe).

1. Hypersol-Macronet™ Sorbent Resins, Purolite Technical Bulletin, The Purolite Company, UK, 1995, 11p.
2. Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С. Структура и свойства магнитных композитных сорбентов на основе сверхсшитых полистиролов / Журнал физической химии. 2013. Т.87. N.10. С.1721–1727.

## **РОЛЬ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ И МАЛЕИНИЗИРОВАННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ**

**Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Хватов А.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г.Москва, ул. Косыгина, 4;*

[julialkn@gmail.com](mailto:julialkn@gmail.com)

В работе представлены данные по исследованию плавления полипропилена (ПП) и полипропилена с привитым малеиновым ангидридом (МПП) в зависимости от скорости кристаллизации. Характеристики образцов были исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Образцы ПП и МПП были получены прессованием пленок из гранул при температуре 190 °С, давлении 40 кгс, в течение 3 минут.

ДСК измерения проводились на микрокалориметре ДСМ-10 Ма с калибровкой по индию. Термограммы плавления образцов были получены в неизотермическом режиме при скорости нагревания 8°/мин. Для удаления любой морфологической предыстории образец предварительно прогревался до 180 °С (данная температура на 20 °С превышает температуру плавления ПП) со скоростью 8 °/мин, выдерживался в течение 10 минут и охлаждался с постоянной скоростью от 1 до 64 °/мин.

Термограммы плавления ПП представляют собой одиночный пик плавления с температурой максимума около 160 °С. При уменьшении скорости охлаждения форма пика плавления ПП становится более симметричной при постоянстве его максимума, поскольку макромолекулы полимера имеют достаточное время для формирования совершенных кристаллов.

При плавлении образцов МПП, содержащих функциональные группы, вид термограммы плавления зависит от скорости охлаждения расплава. С ростом скорости охлаждения термограмма плавления становится бимодальной, и наблюдается постепенный рост высокотемпературного и уменьшение низкотемпературного пика. Такая зависимость объясняется образованием более совершенных и стабильных кристаллических структур при низкой скорости охлаждения, тогда как с ростом скорости охлаждения увеличивается переохлаждение и образуется большое количество дефектных кристаллов, подвергающихся совершенствованию в результате перекристаллизации или реорганизации во время нагревания.

# СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ОБЪЕМНЫМ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ

**Малов В.В.**<sup>1)</sup>, **Казанский А.Г.**<sup>1)</sup>, **Тамеев А.Р.**<sup>2)</sup>, **Хенкин М.В.**<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова Физический факультет, 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, *mvv\_91@mail.ru*

<sup>1)</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31а

В последние годы большой интерес вызывают солнечные элементы на основе гибких органических пленок. Они дешевле в производстве, чем элементы на основе неорганических материалов, хотя и обладают меньшим значением КПД. В настоящее время считается, что лучшими материалами для создания органических солнечных элементов являются смеси фуллеренов (р-тип) и полисопряженных полимеров (n-тип), в которых формируется объемный гетеропереход (ОГП) [1]. Такие структуры не имеют аналогов среди неорганических соединений и процессы, определяющие их фотоэлектрические свойства к настоящему времени недостаточно изучены.

Представленная работа посвящена исследованию спектральных зависимостей фотопроводимости и коэффициента поглощения в соединениях с объемным гетеропереходом, в которых в качестве акцептора использовался фуллерен PC<sub>70</sub>BM (р-тип), а в качестве донора использовались такие материалы как P3HT, PCDTBT и PTB7 (n-тип).

Полученные результаты указывают на то, что наличие ОГП приводит к более эффективному распаду генерированных светом экситонов на электроны и дырки, к уменьшению их рекомбинации благодаря пространственному разделению, и, как следствие, к увеличению величины фотопроводимости на 3 порядка во всем исследованном диапазоне энергий квантов (1 – 2,6 эВ).

Анализ спектральных зависимостей коэффициента поглощения в соединениях с ОГП показал, что их оптическая ширина запрещенной зоны определяется переходами электронов из НОМО донора в LUMO акцептора.

Литература

[1] Ryan C. Chiechi<sup>1</sup>, Remco W.A. Havenith, Mater. Today, 16, 7/8 (2013)

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В.**

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.*

*Ломоносова, 119571. Москва, проспект Вернадского, 86, v@markov.biz*

У композиций на основе кристаллических полимеров с техническим углеродом (ТУ) при повышении температуры электрическое сопротивление проходит через максимум, лежащий в температурном интервале плавления матрицы. Если матрица образована смесью полимеров, картина изменения электрического сопротивления складывается под влиянием плавления каждого полимера. Цель данной работы заключалась в исследовании температурных зависимостей электрического сопротивления ПЭВП и ПП композиций с ТУ, приготовленных при разном порядке совмещения исходных материалов. Смешение проводили на пластографе Brabender при температуре 220 °С. Образцы с контактами из

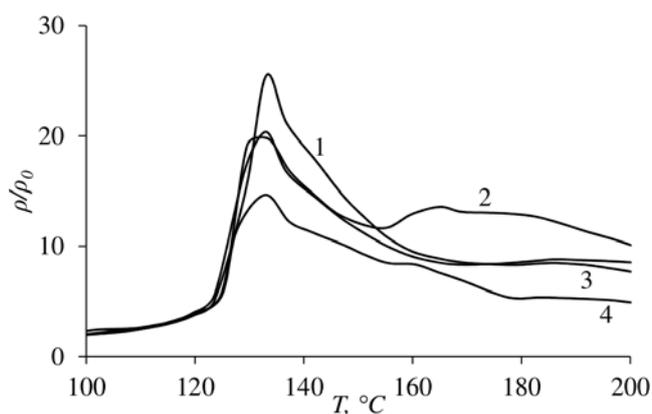


Рис. 1. Температурные зависимости относит. ( $\rho_0$  при 20 °С) электрического сопротивления композитов с 11,7 об.% ТУ: 1 – (ПП+ТУ)+ПЭ, 2 – (ПП+ТУ)+(ПЭ+ТУ), 3 – (ПП+ПЭ)+ТУ, 4 – (ПЭ+ТУ)+ПП.

латунной сетки Л-80 получали прессованием при 200 °С с последующим отжигом. Первоначально были изготовлены композиты с ТУ (УМ-76) из ПЭ (ПЭВП 277-73) и ПП (РР 1120-16): (ПЭ+ТУ) и (ПП+ТУ). Смесевые композиции приготавливали в два этапа: сначала смешивали первые два компонента, а затем в полученную смесь вводили третий компонент: (ПЭ+ТУ)+ПП, (ПП+ТУ)+ПЭ и (ПП+ПЭ)+ТУ, или предварительно приготовленную смесь компонентов: (ПП+ТУ)+(ПЭ+ТУ). У композиций (ПЭ+ТУ) и (ПП+ТУ)

проявились пики электрического сопротивления при 130 и 165 °С, что соответствует  $T$  плавления этих полимеров по результатам ДСК, ДМА и дилатометрии. У композиций на основе смесей полимеров аналогичные пики ниже. При этом пик электрического сопротивления ПЭ выражен лучше, чем пик ПП и увеличивается в ряду: (ПЭ+ТУ)+ПП, (ПП+ПЭ)+ТУ, (ПП+ТУ)+ПЭ. Полученные результаты подтверждают возможность миграции ТУ из ПП в фазу ПЭ. Два четких пика, как и следовало ожидать, проявляются у композиции (ПП+ТУ)+(ПЭ+ТУ).

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

**Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В.**

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.*

*Ломоносова. 119571, Москва, проспект Вернадского, 86, v@markov.biz*

У композиций на основе кристаллических полимеров с техническим углеродом (ТУ) при повышении температуры электрическое сопротивление проходит через максимум, лежащий в температурном интервале плавления матрицы. Цель данной работы заключалась в исследовании влияния модифицирующих добавок на температурные зависимости электрического сопротивления композиций ПЭВП (LUPOLEN 5261 Z) с 11,7 об.% ТУ (УМ-76). В качестве добавок использовались стеарат цинка (СЦ) и кремнийорганический олигомер (КО), обычно добавляемые в наполненные композиции для улучшения их технологичности. На рис. 1 приведены зависимости начального (при 20 °С) и максимального

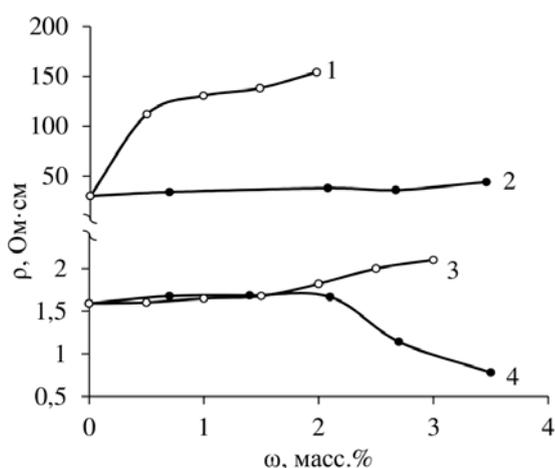


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления при 140 °С (1, 2) и 20 °С (3, 4) композитов от содержания добавки: 1, 3 – СЦ, 2, 4 – КО

(барьерного, при 140 °С) удельного объемного электрического сопротивления  $\rho$  от содержания этих добавок. В количествах до 1,5-2 масс.% обе исследованные добавки мало влияют на  $\rho_{20^\circ}$ . Но при содержаниях СЦ свыше 2 масс.% начинается его рост. Одновременно у композитов с неполярным КО, имеет место резкое снижение  $\rho_{20^\circ}$ . Величина барьерного сопротивления при введении СЦ резко (в 50 раз) увеличивается. При введении КО  $\rho_{140^\circ}$  практически не изменяется. Указанное изменение  $\rho$  можно объяснить тем, что стеарат цинка улучшает смачивание частиц ТУ расплавом ПЭ, облегчая разрушение углеродных агломератов в процессе

смешения и уменьшая количество токопроводящих каналов в композите. Аналогичный эффект наблюдается при использовании малеинизированного ПЭ. Неполярный полиорганосилоксан, напротив, способствует формированию агломератов, увеличивая количество токопроводящих каналов. Различный характер воздействия исследованных добавок на взаимодействие в системе ПЭ/ТУ проявился и в результатах исследования реологических свойств композиций. ПТР расплавов композиций ПЭ/ТУ снижается при введении СЦ, но повышается при введении в них КО.

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН – ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

**Масталыгина Е.Е.<sup>1,2</sup>, Колесникова Н.Н.<sup>1</sup>, Попов А.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН,  
119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «РЭУ им. Г.В. Плеханова»,  
117997, Российская Федерация, г. Москва, Стремянный пер., д.36

*e-mail: elena.mastalygina@gmail.com*

Огромные масштабы промышленного производства и широта областей применения полиолефинов, прежде всего полиэтилена и полипропилена, обуславливают актуальность разработки новых материалов на основе полиолефинов путем их физического смешивания. В настоящей работе изучены особенности кристаллизации изотактического полипропилена (ПП) (марка Каплен 01030,  $M_w = 2,1 \times 10^5$ ,  $M_n = 4,6 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1,3$ ) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (марка 15803-020,  $M_w = 1,0 \times 10^5$ ,  $M_n = 1,5 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 7,0$ ) в смесевых композициях ПП-ПЭНП с содержанием ПП: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100 мас.%. Приготовление смесей производили на смесителе типа Брабендер при 190°C в течение 5 минут в атмосфере азота. Пленки получали прессованием при 190°C с последующей закалкой в воде. Толщина пленок – 130±10 мкм. Поведение ПП и ПЭНП при плавлении и кристаллизации, а также характеристики кристаллических фаз исследовались методом ДСК на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-10ма ( $v_{\text{скан}}=8$ град/мин;  $m_{\text{обр}}=10\pm 0,1$ мг). По результатам работы было установлено, что, несмотря на то, что структуры ПП и ПЭНП формируются отдельно с образованием кристаллографических решеток различного типа, оба компонента смеси оказывают влияние на процесс кристаллизации и свойства кристаллической фазы друг друга. Определены диапазоны составов, в которых каждый компонент смеси образует дисперсионную среду. Показано, что пик кристаллизации ПП сдвигается в область более низких температур при содержании ПП в смеси менее 40 мас. %. Обращение фаз происходит в диапазоне от 30 до 70 мас. % ПП в смеси. По-видимому, в диапазоне составов 40-30 мас.% ПП, ПП-компонент образует дискретную фазу в непрерывной фазе ПЭНП. Степень кристалличности ПЭНП для разных составов смесей меняется не значительно, а изменения степени кристалличности ПП носят экстремальный характер. Максимальной долей кристаллитов в ПП характеризуются составы, в которых он находится в виде дисперсной фазы, а также чистый ПП.

## НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ РОСТА ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ

**Медведева А.С.<sup>1,2</sup>, Несмелов А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700,*

*г.Долгопрудный, Институтский пер., д.9*

<sup>2</sup>*Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт»,*

*123098, г. Москва, пл.ак.Курчатова, д.1*

*E-mail: [medvedeva.as@gmail.com](mailto:medvedeva.as@gmail.com)*

Поли-п-ксилилен (ППК) – линейный ароматический полимер, способный при определенных условиях синтеза образовывать сплошные пленки. Это покрытие обладает низкой газо- и влагопроницаемостью, высокой термостойкостью, высокими барьерными свойствами, благодаря чему широко используется в качестве влагозащитных диэлектрических покрытий для изделий радио- и микроэлектроники (печатных плат и др.). Известно, что многие свойства покрытия, например, трибологические, гидрофобные, адгезионные, напрямую зависят от структуры поверхности пленки. Конечная структура, и, следовательно, свойства пленок ППК во многом определяются на начальных стадиях роста, поэтому их изучение является крайне важной задачей.

ППК-покрытие на кремниевых подложках, полученное методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП) при различных параметрах процесса (поток мономера, температура подложки, время напыления), исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлено, что рост пленки происходит по островковому механизму. Обнаружено влияние параметров ГПП-процесса на структурные характеристики островковых пленок (концентрация островков, размер, пространственное распределение, распределение по размеру). Концентрация полимерных островков на начальном этапе быстро увеличивается с увеличением времени напыления мономера, а затем выходит на постоянное значение. Анализ пространственного распределения островков показывает, что на процесс роста пленок существенное влияние оказывает ростовая коалесценция. Также были обнаружены пространственные корреляции между соседними растущими островками: рост островков в направлении друг к другу происходит медленнее, чем в противоположные стороны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-31878).*

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ НАПОЛНЕННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И СИЛИКАТОВ

**Менделеев Д.И.<sup>1</sup>, Харьковская Е.М.<sup>1</sup>, Аулов В.А.<sup>2</sup>, Пирязев А.А.<sup>3</sup>, Антипов А.Е.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр. 29, e-mail: [dmen@ips.ac.ru](mailto:dmen@ips.ac.ru)*

<sup>2</sup>*ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, Профсоюзная ул., 70*

<sup>3</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы*

Методом полимеризационного наполнения получены нанокомпозиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и неорганических наполнителей с высокоразвитой поверхностью: органомодифицированных слоистых алюмосиликатов, аэросила, диатомита. Полимеризацию этилена осуществляли в суспензионном режиме на традиционном катализаторе Циглера – Натта [TiCl<sub>4</sub> + Al(i-Bu)<sub>3</sub>] в мягких условиях (температура 30°C, давление 0.1 МПа). Максимальные удельные скорости полимеризации в присутствии неорганических наполнителей близки по величине скорости полимеризации этилена без наполнителя, однако стабильность образующихся каталитических систем существенно отличается (при наличии наполнителя активные центры дезактивируются значительно медленнее).

Структуру и свойства полученных насцентных порошков исследовали методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии. Для полиэтиленовой матрицы характерны высокие значения энтальпии и температуры плавления до 143°C, кристалличность 70–80%, содержание моноклинной фазы 12–15%, насыпная плотность 0.05–0.15 г/см<sup>3</sup>. Молекулярная масса составляет 1.5–1.6 млн.

Насцентные реакторные порошки полиэтилена, наполненного (7 мас.%) аэросилом либо монтмориллонитом, модифицированным винилтриметоксисиланом полностью удовлетворяют критериям монолитизации для получения высокопрочных нитей методом прямого безрастворного формования: прочность связей между отдельными частицами  $\sigma_p$  больше предела текучести материала  $\sigma_t$ , а насыпная плотность меньше 0.15 г/см<sup>3</sup>.

На их основе успешно получены высокомолекулярные, высокопрочные волокна с модулем упругости 25–28 ГПа и прочностью 0.65–0.70 ГПа. Нанонаполнитель не только не снижает высокие показатели модуля упругости волокон, но и повышает их на 3–5 ГПа, что выгодно отличает их от полученных растворным методом (гель-формованием) волокнистых материалов из композитов на основе СВМПЭ и ММТ, в которых наблюдалась агрегация частиц наполнителя.

## ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАРААРАМИДНЫХ НИТЕЙ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Мещерякова Г.П., Степанова А.Б.**

*Санкт-Петербургский Государственный Университет Технологии и Дизайна*

*191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18.*

*gpm@gtn.ru*

В процессе эксплуатации изделия из параарамидных волокон и нитей, использующиеся в авиационной и космической промышленности, могут подвергаться воздействию космических лучей. Моделировать собственно космические лучи в земных условиях сложно, но так как основными компонентами первичных и вторичных лучей являются протоны и нейтроны, то в качестве модели потока космических лучей был использован поток тепловых нейтронов.

Параарамидные комплексные нити Тварон 2200 и Технора Т200 были облучены потоками нейтронов  $8 \cdot 10^{11}$  н·см<sup>-2</sup> и поток  $1,5 \cdot 10^{14}$  н·см<sup>-2</sup>, время облучения 23 часа. Образцы располагались параллельно потоку.

Проведенные измерения показали, что действие даже таких небольших доз ионизирующего излучения влияет на механические свойства нитей.

Облучение потоком  $8 \cdot 10^{11}$  н·см<sup>-2</sup> улучшает прочностные и деформационные свойства параарамидов.

Облучение потоком  $1,5 \cdot 10^{14}$  н·см<sup>-2</sup> приводит к незначительному ухудшению механических свойств нити Технора Т200, т.е. после облучения начался процесс радиационного старения. Для нити Тварон 2200 потеря прочности практически равна 50 %. Деформационные характеристики ухудшаются на 15%. Радиационное старение начинается при существенно меньших дозах.

Сканирование поверхности нитей показало, что действие указанных доз ионизирующего излучения приводит к изменению поверхностных свойств нитей, более существенному для нити Технора Т200.

## **ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАТОВ НА СМАЧИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

**Милославская В.В., Потемина Е.Б., Индейкин Е.А.**

*Ярославский государственный технический университет*

*ЗАО "НПК ЯрЛИ", Ярославль, Россия, lab60\_3@yarli.ru*

Современная химическая технология предъявляет к лакокрасочным материалам такие требования, как экономичность, экологическая чистота и высокое качество. Рост популярности полиуретановых ЛКМ связан с тем, что покрытия на их основе отличаются высоким качеством и характеризуются быстрой сушкой при низких температурах, атмосферно-, водо-, хим-, абразиво- и термостойкостью.

В последние годы возрастает интерес к водным двухупаковочным системам, в том числе, для окраски изделий из пластмассы. Получение покрытий с комплексом высоких физико-механических и декоративных свойств, связано с обеспечением хорошей смачивающей способности наносимых полимерных покрытий. Значительное влияние на смачивающую способность композиций оказывает время выдержки после смешения дисперсии гидроксилсодержащего полиакрилата и олигоизоцианата до момента нанесения на подложку.

В работе использованы дисперсии гидроксилсодержащих полиакрилатов, различающиеся содержанием гидроксильных групп, и различно модифицированные олигоизоцианаты (ионно- и неионномодифицированные).

Исследовано влияние времени выдержки композиции на основе дисперсии гидроксилсодержащего полиакрилата и гидрофилизованного олигоизоцианата на поверхностное натяжение системы, и реологические свойства композиции. Показано влияние типа дисперсии полиакрилата на увеличение периода сохранения максимальной смачивающей способности и более низкой скорости снижения смачивания полимерной подложки.

Определен оптимальный интервал времени выдержки композиции, в котором наблюдается максимальная смачивающая способность системы для нанесения ее на поверхность активированного полипропилена.

## ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

**Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П., Мухтаров А.Р.**

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,  
г.Нижекамск, 423570, пр. Строителей д.47, minigaliev.tb@gmail.com*

Динамичный рост парка автомобилей во всех странах приводит к постоянному накоплению изношенных автомобильных шин. Вместе с тем, амортизированные автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд. Вторичное использование, которых является источником экономии природных ресурсов.

Данное исследование направлено на изучение возможности мягкого пиролиза резин общего назначения в защитных газах. В работе приведены результаты исследования посвященные термодеструкции 1,4-цис полиизопрена в окислительной (воздушной), инертной (аргон), и в среде углекислого газа.

Процесс пиролиза полиизопрена и резин на его основе проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статье [1]. Эксперимент проводили в воздушной среде и в среде углекислого газа. Температура процесса варьировалась от 400 до 700°C. Время термообработки до 60 минут.

Анализ состава газовых и жидких фракций проводили на хроматографе Agilent 6890, с капиллярной колонкой длина 50 м HP-PONA, газ-носитель гелий, расход 150 мл/мин, постоянное давление. Программирование температуры: начало 35°C (30 минут), 2°C/мин до 200°C (10 минут). Испаритель 200°C, деление 200/1, дозировка 0,5 мкл. Детектор ионизации пламени, температура 250°C.

В результате выполнении исследовательской работы по изучению термодеструкции полиизопрена и резин на его основе в различных газовых средах было установлено, что применение углекислого газа подавляет образование полициклических ароматических соединений. Наиболее оптимальный диапазон температур термодеструкции 500-700°C, позволяет получить максимальный выход жидких углеводородов.

### Литература

1. Коробейникова О.А., Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П. Моделирование процесса пиролиза резин на основе нейросетей/ О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин // Вестник КГТУ. – 2010. – № 11. – С. 195-201.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСУЛЬФОКИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Грибкова О.Л., \*Митина Н.Е., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., \*Тверской В.А.,  
Ванников А.В.

\* *Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В.Ломоносова, проспект Вернадского, д.86, г. Москва 119571*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, д.31, г. Москва 119071*

*e.mail: natka\_0401@mail.ru*

Химическую полимеризацию 3,4-этилендиокситиофена проводили в присутствии полимерных сульфокислот различного строения: гибкоцепных поликислот с равномерным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы - полистиролсульфоновой и поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой) кислот, а также жесткоцепной полисульфокислоты с неравномерным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы - поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислоты)дифенилентерэфталамида.

Синтезированные комплексы поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) с вышеуказанными поликислотами были исследованы методами УФ-видимой-ближней ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и ЭПР, изучены их электрические, спектроэлектрохимические и электрохимические свойства. Обнаружено влияние соотношения концентраций окислителя и мономера на кинетику синтеза ПЭДОТ, спектральные и электрические свойства получаемого полимера. Методами оптической спектроскопии, УФ-видимой-ближней ИК-спектроэлектрохимии, просвечивающей электронной микроскопии показано, что структура полимерной кислоты и жесткость ее цепи влияет на структуру и свойства комплексов ПЭДОТ с поликислотами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-90435-Ukr\_a).

## ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПЛЕНКАХ ТРИФЕНИЛАМИНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНА И ОРГАНИЗАЦИЯ ЕГО МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ

**Михайлова Н.А.<sup>\*</sup>, Носова Г.И.<sup>\*\*</sup>, Якиманский А.В.<sup>\*\*</sup>, Павлов Г.М.<sup>\*\*\*</sup>**

*\*Физический факультет Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет\**

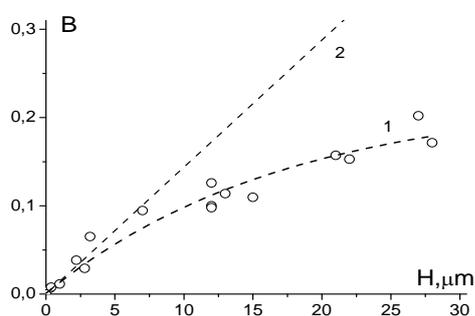
*198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1.*

*\*\*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Большой пр., 31, 199004 Санкт-Петербург*

Термостойкие трифениламинсодержащие полигетероарилены успешно используются в устройствах оптоэлектроники. Они обладают высоким уровнем светочувствительности и, благодаря своим дырочно-проводящим свойствам, находят применение в качестве транспортных слоев, например в светодиодных устройствах.

Молекулярная масса  $M=75\ 000$  исследованного полимера была определена по седиментационно-диффузионному анализу.

Методом проходящего наклонного поляризованного луча исследовали поверхностное двойное лучепреломление в пленках трифениламинсодержащего полигетероарилена в зависимости от угла падения света и толщины пленок. Коэффициент поверхностного двойного лучепреломления  $B$  зависит от толщины пленок, химической структуры полимера, степени ориентационной упорядоченности фрагментов цепи и определяется следующим образом:



Полученные результаты позволили провести оценку параметра ориентационного порядка фрагментов макромолекул в приповерхностных слоях, а также оценить величину статистического сегмента цепей изученного полигетероарилена.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО ИНДЕРТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЗИН С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ

**Мозгалёв В.В., Вишневский К.В.**

*УО «Белорусский государственный технологический университет»*

*220630, ул. Свердлова 13а, г. Минск, Беларусь, [mozgaliov@mail.ru](mailto:mozgaliov@mail.ru)*

Введение высокодисперсных углеродных добавок позволяет получать вулканизаты с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Целью работы являлось определение чувствительности метода динамического индентирования к природе и дозировкам углеродных наноматериалов (УНМ) различной структуры. Объектами исследований являлись вулканизаты содержащие алмазосодержащую шихту, а также различные фракции УНМ («пленка», «суспензия», «осадок») [1]. Испытания проводили на приборе динамического действия «ИПМ-1К», реализующий метод динамического индентирования [2].

Результаты показали, что такие показатели как тангенс угла механических потерь ( $tg \delta$ ) и динамический модуль упругости ( $E_D$ ) чувствительны к содержанию УНМ, и хорошо коррелируют с результатами испытаний на приборе RPA-2000. Изменение данных показателей связано с энергетическими потерями в микрообъемах резины при динамическом нагружении за счет преодоления межмолекулярного взаимодействия при изменении конформаций макромолекул и разрушения связей между наполнителем и каучуком.

Наименьшими значениями  $tg \delta$  и  $E_D$  обладают образцы, содержащие фракцию УНМ «суспензия» в дозировках 0,1 и 0,15 мас. ч., состоящую преимущественно из углеродных нанотрубок, которые, по-видимому, облегчают ориентацию макромолекул эластомера и снижают накопления остаточных деформаций в объеме эластомерной матрицы, уменьшая тем самым релаксационную составляющую  $E_D$  [2].

### **Литература**

1. Получение углеродных наноматериалов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления / С.А. Жданок [и др.] // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Тез. докл. II Междунар. симпозиума. - Минск, 2002. - С. 151-155.
2. Assessment of the properties of rubber compounds with different filler contents / V. V Mozgalev, A. P. Kren', V. A. Rudnitskii // International Polymer Science and Technology. 2007.– Volume: 35 № 4.– p. T/5-T/9.

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛАСТОМЕРНОГО КОМПОЗИТА С УЧЕТОМ КЛАСТЕРНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ И МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

**Морозов И.А., Комар Л.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013 г. Пермь, ул. ак. Королева д. 1., ilya.morozov@gmail.com*

Введение технического углерода (сажи) в эластомерное связующее улучшает прочностные характеристики материала, при этом сохраняется эластичность, присущая ненаполненному вулканизату. Выдвигаются гипотезы о том, что на поверхность наполнителя из окружающего связующего адсорбируются полимерные цепочки, формируя слой полимера с особыми свойствами. На расстоянии до  $\sim 2$  нм от поверхности мобильность макромолекул ограничена адсорбцией и полимер находится в т.н. стеклообразном состоянии, далее подвижность цепочек возрастает, и на расстоянии  $\sim 10$  нм слой переходит в связующее.

Структурно-механическая модель композита представлена объемом, неоднородно заполненным жесткими включениями (в виде кластеров). Соседние включения соединены связями, механические свойства связей нелинейно зависят от зазора. Связи, по сути, являются стержнями, шарнирно соединенными с центрами включений и работающие только на растяжение-сжатие.

Параметры микроструктуры были определены экспериментально с использованием анализа микроизображений поверхности наполненных резин.

Силовые отклики связей между парой жестких включений в эластомерном связующем в зависимости от начальных зазоров были рассчитаны методом конечных элементов. Полученные аппроксимации силы от зазора затем использованы при построении пространственной структурно-механической модели нагружения ансамбля включений.

Деформируя компьютерную модель композита с учетом постоянства объема и усилий, возникающих в зазорах между включениями, были рассчитаны макроскопические характеристики системы, показана их корреляция с изменением параметров на уровне структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-08-00178-а, программы РАН 12-Т-1-1004, министерства образования Пермского края по соглашению С-26/627.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ РЕЗИН ПРИ НЕСТАНДАРТНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ НА ДВУХОСНОЙ МАШИНЕ ФИРМЫ ZWICK

**Мохирева К.А., Свистков А.Л., Шадрин В.В.**

*Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королева, д.1  
[lyadova.kseniya@gmail.com](mailto:lyadova.kseniya@gmail.com)*

На четырехвекторном испытательном стенде фирмы Zwick возможно проводить эксперименты по исследованию свойств материала в условиях сложного нагружения. Особенности построения данного оборудования позволяют работать с крестообразными образцами и задавать различные программы нагружения. Интерес представляют исследования полимерных материалов, свойства которых изменяются в зависимости от истории и условий нагружения. Однако, в ходе экспериментов из-за неравномерного приложения нагрузки к центральной области образца поля напряжений и деформаций в ней неоднородны (рис.1). Чтобы во время растяжения в рабочей области сохранялись

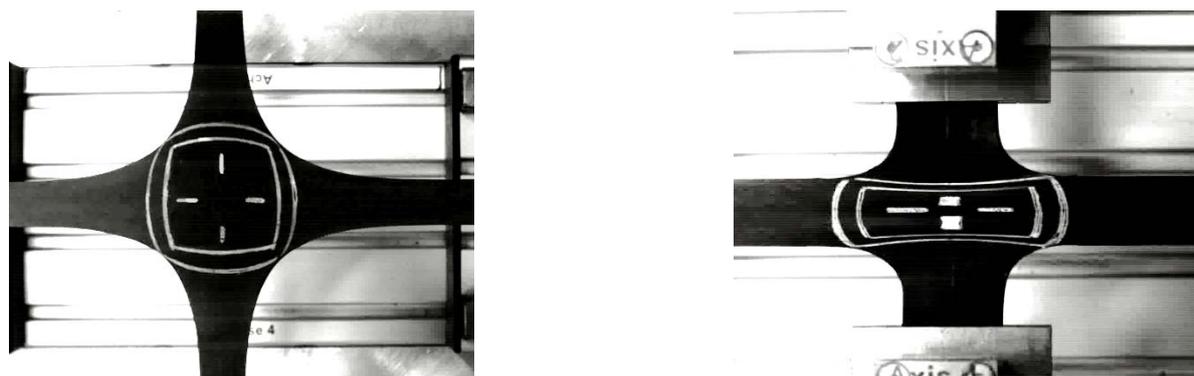


Рис.1. Вид крестообразных образцов с заранее нанесенными на рабочую область прямыми линиями при двухосном и одноосном нагружении

однородные поля напряжений и деформаций, в литературе предлагается внести различные изменения в форму крестообразных образцов. Нами были рассмотрены представленные геометрии образцов и предложены новые возможные варианты. Для этого были проведены численные расчеты МКЭ для образцов гиперупругого материала при равномерном двухосном нагружении в квазистатической постановке. В последствие была осуществлена экспериментальная проверка полученных результатов, выбрана оптимальная форма для экспериментов на вязкоупругих материалах. Для выбранной формы образцов проведены исследования по изучению влияния истории нагружения на свойства материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-08-00740-а и №13-01-96016 р\_урал\_а.

## ГИБРИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Светличный В.М.<sup>1</sup>, Юдин В.Е.<sup>1</sup>, Мягкова Л.А.<sup>1</sup>, Попова Е.Н.<sup>1</sup>, Сапрыкина Н.Н.<sup>1</sup>,

Гофман И.В.<sup>1</sup>, Матюшина Н.В.<sup>1</sup>, Татарина Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение РАН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва

*e-mail: mila\_myagkova@mail.ru*

Для получения гибридных полиимид-кремнийорганических полимеров синтезирован плавкий форполимер полиимида на основе 4,4'-оксидифталевого ангидрида и диацетильного производного 4,4'-оксидианилина (ИДА ДФО-ДАДФЭ) [1]. MQ-сополимеры  $\{[(\text{SiO}_2)_n[\text{SiO}(\text{OH})_{1,5}]_m[(\text{CH}_3)_2(\text{Ph})\text{SiO}_{0,5}]_k, \text{Q:M}=1:1\}$ ,  $\{[(\text{SiO}_2)_n[\text{SiO}(\text{OH})_{1,5}]_m[(\text{CH}_3)(\text{Ph})_2\text{SiO}_{0,5}]_k, =1:1 \text{ и } \text{Q:M}=2:1\}$  синтезированы в условиях гидролитической поликонденсации в присутствии активной среды [2]. Армированные углепластики получены путем термообработки под давлением высушенных препрегов, предварительно пропитанных растворами композиций на основе синтезированных связующих (MQ:ИДА). Содержание MQ сополимеров вплоть до 70 вес %, полиимида не менее 30 вес %. Тепло- и термостойкость (инертная атмосфера) углепластиков -  $T_g$  до  $253^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{10}$  до  $558^\circ\text{C}$  на уровне полиимидных смол. В процессе термостарения, после 50 часов выдержки при  $350^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере углепластики сохраняют до 90% от исходных значений модуля и 70% прочности композита. Данные сканирующей электронной микроскопии демонстрируют хорошую совместимость компонентов гибридного связующего ИДА : MQ.

1. В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев // Высокомолек. соед., А, 2003, 45, 6, 1-52.

2. Е.В. Егорова, Н.Г. Василенко, Н.В. Демченко, Е.А. Татарина, А.М. Музафаров // ДАН, 2009, 424, 2, 200-204.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-12111офи-м.

## **ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР - ПЛАСТИФИКАТОР РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ КАУЧУК – ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Нестерова Е.Ю., Шароватова Т.В., Саламаха И.В.**

*Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара,*

*49050, Днепропетровск, пр.Гагарина, 72, Украина*

*kafedra\_vms@mail.ru*

Каучук – эпоксидные композиции, на основе жидких функциональных каучуков и эпоксидных олигомеров широко используются в качестве герметиков, клеевых композиций, компаундов с высокой адгезией и хорошими прочностными характеристиками, а также в качестве горюче-связующих в составах смесевых твердых ракетных топлив. Твердотопливные композиции с повышенным уровнем прочностных свойств чаще всего в своем составе содержат жидкие карбоксилатные каучуки (дивинилнитрильные каучуки с концевыми карбоксильными группами, например СКН-10КТР) в сочетании с эпоксидной смолой ЭД-20, наполненные неорганическим окислителем.

В качестве штатных регуляторов скорости горения твердотопливных композиций широко используются жидкие высоколетучие алкилферроцены (диэтилферроцен, бутилферроцен и др.), которые хорошо смешиваются с горюче-связующим и имеют высокую каталитическую активность. Однако, их выделение из высоконаполненных топливных композиций приводит к изменению физико-химических свойств системы, ухудшению баллистических показателей топлива и другим нежелательным процессам.

Для решения данной проблемы нами разработан ферроценсодержащий активный катализатор со свойствами пластификатора на основе модифицированного касторового масла. Методом ДСК установлено, что при введении его в качестве добавки (7%) в каучук марки СКН-10 КТР,  $T_g$  каучука претерпевает существенный сдвиг в область низких температур. Изучен химический процесс структурирования в системе карбоксилатный каучук СКН 10-КТР- эпоксидная смола ЭД-20 путем исследования изменения концентрации карбоксильных и эпоксидных групп при различных соотношениях каучука и эпоксидной смолы и разных температурах. Показано, что константа скорости реакции имеет максимальное значение при соотношении каучук : эпоксидная смола 1:2 Проведена сравнительная характеристика влияния диоктилсебацата и ферроценсодержащего катализатора-пластификатора на данный процесс и показано, что последний повышает скорость расходования карбоксильных групп.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ В МАТРИЦУ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

**Никошвили Л.Ж., Макарова А.С., Любимова Н.А., Матвеева В.Г., Сульман Э.М.**

*Тверской государственной технической университет, наб. А.Никитина, 22, 170026, Тверь,  
Россия, E-mail: nlinda@science.tver.ru*

В ходе исследований, проведенных за последнее десятилетие различными группами ученых, было показано, что ключевым параметром, оказывающим влияние на поведение каталитических систем в реакциях гидрирования алкинов, является размер наночастиц Pd. Однако обеспечение контроля над размером частиц и их монодисперсностью – основная проблема, успешно решать которую позволяет использование полимеров. В настоящее время наиболее перспективными органическими носителями для синтеза наночастиц металлов контролируемого размера, их стабилизации и последующего применения в катализе являются сверхсшитые полимерные материалы, обладающие развитой внутренней поверхностью, обычно около 1000 м<sup>2</sup>/г, родоначальником которых является сверхсшитый полистирол (СПС). Уникальным свойством СПС является его способность к набуханию в различных растворителях, что способствует включению органо-металлических соединений в матрицу СПС. В связи с высокой степенью сверхсшивки, СПС состоит из жестких нанопустот («нанопор»), которые создают поверхности раздела между объемом пор и стенками полимера – наноструктуры, служащие нанореакторами для роста частиц.

В рамках данной работы был синтезирован ряд катализаторов на основе наночастиц палладия, импрегнированных в матрицу СПС, при варьировании типа полимера (наличие функциональных групп), содержания металла и природы прекурсора. Обнаружено, что нанокатализаторы на основе СПС проявляют высокую активность и селективность (до 98.5% при 100% конверсии) в реакции селективного гидрирования ацетиленового спирта C<sub>5</sub>. Необходимо отметить, что по сравнению с традиционным катализатором (2%-Pd/CaCO<sub>3</sub>) наноконкомпозиты на основе СПС показали более высокую активность (превышение в 2-4 раза).

Работа выполнена при финансовой поддержке Седьмой Европейской Рамочной Программы (CP-IP 246095-2 POLYCAT), Министерства образования и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (контракт №П1345).

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО МАРКИ ВСКО-27

**Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Новикова А.А., Пономаренко С.А., Шимкин А.А.**  
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
ГНЦ РФ, г. Москва ([e-mail: alexnov.89@mail.ru](mailto:alexnov.89@mail.ru))

В Российской Федерации промышленность испытывает дефицит в обеспечении качественными кремнийорганическими связующими, способными перерабатываться прогрессивными методами и пригодными для изготовления стеклотекстолитов радиотехнического и специального назначения.

В настоящее время освоено производство смолы К-9 и олигомера К-9-0. На основе этих продуктов выпускается кремнийорганическое связующее марки К-9-70 с нестабильными показателями по вязкости, что приводит к браку при производстве крупногабаритных стеклопластиковых изделий методом пропитки под давлением. Актуальной задачей становятся работы по созданию новых безрастворных кремнийорганических связующих с требуемыми характеристиками и способных перерабатываться прогрессивными методами.

Во ФГУП «ВИАМ» разработано новое безрастворное кремнийорганическое связующее марки ВСКО-27, способное перерабатываться методом пропитки под давлением.

Связующее ВСКО-27 представляет собой продукт алкоголиза и соконденсации алкил(арил)ацетоксисиланов, полученных из соответствующих алкил(арил)хлорсиланов. По своему химическому составу связующее представляет собой метифенилсилсесквиоксанный олигомер.

Преимуществом связующего ВСКО-27 перед ранее известными представителями линейки кремнийорганических смол является то, что оно изготавливается за один технологический цикл и содержит небольшое количество функциональных групп и низкомолекулярных фракций, а также сохраняет жизнеспособность в течение 4 месяцев, в то время как для известного серийного связующего К-9-70 гарантийный срок составляет 1 месяц. Связующее является безрастворным, что также является преимуществом с точки зрения экологии производства перед содержащими органические растворители связующими типа К-9ФА. ВСКО-27 имеет высокую устойчивость к термоокислительной деструкции, находящуюся на уровне связующего К-9-70.

Исходя из полученных физико-химических и технологических свойств разработанного связующего, связующее ВСКО-27 может быть предварительно рекомендовано для изготовления композиционных материалов (стеклопластиков) радиотехнического и специального назначения.

## СТРУКТУРА И САМООРГАНИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ АМФОЛИТНЫЙ ДЕНДРИМЕР - ПАВ

**Зезин С.Б., Новоскольцева О.А., Рогачёва В.Б., Зезин А.Б.**

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова*

*Химический факультет, Ленинские Горы 1-3, ГСП-1, 119991, Москва, Россия*

*zezinsb@yandex.ru*

Амфолитные дендримеры представляют собой уникальные объекты исследования. В первую очередь это обусловлено особенностью строения дендритных амфолитов, включающих периферийные карбоксильные группы и внутренние третичные аминогруппы, что позволяет получать при различных значениях рН полиэлектролит-коллоидные комплексы как с положительно, так и с отрицательно заряженными ионогенными ПАВ.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучена структура комплексов в сухом состоянии, полученных при взаимодействии водных растворов амфолитных полипропилениминовых дендримеров первых пяти поколений с цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ) при рН=10 (полностью ионизированы периферийные карбоксильные группы) и тетрадецилсульфатом натрия (ТДСNa) при рН=4 (полностью протонированы внутренние аминогруппы). Установлено, что комплексы дендримеров с ТДСNa характеризуются структурой, отвечающей плотнейшей упаковке неперекрывающихся шаров, т.е. кубической гранецентрированной решеткой. Показано, что комплексы дендримеров с ЦПХ также характеризуются плотнейшей упаковкой шарообразных образований в виде объемно-центрированной кубической решетки. Установлено, что как в случае комплексов дендримеров с ТДСNa, так и в случае комплексов с ЦПХ параметры решетки не зависят от номера поколения дендримера. Обнаружено, что комплексы, полученные при взаимодействии дендримеров с ЦПХ в условиях, когда ионизирована только половина периферийных карбоксильных групп дендримера, характеризуются двухслойной ламелярной структурой. Установлено, что в этом случае параметр ламели линейно увеличивается с ростом номера поколения дендримера. Рассмотрены причины различной самоорганизации комплексов амфолитный дендример - ПАВ. Предложены модели структуры комплексов, учитывающие форму и размер дендримеров различных поколений, а также распределение и величину заряда амфолитных дендримеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 12-03-00705-а.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ И $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

**Нурахметова Ж.А., Татыханова Г. С., Кудайбергенов С.Е.**

*Лаборатория инженерного профиля КазНТУ имени К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан*

*Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан,*

*nurakhmetova86@mail.ru*

Получены стабилизированные поли-N-винилпирролидоном (ПВПД) и  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -ЦД) НЧС в смеси вода-этанол (50:50 об.%), ДМФА и ДМСО, изучены их видимые спектры и методом ДЛС определены размеры наночастиц. Максимальная полоса поглощения НЧС в смеси вода-этанол (50:50 об.%), ДМФА и ДМСО равна соответственно 420, 440 и 500 нм. Это связано с размерами НЧС, природой растворителей, а также стабилизирующих агентов, роль которых играют макромолекулы ПВПД и  $\beta$ -ЦД. Образование полимер-протектированных НЧС в ДМФА имеет место при комнатной температуре и зависит от времени выдержки, тогда как в ДМСО они образуются только при кипячении. Форма, размер и оптические характеристики НЧС зависят от массового соотношения [полимер]/[AgNO<sub>3</sub>] [1]. Средние размеры НЧС, стабилизированных  $\beta$ -ЦД и ПВПД в ДМСО, ДМФА и этаноле соответственно равны 1.3, 21 и 25 нм (Рис.1).

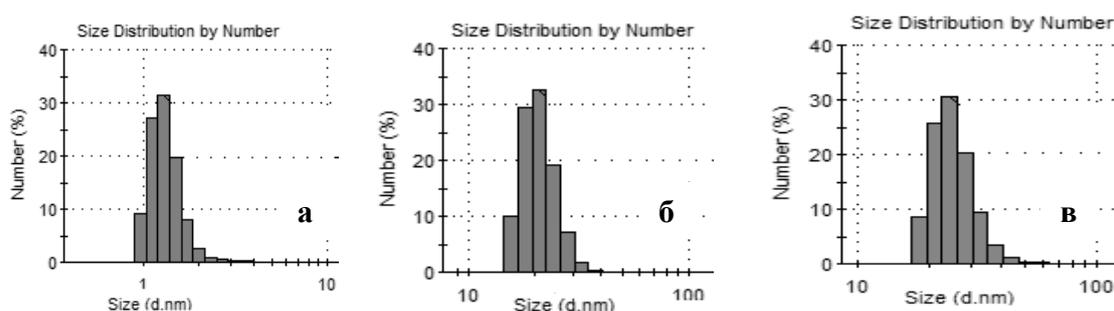


Рис. 1 – Распределение размеров НЧС, стабилизированных ПВПД в смеси вода-этанол (50:50 об.%) (а),  $\beta$ -ЦД в ДМСО (б) и  $\beta$ -ЦД в ДМФА (в).

## Литература

1.Н.Есмурзаева, Э.Байгазиева, Ж.Нурахметова, Б.Селенова, Д.Ержанова, С.Кудайбергенов. Труды V Международного научного семинара «Новые материалы и технологии для промышленности, охраны окружающей среды и здоровья человека (НМТ-2013)», Иссык-Куль, Кыргызстан, 16-20 сентября 2013г., с. 79-84.

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Нурпеисова Ж.А., Мангазбаева Р.А., Шайхутдинов Е.М., Касымова Д.Т.**

*Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы*

*zhansaya\_0406@mail.ru*

В последнее время модификация полимеров путем прививки привлекает особое внимание исследователей. Свойства привитых сополимеров зависят как от природы основной цепи макромолекулы, так и от прививаемых образцов. Специфическое взаимодействие между основной и привитыми цепями макромолекул можно успешно применять с целью получения новых уникальных материалов, которые проявляют чувствительность к варьированию температуры, кислотности, ионной силы и т.д.

Проблема получения полимерных материалов, изучение их свойств и структурных особенностей, в зависимости от многочисленных факторов, является одной из наиболее фундаментально-практических проблем современной химии и физики полимеров, имеющей важное народнохозяйственное значение. Изучение физико-химических свойств привитых сополимеров на основе природных полисахаридов привлекает внимание исследователей благодаря перспективам их применения в качестве оригинальных лекарственных средств.

В данной работе были изучены привитые сополимеры метилцеллюлозы (МЦ) с молекулярной массой 14000 и акриловой кислоты (АК) с соотношением 1:1, 1:2, 1:4. По данным ИК-спектров показано что в состав сополимера входят два компонента (АК и МЦ). Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы термические процессы преобразования и межструктурные связи привитых сополимеров различного состава. Определена температура разложения МЦ, АК и привитого сополимера МЦ-АК. Показано, что к каждому составу привитых сополимеров соответствует разные температуры стеклования. Методом УФ-спектроскопии были изучены высвобождение лекарственных веществ (ЛВ) из привитого сополимера МЦ-АК. При изучении показано, что скорость высвобождения и количество высвободившегося ЛВ возрастают с повышением содержания ЛВ в полимерной матрице.

## ГИБРИДНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА И НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

**Озкан С.Ж.<sup>1</sup>, Карпачева Г.П.<sup>1</sup>, Чернавский П.А.<sup>2</sup>, Дзидзигури Э.Л.<sup>3</sup>, Бондаренко Г.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, [ozkan@ips.ac.ru](mailto:ozkan@ips.ac.ru)

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

<sup>3</sup>ФГБУ Государственный технологический университет «МИСиС»,  
119049, Москва, Ленинский пр., 4

Интерес к гибридным наноматериалам обусловлен тем, что они обладают новыми или улучшенными физико-химическими свойствами. В настоящей работе впервые разработан метод синтеза гибридного магнитного материала на основе полидифениламина (ПДФА) и наночастиц Co. Синтез наноматериала осуществляется путем конденсации макромолекул ПДФА в присутствии кобальта (II) уксуснокислого  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в инертной атмосфере под действием ИК-излучения ( $T=450\text{--}600^\circ\text{C}$ ,  $t=10$  мин.) с использованием автоматизированной установки ИК нагрева. Выделяющийся водород способствует восстановлению  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^0$ . В результате формируется металлополимерный композитный материал, в котором наночастицы кобальта равномерно распределены в структуре ПДФА матрицы. Методом ИК-спектроскопии установлено, что под действием ИК-излучения в присутствии  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  происходит рост полимерной цепи ПДФА за счет конденсации кристаллических олигомеров ДФА с выделением водорода, способствующего восстановлению  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^0$ . На дифрактограмме нанокompозита идентифицируются пики отражения наночастиц  $\alpha\text{-Co}$  и  $\beta\text{-Co}$ . По данным ПЭМ наночастицы Co имеют размеры  $2 < d < 8$  нм. При увеличении температуры образца выше  $500^\circ\text{C}$  происходит изменение морфологии наночастиц Co. Помимо наночастиц Co сферической формы, образуются более крупные наночастицы Co прямоугольной формы, которые имеют размеры от  $18 \times 12$  нм до  $24 \times 21$  нм.

Исследование магнитных и термических свойств нанокompозита Co/ПДФА показало, что полученный гибридный наноматериал является суперпарамагнитным и термостабильным. Для всех образцов константа прямоугольности петли гистерезиса  $k_H$  меньше 0.1. Нанокompозит Co/ПДФА характеризуется исключительно высокой термостабильностью. В инертной среде при  $900^\circ\text{C}$  остаток составляет 79%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ гранты № 11-03-00560-а, № 11-03-00501-а и № 11-02-90493 Укр\_ф\_а.

## ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6, ИМЕЮЩЕГО ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ЛИНЕЙНОЕ СТРОЕНИЕ

**Окулов К.В.<sup>1</sup>, Панов Ю.Т.<sup>1</sup>, Тарасов А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 600000, Владимир, ул. Горького, 87, e.mail: okulovk@rambler.ru*

<sup>2</sup>*ООО НПП "Технофильтр", 600016, Владимир, ул. Б.Нижегородская, 77*

Одну из лидирующих позиций при производстве полимерных микрофильтрационных мембран занимают алифатические полиамиды, что обусловлено комплексом полезных свойств: прочность, эластичность, гидрофильность, стойкость к действию большинства растворителей и др. Традиционно для промышленного производства полиамидной мембраны используют коммерчески доступные экструзионные марки полиамидов, которые наряду с линейными макромолекулами имеют в своем составе долю нелинейных, присутствие которых оказывает негативное влияние как на стабильность формования при переработке, так и на его физико-механические свойства.

Целью работы является получение микрофильтрационных мембран из полиамида 6, имеющего преимущественно линейное строение.

В работе использовались два образца полиамида. В качестве линейного использовали разработанный в ИГХТУ (г. Иваново) полиамид **(1)**, обладающий преимущественно линейным строением и имеющий относительную вязкость 3,21 и среднечисловую молекулярную массу 25000. В качестве полиамида сравнения использовали ПА-6 310 (Гродно Азот, Беларусь) **(2)**, полученный по традиционной технологии методом гидролитической полимеризации (относительная вязкость 3,36, среднечисловая молекулярная масса 19000).

Мембраны получали из формовочного раствора фазоинверсным способом на установке формования мембран при постоянных условиях формования. Раствор готовили при заданном соотношении компонентов в реакторе с рубашкой при постоянной температуре и скорости вращения мешалки. Определяли вязкость формовочных растворов. Исследовались порометрические характеристики: производительность, диффузия и точка пузырька. Оценивалось количество дефектов.

Установлено что при использовании полимера **1** получается формовочный раствор с низкой вязкостью, по сравнению с полимером **2**, что позволяет получать микрофильтрационные мембраны с большей скоростью формования с низким количеством дефектов.

Таким образом, использование полиамида 6 с преимущественно линейным строением, для получения микрофильтрационных мембран, позволяет интенсифицировать процесс их производства и повысить качество выпускаемой продукции.

## НАКОПЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ И МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНА

**Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В.**

*Федеральное научное бюджетное учреждение Институт химической физики им.*

*Н.Н.Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4; [oleinik@chph.ras.ru](mailto:oleinik@chph.ras.ru)*

Измерены термодинамические характеристики неупругой деформации стеклообразного полиариленэфиркетона (ПАЭК) в режиме одноосного сжатия при комнатной температуре (на  $190^{\circ}$  ниже  $T_c$  ПАЭК). Методами деформационной калориметрии измерены работа  $W$  и теплота  $Q$  деформации. По первому закону термодинамики рассчитаны изменения внутренней энергии  $\Delta U$  образца в ходе деформации. Обнаружено, что  $\Delta U$  возрастает до  $\varepsilon \approx 18\%$  и выходит на стационарный предел при больших деформациях. Форма зависимости накопления энергии  $\Delta U = f(\varepsilon)$  указывает на двустадийный характер процесса. На первой стадии происходит рост потенциальной энергии образца. Причиной такого роста является термо- и механо-активированное зарождение в стекле деформационных дефектов повышенной энергии. Вторая стадия процесса связана с выходом концентрации таких дефектов на стационарный уровень, определяемый равенством скоростей их зарождения и гибели. Указанные дефекты имеют структуру так называемых сдвиговых трансформаций (СТ). Нами обнаружено, что СТ зарождаются в стекле ПАЭК при деформациях заметно меньших макроскопического предела текучести материала. Это указывает на то, что СТ имеют не пластическую, а запаздывающе-упругую (anelastic) природу. Процесс возникновения при деформации стационарного по энергии состояния стекла связан, по-видимому, с механизмом релаксации запасенной в индивидуальном СТ избыточной энергии. Скорость такой релаксации зависит от концентрации СТ в образце. В работе измерены также скорости термостимулированного возврата остаточной деформации  $\varepsilon_{ост}$ , накопленной при деформации ПАЭК. Показано, что  $\varepsilon_{ост}$  включает в себя две компоненты, запаздывающе-упругую и пластическую. Первая отжигается в стеклообразном состоянии образца, т.е. при  $T < T_c$ . Отжиг пластической компоненты  $\varepsilon_{ост}$  связан с размягчением образца в интервале  $T_c$ . При таком размягчении образец полностью теряет все накопленные в нем СТ. Обнаружено, что избыточная энергия  $\Delta U$  запасается образцом, в основном, в дефектах СТ типа. Конформационные изменения в цепях вносят лишь незначительный вклад в запасенную при деформации энергию. Рассмотрен механизм неупругой деформации стекол разной природы, полимерных и не полимерных.

## НАНОКОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРАФЕН В МАТРИЦЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОИАНИЛИНА С ПОЛИСУЛЬФОКИСЛОТАМИ

**Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Тамеев А.Р., Хазеева А.А.,\***

**Посудиевский О.Ю.,\* Иванов В.Ф., Ванников А.В.**

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

*119071 Москва, Ленинский проспект, 31, к.4*

*\*Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины*

*Киев, 03028, просп. Науки, 31*

*olgaomelchenk@yandex.ru*

Новые гибридные наноконпозиты на основе сопряженных полимеров и графена являются перспективными материалами для использования в качестве прозрачных электродов, инжекционных, светоизлучающих и фотовольтаических слоев в электролюминесцентных устройствах и фотопреобразователях солнечной энергии. В настоящей работе представлены результаты исследования получения наноконпозитов, содержащих графен в матрице интерполимерных комплексов полианилина (ПАНИ) с полисульфокислотами различного строения. Для создания наноконпозитов использовали механохимически полученный, слабо окисленный графен (C:O $\approx$ 8:1) [1] с планарным размером частиц 200-300 нм и толщиной 0.4-0.8 нм. Полученные наноконпозиты ПАНИ с графеном исследованы методами УФ-видимой-ближней ИК-, ЭПР-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, изучены их спектроэлектрохимические, электрические и электрохимические свойства. Показано, что изменение структуры полисульфокислоты позволяет целенаправленно варьировать спектральные, электрические и электрохимические свойства полученных наноконпозитных пленок. Установлено, что введение графена даже в небольших концентрациях (1.5 масс. % в пленке) приводит к значительному увеличению дырочной проводимости.

1. O. Yu. Posudievsky, O. A. Khazieieva, V. G. Koshechko, V. D. Pokhodenko, J. Mater. Chem., 22 (2012) 12465–12467.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-90435-Ukr\_a) и НАН Украины (23-03-12 У).

## **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ**

**Остаева Г.Ю., Паписова А.И., Петрова Л.Г., Александров В.А., Приходько В.М.,  
Паписов И.М.**

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)*

*125319 Москва, Ленинградский пр., 64*

*E-mail: [galinaostaeva@mail.ru](mailto:galinaostaeva@mail.ru)*

Подходы, развитые в результате теоретического и экспериментального исследования контролируемого макромолекулами псевдоматричного синтеза металлических наночастиц (золей полимер-металлических нанокомпозитов), использованы для восстановления ионов меди на поверхности стали в полимерных растворах. Формирование композиционных покрытий на образцах из стали марки 08Ю проводили при комнатной температуре в водных растворах сульфата меди и поли-N-винилпирролидона, полиэтиленгликоля, плуроника F 68 и поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата. Концентрацию ионов меди варьировали от 0,001 до 0,02 моль/л, концентрацию полимеров - от 0,01 до 0,02 осново-моль/л. С помощью электронной сканирующей микроскопии было показано, что в полимерных растворах на поверхности стали происходит образование наночастиц меди значительно меньшего размера, чем в отсутствие полимеров. Это позволило создавать на поверхности стали нанопористую структуру из частиц меди, которая при дальнейшей обработке может играть роль катализатора, например, при азотировании стали. Исследования микроструктуры азотированного покрытия (инвертирующая микроскопия) показало увеличение диффузионного слоя более, чем в два раза, что сопровождалось повышением его микротвердости.

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

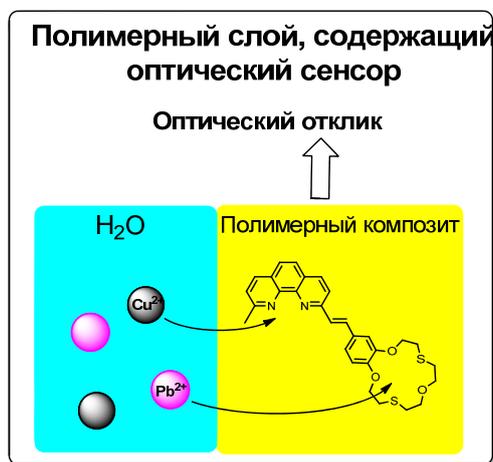
**Ощепкова М.В.<sup>1</sup>, Шепель Н.Э.<sup>2</sup>, Колосова О.Ю.<sup>2</sup>, Федорова О.А.<sup>2</sup>, Федоров Ю.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*

*E-mail: Margaritamur@gmail.com*

Как известно, одно из направлений в решении проблемы химического мониторинга окружающей среды связано с разработкой оптохемосенсоров с использованием композитных материалов в виде полимерных слоев, допированных соответствующими хеморецепторами. Как правило, оптические молекулярные сенсоры имеют два фрагмента – рецепторный фрагмент, ответственный за избирательное связывание аналита, и сигнальный фрагмент, оптические свойства которого меняются при взаимодействии рецепторного фрагмента с молекулой аналита. На основе различных комбинаций рецепторов и полимеров возможно создание соответствующих композитных однослойных или многослойных сенсорных элементов. Из отдельных сенсорных элементов могут быть сконструированы матрицы хемосенсоров – хемочипы.



В ходе работы были получены композиционные сенсорные материалы на основе поливинилхлорида, содержащие в своем составе рецепторную молекулу – краунсодержащий стироловый краситель на основе фенантролина. Были изучены следующие важные факторы, влияющие на структуру формирующейся полимерной пленки: условия пленкообразования, соотношение исходных компонентов, толщина полученных пленок. Также были установлены концентрационные интервалы эффективного связывания катионов металлов с полученными композиционными материалами оптическими методами.

## НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОЛОНЧАТЫХ ФОРМ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

**Панова И.Г., Спиридонов В.В., Зезин С.Б.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991 г. Москва, Ленинские горы, ГСП-1, igpan@mail.ru*

Создание наноконпозиционных материалов на основе биodeградируемых природных соединений является одной из важнейших задач современной науки и технологии. Ключевыми соединениями, использованными в работе для формирования наноразмерных структур, являются циклодекстрины (ЦД) - циклические олигосахариды, состоящие из 6 (альфа-ЦД), 7 (бета-ЦД) и 8 (гамма-ЦД). Молекулы ЦД имеют форму усеченного конуса, внутренняя часть ЦД представляет собой гидрофобную полость. Фундаментальным свойством ЦД является их способность к образованию комплексов включения с широким кругом низкомолекулярных соединений и с полимерными лигандами. В настоящей работе синтезированы нековалентные колончатые полимеры (НКП) на основе ЦД, представляющие собой полимерные ансамбли молекул, обладающие протяженными полыми каналами, ширина которых определяется диаметром полости исходных макроциклов. Повторяющимся звеном в НКП является молекула ЦД. Обнаружено, что полученные макроциклические ансамбли в твердой фазе характеризуется развитой пористой структурой, включающей два типа пор: макропоры (с размерами в несколько микрон) и цилиндрические нанопоры с унимодальным распределением по размерам. Продемонстрирована универсальность адсорбционных свойств колончатой модификации  $\beta$ -ЦД, а также возможность его использования в качестве структурно стабильных наноконтейнеров для хранения летучих соединений. Разработан метод включения НКП в полимерную матрицу поливинилового спирта, основанный на особенности самоорганизации циклодекстринов в водно-органических растворах. Колончатые формы циклодекстринов в данном случае выступают в роли порообразователей, и полимерные наноконпозиты с их участием обладают адсорбционными свойствами. Изучены физико-химические характеристики полученных материалов: состав, морфология, структурная организация, термостабильность. Исследованы рецепторные свойства наноконпозитов по отношению к летучим низкомолекулярным лигандам.

## ФЕНОЛЬНО-КАУЧУКОВЫЙ ПЕНОПЛАСТ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

**Парахин И.В.**

*ФГУП «ВИАМ» ГНЦ, 105005, Москва, улица Радио, дом 17, [samatadze@gmail.com](mailto:samatadze@gmail.com)*

Широкое применение в различных отраслях промышленности находят вспененные материалы на основе фенолоформальдегидных олигомеров, среди которых особое место занимают пеноматериалы, полученные на основе продуктов совмещения фенольных олигомеров с нитрильным эластомером. Благодаря сочетанию уникального комплекса свойств: низкой плотности, высоких значений теплостойкости, механической и ударной прочности, такие пеноматериалы успешно применяются в авиационной и космической технике для изготовления теплозащитных и вибро-ударопрочных конструкций. Введение каучука в композиции фенольно-каучукового пенопласта приводит к росту эластичности, однако, наряду с ним снижаются теплостойкость и напряжение при сжатии материала, а также увеличивается его горючесть. Чтобы увеличить теплостойкость и снизить горючесть каучуковых композиций используются антипирены различных типов, например фосфоросодержащие или галогеносодержащие антипирены. Введение антипиренов осуществляется двумя способами:

- введение добавки антипирена в массу композита (в этом случае антипирен выполняет фактически, роль наполнителя);
- введение добавки антипирена методом молекулярного наслаивания, который заключается в последовательном нанесении слоев антипирена на поверхность получаемого композита. Антипирен наносится либо как самостоятельное вещество, либо путем его синтеза из раствора на поверхность при химическом взаимодействии реакционноспособных компонентов.

Принципиальным различием в вышеприведенных способах является количество вводимого антипирена в композицию для достижения одинаковой величины жаростойкости. При введении антипирена в качестве наполнителя в материал, степень наполнения составляет до 50 об.%. При введении антипирена методом молекулярного наслаивания степень наполнения не превышает 5 об.%. Использование антипиренов в качестве наполнителя вызывает технологические трудности при получении материалов с большим содержанием эластомера - материал «комкуется», вследствие увеличения вязкости композиции, в связи с чем, становится невозможным получить его монолит. Исходя из всего вышесказанного, стало интересным и необходимым рассмотреть, каким образом и в каких количествах введение добавки антипирена будет влиять на свойства фенольно-каучукового пенопласта. Согласно современным представлениям среди антипиренов, применяемых для полимеров, одним из эффективных является фосфор и его соединения. Существует 2 группы фосфоросодержащих антипиренов – галогеносодержащие и не содержащие галогенов. Как показала практика, использование современных высокоэффективных галогеносодержащих антипиреновых добавок имеет значительные преимущества по показателям огнестойкости, по сравнению с добавками антипиренов, не содержащих в своей химической структуре галогены, однако такие антипирены вредны для здоровья человека и окружающей среды. В связи с этим, в данной работе, в качестве антипиреновой добавки был выбран раствор нитрилотриметилфосфоната алюминия (Фа), т.е. безгалогеновая добавка.

Результаты проведенных исследований показали, что использование метода пропитки антипиреном фенольно-каучукового пенопласта также эффективно, как и введение антипирена в качестве наполнителя при получении трудногорящего фенопласта. Кроме того, метод пропитки является наиболее предпочтительным в использовании, т.к. полученный материал, при минимальном содержании антипиренов, наряду с повышенной жаростойкостью сохраняет хорошие вязкоэластические свойства.

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ

**Пасерб М.А., Рахматуллина К.Ф., Бакирова И.Н.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, РТ, 420015,  
Казань, ул. Карла Маркса, 68, e-mail: [paserbm@mail.ru](mailto:paserbm@mail.ru)*

Ранее нами был получен ряд ароматических олигоэфирдиолов (ОЭ) на основе оксиэтилированного дифенилолпропана и насыщенных дикарбоновых кислот [1], которые могут быть использованы для формирования термо-, тепло- и огнестойких полиуретанов (ПУ). Олигомеры были апробированы в синтезе ПУ композиций лакокрасочного назначения. Созданы ПУ покрытия с оптимальными физико-механическими показателями. Данные термогравиметрического анализа показали, что ПУ отличаются высокой термостойкостью: интенсивное разложение пленок наблюдается при температуре 360 °С.

В настоящей работе рассмотрено поведение ПУ пленок на основе различных ОЭ в трансформаторном масле, нефти и воде. Установлено, что образцы после выдержки в течение 2,5 месяцев в трансформаторном масле набухали не более чем на 4%. Изменение массы образцов в нефти за аналогичный период времени не превысило 4,5 %. Количество поглощенного растворителя в обоих случаях увеличивалось с ростом молекулярной массы алифатического звена ОЭ. Все исследованные ПУ пленки показали хорошую гидролитическую стойкость. Количество поглощенной образцами воды после выдержки их в течение 2,5 месяцев составило 0,3÷2,6 %.

Таким образом, полученные ПУ покрытия на основе ароматических ОЭ наряду с высокой термостойкостью обладают устойчивостью к воздействию воды, нефти и трансформаторного масла.

1. Пасерб, М.А. Синтез сложных ароматических олигоэфирдиолов и термостойких полиуретановых лаков на их основе / М.А. Пасерб, И.Н. Бакирова // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 13. – С. 93-96.

# ВЛИЯНИЕ УДЛИНИТЕЛЕЙ ЦЕПИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПБТ, ЕГО СОПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕЙ С ПОЛИЭФИРНЫМИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ

**Шевченко В.В., Песецкий С.С.**

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь, ул. Кирова 32а, 246050; [otdel5mpri@tut.by](mailto:otdel5mpri@tut.by)*

В работе изучено влияние удлинителей цепи (УЦ) на молекулярную структуру, реологические и механические свойства полибутилентерефталата (ПБТ), полиэфирных термоэластопластов (ПТЭП) и смесей ПБТ/ПТЭП.

Объектами исследования являлись: ПБТ (ТУ РБ 700117487.171-2000,  $T_{пл} = 222^{\circ}\text{C}$ ,  $[\eta] = 0,85$  дл/г); ПТЭП (полибутилентерефталат-политетраметиленоксидный блок-сополимер,  $M_{ПТМО} = 1000$  и  $2000$ ); УЦ - модификатор АПЭК-ММ-1 (ТУ ВУ 400084698.151-2004), включающий стабилизаторы термической и термоокислительной деструкции полиалкилентерефталатов и компоненты, химически взаимодействующие с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами макромолекул полиэфиров за счет наличия в их составе изоцианатных групп.

Одним из способов замедления или предотвращения негативного влияния деструкции макромолекул при компаундировании и переработке на свойства полиалкилентерефталатов является применение специальных УЦ, способных взаимодействовать в расплаве, главным образом, с концевыми -ОН или -СООН- группами, препятствуя снижению молекулярного веса [1].

Установлено, что реакции, приводящие к удлинению цепи, активно протекают в расплаве как чистого ПБТ, так и его блок-сополимеров с ПТМО и смесей ПБТ/ПТЭП. Степень изменения показателей реологических свойств определяется как концентрацией УЦ, молекулярной массой ПТЭП в составе блок-сополимера и фазовой структурой смесей ПБТ/ПТЭП. Введение УЦ позволяет также получать смешанные материалы ПБТ/ПТЭП с улучшенными показателями механических свойств, в частности, повышенной до 5 раз ударной вязкостью на образцах с надрезом. По данным ДСК и релаксационной спектроскопии модифицированные исходные компоненты и их смеси обладают пониженной кристалличностью и улучшенной совместимостью компонентов. ПБТ и смеси ПБТ/ПТЭП, содержащие УЦ, обладают повышенной вязкостью и прочностью расплава и, вследствие этого, потенциально пригодны для переработки по экструзионным технологиям.

[1] Agabekov V., Golubovich V., Pesetskii S. Effect of Nanodisperse Carbon Fillers and Isocyanate Chain Extender on Structure and Properties of Poly(ethylene terephthalate) // J. of Nanomaterials. – 2012. –ID870307, 7 p. DOI:10.1155/2012.870307.

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НАПОЛНЕННОГО КОРОТКИМИ СТЕКЛОВОЛОКНАМИ

**Дубровский В.В., Коваль В.Н., Богданович С.П., Песецкий С.С.**

*ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси»,  
ул. Кирова, 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь, [otdel5mpri@tut.by](mailto:otdel5mpri@tut.by)*

Настоящий период характеризуется постоянным ростом объемов исследований, разработок и потребления полиалкилентерефталатов (ПАТ), армированных короткими (рублеными) стекловолокнами (СВ). Особую актуальность представляют исследования стеклоармированных композитов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ). Причинами этого являются большие объемы производства ПЭТ и вторичного сырья на его основе, а также потенциальная возможность получения композитов ПЭТ/СВ с уникальным комплексом потребительских свойств и сильная их зависимость от рецептурных и технологических факторов на стадиях компаундирования и переработки материалов.

В докладе представлены результаты исследований влияния добавок коротких СВ на молекулярную структуру, реологическое поведение расплавов, а также механические и релаксационные свойства композитов ПЭТ/СВ.

В экспериментах использовали гранулированный ПЭТ марки 8200 (производство ОАО «Могилевхимволокно», ТУ 6-06-С199-86,  $[\eta] = 0,703$  дл/г,  $T_{пл} = 255^\circ\text{C}$ ). В качестве армирующего наполнителя использовали СВ в виде ровинга, выпускаемое ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (ТУ РБ 300059047.051-2003, марка ЕС13-2400Н-54С).

Композиты ПЭТ/СВ получали компаундированием в расплаве полиэфира по экструзионной технологии (использовали двухшнековый экструдер с диаметром шнеков 35 мм и  $L/D = 40$ ). Концентрацию СВ варьировали в пределах от 9 до 46 мас. %. О структуре и свойствах материалов судили по изменению показателей механических и реологических свойств, молекулярной массы полимерной матрицы и релаксационных параметров. Также проводились измерения длины армирующих стеклянных волокон.

Установлено, что увеличение концентрации СВ с 9 до 46 мас. % приводит к двукратному уменьшению остаточной длины стекловолокон, снижению молекулярной массы ПЭТ (в  $\approx 2,8$  раза). Кроме того снижается межфазная адгезия, оцениваемая экспериментально по результатам механических испытаний материалов методом растяжения и по данным динамического механического анализа. Указанные изменения полиэфирной матрицы и наполнителя в целом вызывают снижение эффективности армирующего действия волокон при чрезмерно высоких концентрациях СВ.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Редина Л.В., Колоколкина Н.В., Петрова А.В., Штоппель Е.В.**

*Московский государственный университет дизайна и технологии,  
117997 Москва Садовническая ул. д.33 стр. 1, [annafata@rambler.ru](mailto:annafata@rambler.ru)*

К числу соединений, применение которых позволяет наиболее эффективно и направленно изменять антиадгезионные, трибологические и электрические свойства различных материалов, относятся фторсодержащие полимеры. Благодаря уникальным свойствам, они уже давно зарекомендовали себя в качестве полимерной основы для изделий, работающих в экстремальных условиях. Фторсодержащие полимеры, особенно полифторалкилакрилаты (ПФАА), находят также применение в текстильной химии, как препараты, резко снижающие поверхностную энергию волокон и уменьшающие их смачиваемость. Однако ПФАА – это дорогостоящие продукты, поэтому актуальной задачей является повышение эффективности их использования. Одним из путей решения этой задачи может быть получение нановолокнистых материалов. Поскольку известно, что главным отличием наноматериалов от микро- и макро материалов является большая активная поверхность и, соответственно, более высокая концентрация функционально активных групп на поверхности материала. В связи с этим представляет интерес исследование возможности получения нановолокнистых супергидрофобных материалов из ПФАА методом электроформования.

В данной работе для приготовления формовочных растворов были использованы сополимеры тригидроперфторамилакрилата и стирола, отличающиеся содержанием второго компонента. В качестве растворителя применяли диметилформамид. Электроформование проводили на лабораторной установке «Nanospider» NS LAB 200S. Данная установка предназначена для проведения процесса бескапиллярного электроформования из растворов полимеров и получения нановолокнистых нетканых материалов. По результатам исследования характера образовавшихся покрытий, проведенным на атомно-силовом микроскопе, был сделан вывод об образовании ультратонких и нановолокон с диаметром от 200 до 500 нм. С целью определения уровня гидрофобных свойств была изучена смачиваемость нановолокнистого материала, которую оценивали по краевому углу. Установлено, что гидрофобность полученных материалов выше в два раза, чем для пленки из того же полимера, сформованной на стеклянной подложке. Это связано, вероятно, с большей шероховатостью поверхности, состоящей из нановолокон.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ТЕТРАКИС(ГИДРОКСИ)ФЕНИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВ В РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА СТРУКТУРУ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

**Петрова И.М., Стрелкова Т.В., Макарова Н.Н.**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

*Москва, ул. Вавилова 28 \*e-mail: nmakar@ineos.ac.ru*

Ранее исследовано влияние архитектуры исходных мономеров на структуру и свойства предполимеров олигофенилсилсесквиоксанов, образующихся в реакции поликонденсации и анионной полимеризации. При изучении гидродинамических свойств лестничных полифенилсилсесквиоксанов установлено, что значения параметров в уравнении Марка-Куна-Хауинка изменяются в широком диапазоне в зависимости от структуры мономеров<sup>1,2</sup>.

С целью изучения влияния структуры стереоизомеров тетракис(гидрокси)-фенилциклотетрасилоксана на структуру и свойства образующихся циклолинейных и разветвленных полимеров, в реакции поликонденсации, в отсутствие катализаторов нуклеофильного типа синтезированы и выделены четыре стереоизомера тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксана: цис-тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксан (1), r-2,t-4,t-6,t-8-тетрагидрокси-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан (2), r-2,c-4,t-6,t-8-тетрагидрокси-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан (3), r-2,t-4,c-6,t-8-тетрагидрокси-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан (4). В таблице приведены характеристики соединений 1-4.

Физико-химические характеристики соединений 1-4

Таблица 1

Соединение №	1	2	3	4
Т.пл. °С	178-180	174-176	219-222	248-250
Хим. сдвиг (дм.д.)	-69.79	-70.05; -70.20; -70.35	-69.95	-70.51

Проведенное сравнительное исследование реакции термической поликонденсации в растворе для соединений 1 и 4 показало, что для соединения 1 за три часа достигается 100% конверсия, а для соединения 4 реакция практически не идет. В то же время в присутствии соединений слоевой архитектуры, например, монтмориллонита в реакции поликонденсации соединений 1 - 4 образуются олигомерные соединения с ММ = 2 000÷75 000. Структура олигомеров идентифицирована методами <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si ЯМР-спектроскопии, ГПХ, хроматомасс-спектрометрии. Методом РСА установлено, что в процессе реакции поликонденсации происходит интеркалирование фенилциклотетрасилоксана в соединения слоевой структурой, что подтверждается изменением межслоевого расстояния, например, для монтмориллонита d<sub>1</sub> увеличивается от 10 Å до 16 Å.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-00541).*

<sup>1</sup> Андрианов К.А., Твердохлебова И.И., Емельянов В.Н., Ларина Т.А., Рабкина А.Ю. *Высокомолек.соед.*, 1972, **A14**(12), 2246-2253.

<sup>2</sup> Андрианов К.А., Твердохлебова И.И., Павлова С.-С.А., Мамаева И.И., Рабкина А.Ю., Ларина Т.А. *Высокомолек.соед.*, 1977, **B19**(6), 406-408.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ НА МОДИФИКАЦИЮ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

**Пикуцкая Е.С., Бильдюкевич А.В.**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск,  
220072, Республика Беларусь, [pikutskaya\\_elena@mail.ru](mailto:pikutskaya_elena@mail.ru)*

Межфазная поликонденсация, при которой полимер образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз, используется для получения широкого круга как гетероцепных, так и карбоцепных полимеров. В мембранной технологии межфазная поликонденсация впервые предложена Кадотте для формирования тонких и ультратонких селективных слоев на пористых мембранах-подложках при получении обратноосмотических мембран с использованием полиаминов и хлорангидридов ди- или трикарбоновых кислот.

Известно, что присутствие неорганических солей в водной фазе понижает растворимость хлорангидридов в воде, а с другой стороны сдвигают распределение диамина в сторону органической фазы. В данной работе исследовано влияние добавок солей при формировании селективных слоев на капиллярных мембранах марки ПС-ПВ-100 производства Института физико-органической химии НАН Беларуси (ТУ РБ 100185198.091-2008). Для модификации капиллярных мембран использовали водный раствор триэтилентетрамина и изофталоилхлорида в гексане. Установлено, что, задерживающая способность модифицированных мембран возрастает в следующей последовательности:  $Al_2(SO_4)_3 > MgSO_4 > MgCl_2 > Na_2SO_4 > NaCl$ . Варьируя концентрацию солей в водной фазе возможно увеличить задерживающую способность мембран с 33-34% до 63-82%. (таблица).

Таблица. Влияние добавок хлорида натрия на свойства композитных мембран

Концентрация хлорида натрия в водной фазе, %	Производительность по воде*, л/(м <sup>2</sup> *ч)	Ж калибрانت л/(м <sup>2</sup> *ч)	Коэффициент задерживания, %
0			
1%	54	19	73
2%	65	21	74
0%	71	32	69
10%	67	17	82

\*Условия испытаний: рабочее давление 0,1 МПа, температура – 20 °С. Калибрانت -0,3% раствор поливинилпирролидона К-15, MN =10000 г/моль.

## ПЕНОПОЛИМЕТАКРИЛИМИДНЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ТРЕХСЛОЙНЫХ ПАНЕЛЕЙ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Платонов М.М., Бейдер Э.Я.**

*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
ГНЦ РФ, г. Москва, ул. Радио, 17, [plmm@bk.ru](mailto:plmm@bk.ru)*

В авиастроении для получения слабо- и средненагруженных конструкций (элементы механизации, створки, лючки, панели интерьера и др.) применяют полимерные трехслойные панели. Трехслойные панели – это конструкции, состоящие из двух стеклопластиковых обшивок и расположенного между ними заполнителя. В качестве заполнителя могут выступать как соты, так и жесткие пены. В сравнении с сотовым заполнителем жесткие пены имеют ряд преимуществ: меньшая трудоемкость в изготовлении, возможность формования деталей сложной конструкции, в том числе и двойной кривизны, невысокое влагопоглощение, соответствие требованиям по пожарной безопасности и дымообразованию. В настоящее время, за рубежом активно используется жесткая пена-заполнитель трехслойных панелей под торговой маркой «Rohacell» разработанная фирмой «Evonic».

Во ФГУП «ВИАМ» разработан аналог «Rohacell», пенопласт на основе полиметакрилимида (ПМИ). Данный материал рекомендуется для использования в трехслойных конструкциях, получаемых методом автоклавного формования и вакуум формования. Для получения деталей сложной конфигурации пенопласт можно переформовать при повышенной температуре.

Таблица: Свойства пенопласта на основе полиметакрилимида.

Характеристика	Пенопласт на основе полиметакрилимида
Толщина, [мм]	10-50
Плотность, [кг/м <sup>3</sup> ]	от 50 до 150
Прочность при сжатии, [МПа]	0,82 (при плотности 50 кг/м <sup>3</sup> ) 2,6 (при плотности 100 кг/м <sup>3</sup> )
Рекомендуемая температура использования, [°C]	от -60 до 130
Горючесть	самозатухающий
Диэлектрическая проницаемость	1,2 при частоте 10 <sup>10</sup> Гц 1,15 при частоте 10 <sup>6</sup> Гц
Тангенс диэлектрических потерь	5,5×10 <sup>-3</sup> при частоте 10 <sup>10</sup> Гц 3,0×10 <sup>-3</sup> при частоте 10 <sup>6</sup> Гц

Трехслойные панели могут быть получены в одну стадию в процессе соотверждения. Пенопласт на основе полиметакрилимида легко подвергается механической обработке (распиловка, фрезерование и пр.), при этом не крошится.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

**Плиско Т.В., Бильдюкевич А.В.**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск, 220072,  
Республика Беларусь, [sumire-san@tut.by](mailto:sumire-san@tut.by)*

При получении мембран и полимерных композиционных материалов с добавками углеродных нанотрубок основной проблемой является их диспергирование в растворах полимеров и полимерных матрицах. В данной работе диспергирование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в концентрированном растворе полисульфона (ПСФ) в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) проводили методом нековалентной модификации МУНТ поверхностно-активными полимерами, такими как поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль, которые используются в качестве порообразователей и гидрофилизаторов поверхности мембран. В данном методе модификации  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между неподеленными электронными парами звеньев полимера и сопряженной системой поверхности МУНТ приводит к обертыванию МУНТ гибкоцепными полимерами и образованию супрамолекулярного комплекса МУНТ с полимером, что способствует разрушению агрегатов МУНТ под действием ультразвука.

Проведено исследование размера частиц дисперсий МУНТ в ДМАА методом динамического светорассеяния в зависимости от природы и концентрации модифицирующего агента, а также времени диспергирования ультразвуком. Изучено влияние содержания МУНТ на оптические и вязкостные свойства концентрированных растворов ПСФ в ДМАА.

Методом инверсии фаз способом мокрого формования были получены капиллярные полисульфоновые мембраны с добавками МУНТ от 0,0025% до 0,01%. Установлено, что добавки МУНТ оказывают существенное влияние на морфологию мембран и их транспортные свойства. Выявлено, что введение МУНТ в формовочный раствор приводит к образованию более равномерной структуры матрицы мембраны, уменьшению пористости матрицы и увеличению толщины переходного слоя. При увеличении концентрации МУНТ с 0,0025% до 0,005% наблюдается существенное увеличение задерживающей способности мембран, при этом удельная производительность мембран по воде практически не изменяется. Дальнейшее увеличение содержания МУНТ до 0,01% приводит к возрастанию удельной производительности мембран по воде и уменьшению задерживающей способности.

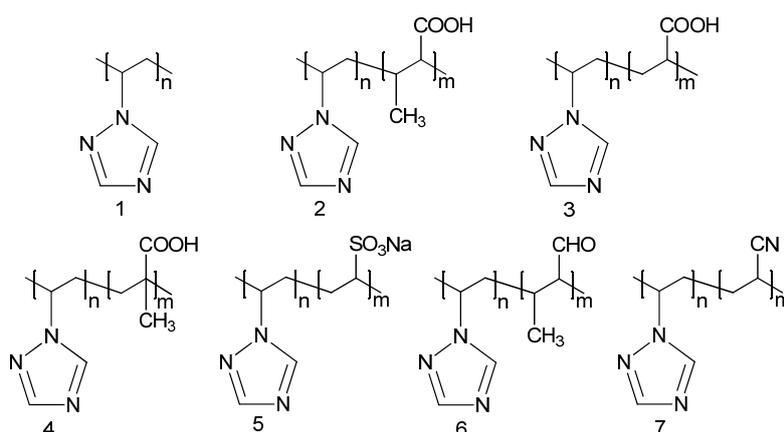
## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г.,  
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](mailto:pozdneyakov@irioch.irk.ru)*

Создание функциональных полимерных материалов с комплексом ценных свойств является перспективным и актуальным направлением химии высокомолекулярных соединений, что обусловлено возрастающей потребностью современного развития высоких технологий.

С целью использования в качестве основы полимерных материалов нами синтезированы и исследованы новые функциональные (со)полимеры 1-винил-1,2,4-триазола(1) с кротоновой(2), акриловой(3) и метакриловой(4) кислотами, натриевой солью винилсульфоновой кислоты(5), кротоновым альдегидом(6) и акрилонитрилом(7):



Полученные (со)полимеры интенсивно исследуются в качестве основы для получения полимерных нанокомпозитов с наночастицами различных металлов (Ag, Au, Cu, Pt, Pd, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), носителей биологически активных соединений, протонпроводящих мембран топливных элементов, эффективных сорбентов, каталитических систем и др.

Полимерные нанокомпозиты характеризуются узким равномерным распределением наночастиц металла в полимерной матрице. Они проявляют антимикробную активность в отношении грамотрицательных музейных и госпитальных штаммов; способны выступать в качестве эффективных катализаторов различных реакций; благодаря наличию разнородных функциональных групп могут взаимодействовать с лекарственными препаратами, расширяя области медицинского применения и т.д.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-31466 и №13-03-01046).*

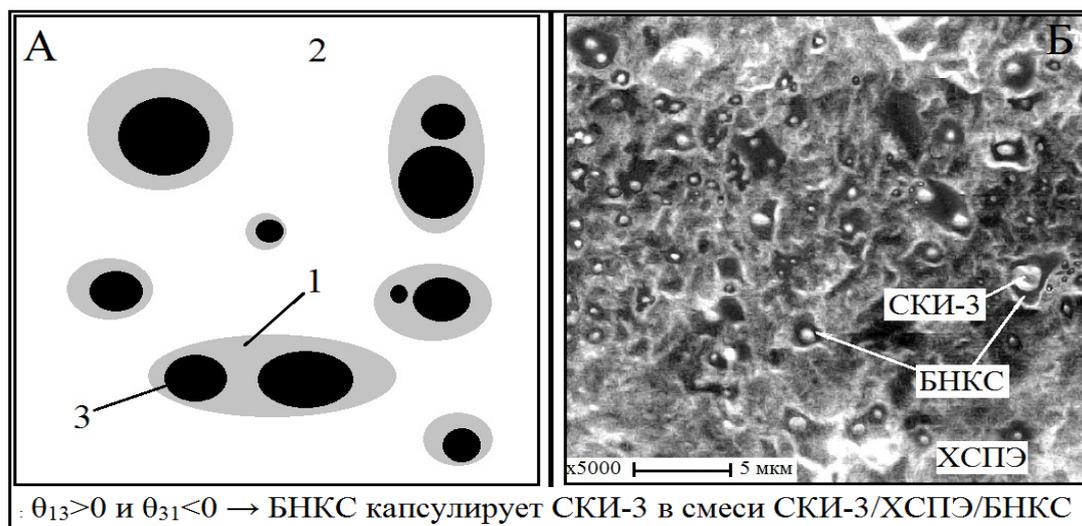
## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ МОРФОЛОГИИ В ТРОЙНЫХ СМЕСЯХ ЭЛАСТОМЕРОВ

**Полдушов М.А., Полянин А.В., Мирошников Ю.П.**

*Московский государственный университет тонких химических технологий (МИТХТ)  
им. М. В. Ломоносова, г. Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: [poldushov@mail.ru](mailto:poldushov@mail.ru)*

Известно, что на свойства смесей полимеров огромное влияние оказывает их морфология, поэтому без её прогнозирования процесс создания полимерных композиций представить просто невозможно. Самым распространённым методом, для прогнозирования морфологии тройных смесей полимеров является метод, предложенный Хоббсом. Однако для применения этого метода необходимо иметь данные по величине межфазного натяжения, которые для эластомеров практически отсутствуют. Используя метод, основанный на измерении контактного угла смачивания поверхности твердого тела различными жидкостями, нами были получены значения поверхностных натяжений для большого количества промышленно выпускаемых эластомеров. На основании полученных результатов, были рассчитаны межфазные натяжения между различными парами полимеров.

Используя уравнение Гаркинса-Хоббса, были найдены коэффициенты растекания  $\theta_{13}$  и  $\theta_{31}$ :  $\theta_{13} = \gamma_{32} - \gamma_{12} - \gamma_{31}$ ,  $\theta_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13}$ , где  $\gamma_{21}$ ,  $\gamma_{31}$ ,  $\gamma_{32}$  – межфазные натяжения между полимерами 2-1, 3-1 и 3-2 соответственно. В зависимости от величины коэффициентов растекания возможно формирование четырёх типов морфологий. Результаты прогноза (А) сравнивались с морфологиями смесей, полученными методом электронной микроскопии (Б) (см. рис.).



На основании проведённых исследований можно сделать вывод, о том, что данное уравнение применимо для оценки морфологии тройных смесей эластомеров.

## МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТОВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ФТОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**Полоник В.Д., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С.**

*УО «Белорусский государственный технологический университет»,*

*г. Минск, Республика Беларусь, [volf505@mail.ru](mailto:volf505@mail.ru)*

Для повышения работоспособности резиновых изделий наряду с совершенствованием конструкции и технологии изготовления большое значение имеет повышение качества резин, которое может быть достигнуто как применением новых типов эластомерных материалов, так и более рациональным путем – использованием различных материалов в качестве модификаторов.

Целью работы было установление влияния фторорганической добавки на свойства вулканизатов эластомерных композиций на основе каучука БНКС-18 с различными вулканизирующими системами. В качестве модифицирующей добавки использовался порошкообразный продукт лазерной абляции политетрафторэтилена, который вводился в дозировках от 0,1 до 0,5 мас.ч.

Исследования показали, что введение модифицирующей добавки способствует увеличению условной прочности при растяжении, тогда как показатель относительное удлинение при разрыве практически не изменяется. В то же время наблюдается увеличение стойкости вулканизатов к тепловому старению, как в ненагруженном, так и в нагруженном состоянии. Так, уровень накоплений относительных остаточных деформаций сжатия снижается на 20% по сравнению с образцами без добавки.

При определении износостойкости исследуемых вулканизатов было установлено, что применение порошкообразного продукта лазерной абляции политетрафторэтилена способствует повышению их сопротивления истиранию.

Выявлено, что использование модифицирующей добавки в рецептурах эластомерных композиций на основе БНКС-18 способствует снижению степени набухания и степени вымывания растворимых в углеводородной среде компонентов, что в свою очередь повышает работоспособность резинотехнических изделий в различных узлах и механизмах.

Таким образом, применение порошкообразного продукта лазерной абляции политетрафторэтилена в качестве модифицирующей добавки способствует повышению эксплуатационных свойств готовых резинотехнических изделий, что в свою очередь позволит увеличить их ресурс.

## СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ С ДИОКСИДОМ ТИТАНА И ОКСИДОМ ЦИНКА

**Полянская В.В.,\* Москвина М.А.,\*\* Волынский А.Л.,\*\* Бакеев Н.Ф.\*\***

*\*Московский Педагогический Государственный Университет*

*119882, Москва, Несвижский пер., 3*

*\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

*Химический факультет*

*119991, Москва, Ленинские горы*

*E-mail: vale\_88@mail.ru*

Разработан принципиально новый подход с использованием явления крейзинга – одного из вида пластической деформации полимеров к получению гибридных пленочных механически прочных полимерных композиций (ПП, ПЭВП) с диоксидом титана в фотокаталитически активной модификации (анатаз, средний размер кристаллитов 4-5 нм). Формирование наноконпозиций проводили методом последовательной обработки пористой полимерной матрицы путем введения прекурсора (тетраизопропоксид титана) с последующим его гидролитическим разложением *in situ* в нанопористой структуре полимера. Полимерные системы с кристаллической фазой диоксида титана были сформированы путем проведения гидротермальной обработки (100°С) композиций с аморфной фазой TiO<sub>2</sub>. Максимальное содержание диоксида титана в полимерных матрицах составляло ~ 40 мас.%. Исследованы морфология, структура и сорбционные свойства полимерных наноконпозиций с кристаллической фазой двуокиси титана. Показано, что полученные композиции обладают открыто-пористой структурой с достаточно равномерным распределением неорганического компонента в объеме ПЭВП и градиентным распределением TiO<sub>2</sub> в ПП матрице. Методом противоточной диффузии получены композиции ПЭВП-ZnO с различным содержанием неорганического компонента, который варьировали путем изменения концентрации реагентов и времени проведения диффузии. Формирование ZnO в полимерных композициях осуществляли из водных растворов с последующей гидротермальной обработкой (100°С). Максимальное содержание оксида цинка составляло 50 мас.%, средний размер кристаллита ZnO ~25 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00699) и НШ 324.2012.3

## СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

**Помогайло Д.А.,<sup>а,б</sup> Джардималиева Г.И.<sup>а</sup>, Помогайло С.И.,<sup>а</sup> Кыдралиева К.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Российская Федерация, 142432 Черноголовка  
Московской обл., просп.Акад.Семенова,

<sup>б</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) 125993, г.Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д. 4  
E-mail: [dimanpom@bk.ru](mailto:dimanpom@bk.ru)

Предложен новый подход для получения нанокompозитных сенсорных материалов, который заключается в *in situ* формировании полимерной матрицы и наночастиц сульфидов или оксидов металлов в ходе фронтальной полимеризации акриламидных комплексов Co(II), Cd(II), Zn(II) и Pb(II). Методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, КР спектроскопии охарактеризованы состав и структура синтезированных металлополимерных нанокompозитов. Данные РФА анализа подтверждают наличие кристаллической фазы CdS, ZnS и PbS в соответствующих нанокompозитах. Размытость дифракционных пиков и уширение линий указывает на формирование наночастиц. Размеры нанокристаллитов, рассчитанные по уравнению Дебая-Шеррера, составили 5-6 нм (CdS) и 4.5 нм (PbS), что согласуется с данными электронной микроскопии. Нанокompозиты рассматриваемого типа апробированы в качестве сенсоров сжиженных нефтяных газов при комнатной температуре. Анализ газочувствительных свойств полученных нанокompозитов свидетельствует о том, что для них характерны быстрый сенсорный отклик при комнатной температуре, хорошая чувствительность и стабильность действия, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы в качестве сенсорных элементов для детектирования различных газов в промышленности и мониторинга окружающей среды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-92693.

## МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА: ИНТЕНСИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

**Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г.**

*Институт синтетических полимерных материалов им.Н.С.Ениколопова РАН,*

*г.Москва, ул.Профсоюзная, 70 e-mail: [anapon@ispm.ru](mailto:anapon@ispm.ru), [shev@ispm.ru](mailto:shev@ispm.ru)*

Задачей данного исследования являлось определение факторов, с помощью которых можно было бы регулировать магнитные свойства высоконаполненных волокон такие как магнитная проницаемость и потери в области СВЧ. Их формование осуществляли по “мокрому” способу [1] при скоростях (1-9 м/мин) через фильеры с отверстиями диаметром 130 и 800 мкм и капилляры диаметром 0,8, 1,0 и 1,8 мм с отношением L/D соответственно 4,0, 4,0 и 15 (и заходным углом 90°) в водно-ацетоновую осадительную ванну (~5 % ац.) длиной 80 см при комнатной температуре. Небольшая фильерная вытяжка в пределах 0,2÷0,9 необходима для сохранения фильерной ориентации полимера и анизотропных частиц наполнителя и уменьшения дезориентирующего действия эффекта расширения струи на выходе из канала. Концентрация фторопласта-42В в растворе составляла 8÷14%, а содержание наполнителя в волокне варьировалось от 0 до 80% об. Узел формования дополнительно содержал устройство, позволяющее создавать в зоне формования постоянное магнитное поле напряженностью до  $H=0,4$  КЭ, направленное вдоль оси волокна. Устройство представляет собой соленоид с внутренним диаметром 0,9 см, внешним диаметром 5,5 см, длиной 9 см, числом витков  $n=1100$  и питалось стабилизированным постоянным током до 4 А. В качестве наполнителей применялись анизометричные частицы гексаферритов, для которых важной является ориентация осей (плоскостей) легкого намагничивания относительно плоскости волокна. Благодаря проведенным исследованиям выявлены принципиально важные закономерности о том, что с ростом содержания ферритмагнетика [2] повышается пористость волокон, что снижает эффективное снижение степени наполнения. При воздействии магнитного поля на такие волоконные композиты величина эффекта поля зависит от содержания  $Co_2Z$  в композите и магнитные потери возрастают до существенных величин на уровне выше 2,5. Также показано, что наибольшая степень ориентации достигается при формовании волокон с ферритом типа  $Co_2Z$ , имеющих форму чешуек, причем вектор намагниченности находится в их плоскости. В то же время для ферритов типа  $Ni_2W$ , имеющих столбчатую структуру, ориентация не проявляется. Изучено также влияние кратности термоориентационного вытягивания волокон и установлена сложная зависимость магнитных потерь от этой величины, поскольку одновременно повышается степень магнитной текстуры и растет пористость волокон и оптимальной для данного состава является кратность на уровне 2. Эффективным также оказалось вальцевание волокон благодаря текстурированию магнитного наполнителя.

Список литературы :

1. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. М. Химия, 1986, 200 с.
2. J.Smit, H.M.Wijn. Ferrites. Philips Technical Library, The Netherlands. 1959, pp.278-288.

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН С ТВЕРДЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ОТХОДОВ ОБМОЛОТА ПРОСА**

**Потехина Л.Н., Седелкин В.М., Машкова Д.А., Олейникова Е.В.**

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного  
технического университета имени Гагарина Ю.А.*

*413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17*

*larisa\_potehina@mail.ru*

Для кардинального решения проблемы глубокой переработки пищевого сырья наиболее перспективным направлением является разработка и внедрение мембранных технологий. В частности, для углубления переработки вторичного молочного сырья и извлечения из него всех полезных веществ, прежде всего, белково-углеводных компонентов, необходимы полупроницаемые мембраны с высокой селективностью и проницаемостью.

В докладе приводятся результаты разработок и исследований фильтрационных мембран из дицетатов целлюлозы (ДАЦ) с дешевыми наполнителями из термообработанных отходов обмолота проса. Получены и проанализированы структурно-порометрические характеристики ДАЦ (общий объем пор и их средний радиус, полная удельная поверхность, интегральные и дифференциальные кривые распределения объема и поверхности пор по их радиусам), наполнителей разных фракций, мембранных материалов. Установлены зависимости проницаемости мембран по воде и молочной сыворотке, а также их селективности по сывороточным белкам от концентрации ДАЦ и наполнителей в формовочных полимерных растворах, температуры и давления фильтрата.

Полученные эксплуатационные характеристики разработанных мембран сравнивались с характеристиками известных отечественных и зарубежных ацетатцеллюлозных аналогов.

Установлено, что селективность разработанных наполненных ДАЦ-мембран достигает 85%, и они могут быть рекомендованы для извлечения сывороточных белков из вторичного молочного сырья.

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ЖИДКОСТЬ - КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ЖИДКОСТЬ - ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР

**Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
г. Иваново, Россия, pkv@isc-ras.ru*

В рамках термодинамики Гиббса фазовое равновесие в бинарной системе возможно при одновременном выполнении двух условий: (молекулы сосуществующих фаз имеют термодинамическое сродство друг к другу; переходы молекул обоих типов из фазы в фазу физически возможны). Применительно к системам полимер – жидкость оба условия заведомо выполнимы лишь в случае, когда полимер находится в расплавленном или высокоэластическом состоянии. В случае стеклообразных полимеров достаточно одного дополнительного условия: температура в эксперименте выше  $T_g$  полимера.

Частично кристаллические полимеры с термодинамической точки зрения также являются жидкостями, хотя и весьма специфичными. В присутствии низкомолекулярной жидкости эта специфичность проявляется в том, что при нагревании такой бинарной системы в ней одновременно протекают два процесса: растворение жидкости в аморфных областях полимера и термомеханическое разрушение (плавление) кристаллических областей. В силу этого возможны три ситуации: (вся жидкость, имевшаяся в исходной системе, уже растворилась в полимере, а его кристаллические области еще существуют; полному поглощению жидкости соответствует полная аморфизация полимера; полимер уже полностью аморфизован, а фаза жидкости еще существует).

Поэтому методически эксперимент должен быть построен таким образом, чтобы давал возможность найти на температурно – концентрационном поле совокупности точек, отражающие превращение исходной двухфазной системы в однофазную и зависимость температуры плавления последних кристаллитов полимера от количества предварительно растворенной в нем жидкости (линию ликвидуса). Пересечение этих линий даст фигуративную точку, отвечающую составу системы, при котором реализуется вторая из указанных ситуаций.

Если температура  $T^*$ , отвечающая фигуративной точке, выше ВКТР аморфного аналога полимера в данной жидкости, истинно жидкостное фазовое равновесие в рассматриваемой системе будет отсутствовать. Если же  $T^* < \text{ВКТР}$ , бинодаль такого равновесия расположится левее фигуративной точки. В докладе приводятся диаграммы ряда систем частично – кристаллический полимер – жидкость.

## ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЗИДОМЕТИЛОКСЕТАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Лебедева Т.Н.<sup>1</sup>, Ильясова А.Н.<sup>1</sup>, Голованов Р.Ю.<sup>1</sup>, Антина Л.А.<sup>1</sup>,

Макаров И.И.<sup>2</sup>, Почивалов К.В.<sup>1</sup>, Мизеровский Л.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия [pkv@isc-ras.ru](mailto:pkv@isc-ras.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Федеральный центр двойных технологий «Союз», Дзержинский, Россия

Спецификой азидометиллоксетановых сополимеров является длительное повышение плотности (30 и более суток) при комнатной температуре до ее стационарного значения после перевода их путем охлаждения на воздухе из жидкого (расплавленного) в твердое агрегатное состояние. Для того чтобы выяснить причину этого явления, были выполнены кинетические эксперименты методом гидростатического взвешивания в иммерсионной жидкости образца сополимера на основе 3-метил-3-азидометиллоксетана (АММО) и 3,3-диазидометиллоксетана (БАМО) с соотношением блоков 1:1 в условиях ступенчато-изотермического нагревания (охлаждения) и получены методом ДСК зависимости теплоты плавления от времени хранения при комнатной температуре быстро и ступенчато закристаллизованного образцов. Некоторые результаты исследований приведены на рис. 1 и 2.

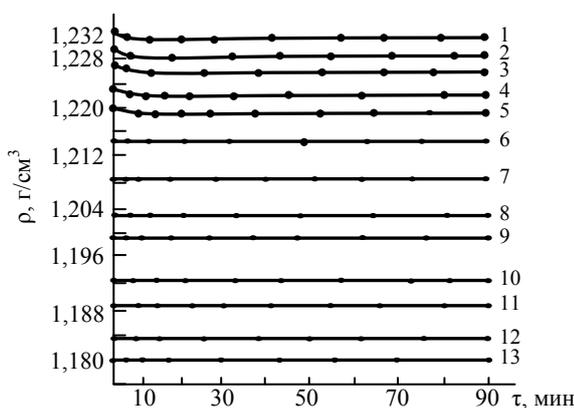


Рис. 1. Кинетические кривые изменения плотности образца в процессе ступенчатого изотермического нагревания при 25,1 (1); 30 (2); 34,9 (3); 39,9 (4); 44,9 (5); 50 (6); 58,1 (7); 65 (8); 70,1 (9); 79,9 (10); 84,5 (11); 89,8 (12); 94,4 (13) °С.

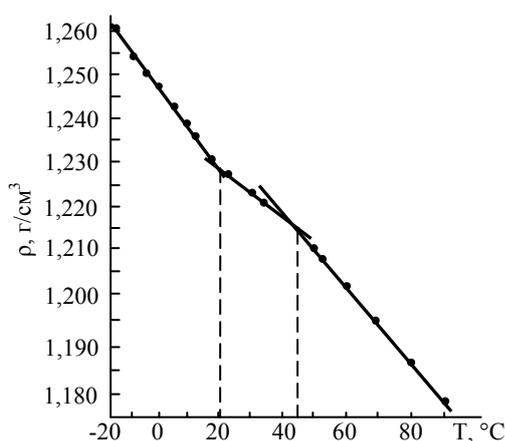


Рис. 2. Зависимость плотности образца от температуры, полученная в условиях его охлаждения.

Анализ этих данных позволяет заключить, что процесс достижения стационарной плотности молекулярной упаковки азидометиллоксетанового сополимера при переходе от расплава к твердому агрегатному состоянию лимитируется не только скоростью кристаллизации участков цепи, образованных из фрагментов БАМО, но и релаксацией внутренних напряжений в аморфных областях, образованных фрагментами АММО.

## ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

**Привалко Э.Г., Трачевский В.В.**

*Украина, г. Киев, Национальный авиационный университет, пр. Комарова, 1*

*e-mail: lelpriva@mail.ru*

Условия эксплуатации материалов для изготовления самолетов ведут к очень строгим требованиям, которые должны обеспечивать: структурную прочность с минимальным удельным весом, надежность и долговечность под влиянием переменных и постоянных мощностных нагрузок, чередование высоких и низких рабочих температур, климатических факторов. Различные полимеры, в том числе и низкомолекулярные, применяются как основа клеевых композиционных материалов, но лидирующая роль среди них принадлежит полихлоропрену. Применение полихлоропрена как основа клеевых композиционных материалов благодаря его уникальным свойствам, а именно высокой когезионной силе (для создания клеевых композиций применяли полихлоропрен с высокой степенью кристалличности), хорошей адгезией к различным поверхностям (металл, полимер, ткань, каучук, и т.п.), технологичностью, доступностью и т.п.

Однако, при создании клеевых композиционных материалов, предназначенной для использования изготовления самолетов, было показано, что эксплуатационные характеристики клеевых композиционных материалов на основе полихлоропрена не всегда полностью отвечают требованиям, а именно – высокой устойчивостью к свету и озону, стойкости к влаге, морозоустойчивости, старению.

Предложен метод химической модификации полихлоропренового клеевого композиционного материала путем плазмохимической прививки к макромолекуле полихлоропрена молекул метилметакрилата. Исследованы оптимальные технологические параметры плазмохимической модификации, которые обеспечивают подготовку клеевой композиции на основе полихлоропренметакрилата с данным набором технологических, эксплуатационных и адгезионных свойств.

Специфический характер действия низкотемпературной плазмы на различные материалы определил ее широкое применение для решения разных технологических заданий и в практике научных исследований. Эта специфика заключается в сочетании высокой химической активности с низкой газовой температурой, которая делает плазму привлекательным инструментом для действия на полимерные материалы.

Модификация макромолекул полихлоропрена прививкой молекул метилметакрилата проводилась обработкой в низкотемпературном газовом разряде в атмосфере паров метилметакрилата в псевдоожоженном слое гранул полихлоропрена.

Исследована возможность применения полихлоропренметакрилата как основы клеевых композиционных материалов. Преимущество по сравнению с первоначальным полихлоропренметакрилатом проявляется из-за возможности его использования без вулканизированной группы.

Экспериментальные данные показали, что получаемые клеевые композиции с учетом свойств реализуются благодаря изменению химической природы базового полимера – полихлоропрена (метилметакрилат прививается к макромолекуле полихлоропрена). Полученные клеевые композиции представляют собой материалы с уникальными свойствами, которые обеспечивают работу клееных конструкций в экстремальных условиях эксплуатации.

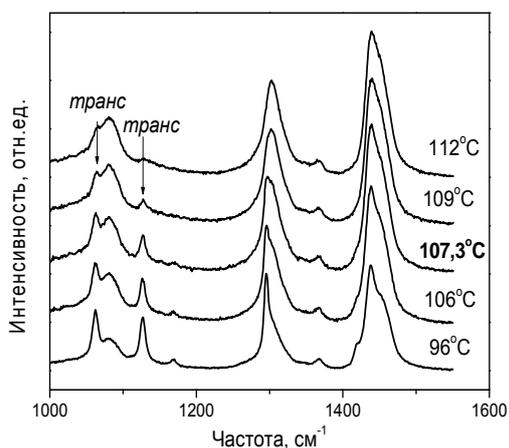
# ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН/ГЛИНА ПРИ НАГРЕВАНИИ. ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Сагитова Е.А.<sup>1</sup>, Прохоров К.А.<sup>1</sup>, Николаева Г.Ю.<sup>1</sup>, Пашинин П.П.<sup>1</sup>, Герасин В.А.<sup>2</sup>,  
Гусева М.А.<sup>2</sup>, Donfack P.<sup>3</sup>, Materny A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, [syrpro@gpi.ru](mailto:syrpro@gpi.ru)

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский пр. 29, 119991 Москва

<sup>3</sup>Jacobs University Bremen, Campus Ring 1, 28759 Bremen, Germany



**Рис.1.** Спектры КР ПЭ/ПП

Представлены результаты исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света структуры полиэтилена (ПЭ) различной плотности и нанокomпозитов ПЭ/глина в диапазоне температур 25–140 °С.

Показано, что изменения в фазовом составе и конформационном порядке молекул, возникающие в нанокomпозитах с ростом температуры, в первую очередь зависят от плотности ПЭ-матрицы, и аналогичны изменениям в исходном ПЭ.

Введение наполнителя качественно не меняет характер изменений в фазового составе и конформационном порядке молекул композитов при нагревании, однако влияет на количественные значения содержания орторомбической кристаллической фазы и содержания *gosh*- и *транс*- конформеров. В отличие от ПЭСП и ПЭВП, в расплаве ПЭ/ПП обнаружены цепи ПЭ, содержащие *транс*-последовательности. В качестве примера, на Рис. 1 для диапазона температур 96-107°С показаны спектры КР ПЭ/ПП с температурой плавления 107°С. Линии, соответствующие колебаниям *транс*-конформеров, отмечены стрелками. Как видно, из Рис. 1 *транс*-последовательности в ПЭ/ПП присутствуют даже при температурах, немного превышающих температуру плавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-02-00238-а).

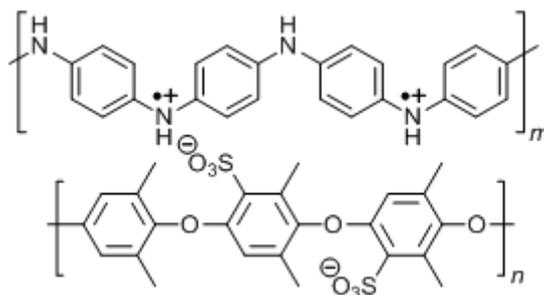
## МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА СО СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Кубарьков А.В., Пышкина О.А., Сергеев В.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; pyshkina@genebee.msu.su

Полианилин (ПАНИ) является важнейшим представителем класса проводящих полимеров благодаря простоте получения и высокой электропроводности. Матричный синтез полианилина в присутствии полианионов применяется для получения растворимых полиэлектролитных комплексов на основе ПАНИ. В настоящей работе в качестве матрицы для полимеризации анилина использован сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (СПФО), обладающий высокой протонной проводимостью. Использование протонопроводящей матрицы может привести к получению комплекса ПАНИ:СПФО со смешанной электронно-ионной проводимостью с возможностью применения в энергетических технологиях.

Показано, что в результате матричной полимеризации анилина в присутствии СПФО образуются интерполиэлектролитные комплексы ПАНИ:СПФО, в составе которых полианилин находится в форме протонированного эмеральдина.



Установлено, что присутствие матрицы СПФО в полимеризационной среде и её концентрация оказывают существенное влияние на индукционный период полимеризации анилина и выход ПАНИ. В зависимости от исходного соотношения мономера и матрицы в результате полимеризации возможно образование как стехиометричных, так и нестехиометричных (растворимых) комплексов ПАНИ:СПФО. Методом полива получены эластичные прочные мембраны ПАНИ:СПФО различного состава, характеризующиеся смешанной протонной ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  См/см) и электронной (до  $10^{-6}$  См/см) проводимостью.

Предложено использование плёнок ПАНИ:СПФО в качестве протонообменных мембран в водородных топливных элементах.

## ПОЛИКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**Багитова Ж.К., Рахметуллаева Р.К., Накан У., Мун Г.А., Шайхутдинов Е.М.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,*

*факультет химии и химической технологии*

*050038, пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан, [raichan-rach@mail.ru](mailto:raichan-rach@mail.ru)*

В работе методами турбидиметрии исследовано комплексообразование сополимеров N-изопропилакриламида (НИПААМ) и 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) с полиакриловой кислотой (ПАК) в водных растворах. Добавление растворов сополимеров НИПААМ-ГЭА к растворам ПАК сопровождается увеличением оптической плотности, что свидетельствует о формировании в этой системе ИПК, образованных системой водородных связей с участием карбоксильных групп ПАК с гидроксильными и карбонильными группами звеньев сополимера.

Для количественной оценки комплексообразующей способности сополимеров НИПААМ-ГЭА с ПАК нами определены критические рН комплексообразования ( $pH_{крит}$ ). Исследовано влияние молекулярной массы ПАК на взаимодействие в системе сополимеры НИПААМ-ГЭА – ПАК. Установлено, что для смесей растворов сополимеров НИПААМ-ГЭА и ПАК при достижении  $pH_{крит}$ , наблюдается резкое повышение оптической плотности, что свидетельствует о протекании комплексообразования между полимерами. Повышение молекулярной массы поликислоты приводит к сдвигу критической величины рН комплексообразования в область более высоких значений. Это объясняется тем, что с увеличением длины макромолекул, степень ионизации поликислоты уменьшается. Следовательно, увеличивается количество неионизированных карбоксильных групп, которые способны к комплексообразованию. Изучено влияние ионной силы на комплексообразование сополимеров НИПААМ-ГЭА с ПАК. С увеличением концентрации низкомолекулярной соли в системе значения  $pH_{крит}$  сдвигаются. Следует полагать, что существенный вклад в формирование интерполимерных комплексов в системе сополимеры НИПААМ-ГЭА – поликарбоновая кислота вносят фрагменты НИПААМ. Возможно, также специфическое связывание ПАК с низкомолекулярной солью, приводящее к повышению ионизации поликислоты, препятствующее формированию поликомплексов, стабилизированных водородными связями.

## НОВЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ КАТИОННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИАМИДА И N-(2-ВИНИЛОКСИЭТИЛ), N-(2-ЦИАНОЭТИЛ)АМИНА

<sup>1</sup>Рахметуллаева Р.К., <sup>1</sup>Багитова Ж.К., <sup>2</sup>Ю В.К., <sup>2</sup>Мухаметканова А.М.,

<sup>1</sup> Мун Г.А.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 71, пр. аль-Фараби, 050038, Алматы, Казахстан, e-mail: [mungrig@yandex.ru](mailto:mungrig@yandex.ru)

<sup>2</sup>Казахстанско-Британский технический университет, 59, ул. Толеби, Алматы, Казахстан

Термочувствительные сополимеры линейной и сетчатой структуры получены методом радикальной сополимеризации N-изопропилакриамида (НИПААМ) с новым мономером катионного типа N-(2-винилоксиэтил), N-(2-цианоэтил)амином. Последний был синтезирован путем взаимодействия винилового эфира моноэтаноламина с акрилонитрилом в соотношении 1,5:1 без растворителя. Выход целевого продукта моноприсоединения составлял около 90%. Исследована кинетика сополимеризации, получены константы сополимеризации, установлено, что N-(2-винилоксиэтил), N-(2-цианоэтил)амин проявляет низкую активность в сополимеризации.

Установлено, что для водных растворов полученных сополимеров повышением температуры при достижении ее определенного значения наблюдается фазовое расслоение, что указывает на наличие в системе нижней критической температуры растворения (НКТР). При этом с повышением кислотности среды значение НКТР повышается, что обусловлено эффектом протонирования и увеличением приобретением заряда макроцепи.

Для полимерных гидрогелей на основе полученных сополимеров также характерно термочувствительное поведение, а именно, с повышением температуры для полимерных сеток наблюдается фазовый переход, параметрами которого удается регулировать в широких пределах варьированием состава сополимеров, рН и ионной силы среды.

Исследовано взаимодействие сополимеров с полиакриловой кислотой, установлено образование полиэлектролитных комплексов, стабилизированных ионными связями.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЕЙ

**Рожкова Е.И.<sup>а)</sup>, Прокопчук Н.Р.<sup>б)</sup>, Горщарик Н.Д.<sup>б)</sup>, Ключев А.Ю.<sup>а)</sup>, Козлов Н.Г.<sup>а)</sup>**

*а) ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»,  
220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, E-mail: loc@ifoch.bas-net.by*

*б) УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а*

Машиностроительной отрасли Республики Беларусь и Российской Федерации требуется разработка новых способов обработки металлов. Метод точного литья по выплавляемым моделям получил значительное распространение в машино- и приборостроении. Метод позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а в ряде случаев получить литую деталь, дополнительная обработка которой перед сборкой не требуется. Сотрудниками лаборатории органического катализа ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси и кафедрой «Технология нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов» УО «Белорусский государственный технологический университет» на протяжении ряда лет проводятся исследования в области модифицирования канифоли и ее использования в модельных составах для точного литья по выплавляемым моделям. В технологии изготовления моделей исключительное значение приобретает проблема повышения технологических и эксплуатационных характеристик композиций, что требует новых подходов к подбору ингредиентов и созданию более эффективных модельных составов на их основе. В условиях Республики Беларусь перспективным направлением является использование в качестве ингредиентов вторичных продуктов канифоли или модифицированной канифоли. В качестве химических модификаторов используются: этаноламин, диэтанолламин и триэтанолламин.

Использование в рецептурах модельных составов для точного литья по выплавляемым моделям алканоламиновых солей канифоли взамен стандартно используемой канифоли позволяет повысить их теплоустойчивость, термостабильность и предел прочности при статическом изгибе. Увеличение молекулярной массы модификатора повышает физико-механические свойства модельных составов. Проводятся исследования по повышению их эксплуатационных свойств путем модифицирования составляющих компонентов и введением новых нефтехимических продуктов и полимерных добавок.

# ПОНИЖЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИИМИДОВ ПРИ НАБУХАНИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

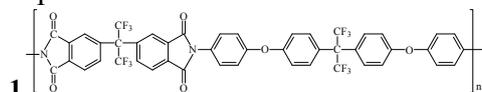
**Ронова И.А.<sup>1</sup>, Chisca S.<sup>2</sup>, Sava I.<sup>2</sup>, Bruma M.<sup>2</sup>, Николаев А.Ю.<sup>1</sup>, Синицина О.В.<sup>1</sup>,  
Рывкина Н.Г.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт элементоорганических соединений РАН, 11991 Москва, ул. Вавилова 28,*

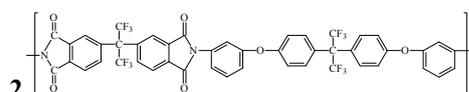
<sup>2</sup> *Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Grigore Ghica Voda 41A, Iasi-700487, Romania*

<sup>3</sup> *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 4,*

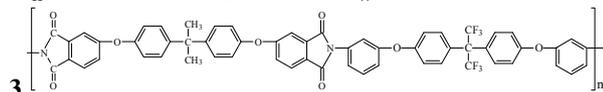
Стеклообразные аморфные полимерные материалы широко применяются в электронной промышленности в качестве межслойных диэлектриков и в пакетах мультинтегральных схем. Особенно перспективны органические полимеры с  $\epsilon = 2.0-3.0$  и нанопены органических полимеров с  $\epsilon = 1.1-3.0$ . Однако при этом по техническим условиям требуются высокие термические (температура стеклования  $\sim 200^\circ\text{C}$ , начала деструкции  $400-500^\circ\text{C}$ ) и механические характеристики. Таким условиям отвечают полигетероарилены, в частности полиимиды. Увеличение свободного объема в полимерной матрице приведет к понижению диэлектрической проницаемости. Для этого пленки полимеров необходимо подвергнуть набуханию в среде сверхкритического диоксида углерода (ск  $\text{CO}_2$ ) [1]. В качестве объектов исследования были выбраны следующие полиимиды следующего строения



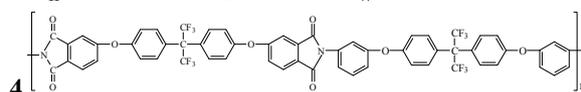
$$A_h = 29.11 \text{ \AA} \quad C_\infty = 0.909 \quad V_w = 721.703 \text{ \AA}^3$$



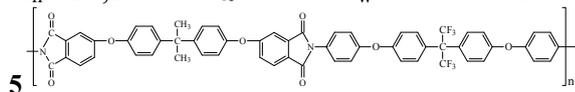
$$A_h = 20.87 \text{ \AA} \quad C_\infty = 0.655 \quad V_w = 721.703 \text{ \AA}^3$$



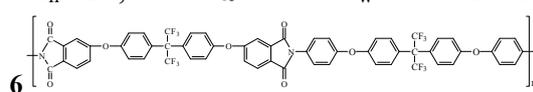
$$A_h = 20.28 \text{ \AA} \quad C_\infty = 0.484 \quad V_w = 854.488 \text{ \AA}^3$$



$$A_h = 21.71 \text{ \AA} \quad C_\infty = 0.495 \quad V_w = 877.824 \text{ \AA}^3$$



$$A_h = 27.17 \text{ \AA} \quad C_\infty = 0.596 \quad V_w = 854.488 \text{ \AA}^3$$



$$A_h = 21.75 \text{ \AA} \quad C_\infty = 0.655 \quad V_w = 877.824 \text{ \AA}^3$$

Для каждого полимера в этой серии диэлектрическая проницаемость полиимидных пленок измерялась в интервале частот от  $10^{-3}$  до  $10^6$  Hz. Она аппроксимировалась на нулевую частоту чтобы получить величину диэлектрической константы ( $\epsilon_0$ ). В определении этой константы использовался широкодиапазонный диэлектрический спектрометр (Alpha High Resolution Dielectric Analyzer), фирмы Novocontrol, Германия. Набухание полимерной пленки в ск  $\text{CO}_2$  проводилось при разных температурах и давлении. Полимеры по-разному реагировали на увеличение свободного объема. Одни резко его понижают при небольшом изменении свободного объема, другие напротив очень медленно. Набухание полимерных пленок напрямую связано с конформационной жесткостью полимера и массовой долей атомов фтора в мономерном звене. Наилучшее набухание происходит при характеристическом отношении в интервале от 0.4 до 0.8. Чем больше массовая доля атома фтора в мономерном звене, тем скорее снижается диэлектрическая проницаемость полимерной пленки.

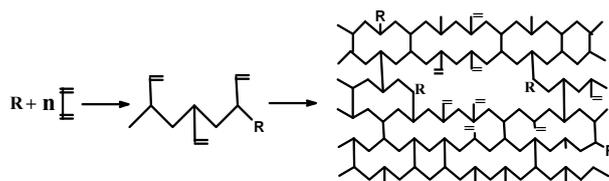
I.I.A. Ronova, M. Bruma, A.A. Kuznetsov, A.Yu. Nikolaev. Polym. Adv. Technol. 2013, 24(7), 615-622

# ТЕРМОДИНАМИКА ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТОВ: СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

**Рощупкин В.П., Березин М.П.**

*ИПХФ РАН, Черноголовка, vrosh@icp.ac.ru*

Трехмерная полимеризация диметакрилатов (ДМА)



представляет суперпозицию двух процессов: роста полиметакрилатных цепей и формирования сетчатой структуры полимера. В аддитивном приближении полное изменение свободной энергии при полимеризации ДМА можно представить в виде

$$\Delta G = \Delta H + U - T(\Delta S + \Delta S_c),$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – параметры линейной полимеризации ММА;  $U$  - энергия внутренних напряжений сетки, вызванных ограничением усадки;  $\Delta S_c$  – снижение конформационной энтропии вследствие сшивания полиметакрилатных цепей.

Из-за роста “структурных факторов”  $U$  и  $\Delta S_c$  с конверсией, равновесие между реакциями полимеризации и деполимеризации метакрильных групп ( $\Delta G=0$ ) может достигаться уже при температуре отверждения ДМА. Это приводит к иммобилизации в полимере остаточных (“подвешенных”) связей  $C=C$  и свободных радикалов  $R$ .

Предложена механохимическая модель процесса деформации полидиметакрилатов, учитывающая наличие в них внутренних напряжений и остаточных связей  $C=C$ .

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ НА СТРУКТУРУ АСФАЛЬТЕНОВ В БИТУМАХ

**Высоцкая М.А., Русина С.Ю.**

*Белгородский государственный технологический университет им В.Г. Шухова,*

*г. Белгород, Ул Костюкова 46, [Rusina.svetlan@yandex.ru](mailto:Rusina.svetlan@yandex.ru)*

Предпосылками для данных исследований явилось открытие ученых США и Мексики [1], установивших, что битум является носителем нанообъектов, и фуллерены сконцентрированы преимущественно во фракции асфальтенов. Однако наличие повышенного содержания асфальтенов приводит к образованию жесткой пространственной сетки из асфальтенов и нарастанию хрупких свойств битума. Одним из актуальных направлений исследований, позволяющим целенаправленно регулировать свойства органических вяжущих является введение наноразмерных объектов. Однако в работах не указывается, за счет чего происходят эти изменения.

Целью данного исследования явилось установление механизма влияния различных наноразмерных объектов на структуру битума. Для этого в битум вводились различные углеродные трубки. Подготовленные образцы вяжущего подвергались хроматографическому анализу. Полученные результаты представлены на рисунках 1-3.

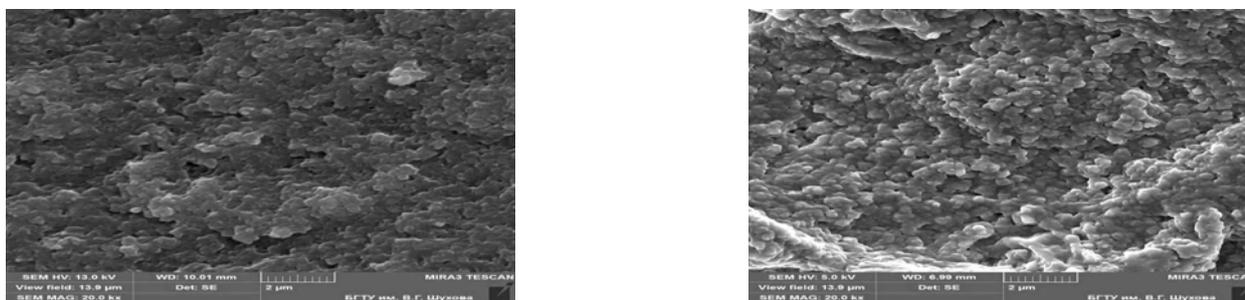


Рис. – Структура асфальтенов: 1 – битума, 2 – битума с нанообъектами

В процессе исследования было установлено, что при введении нанотрубок происходит увеличение содержания асфальтенов и изменение рисунка их структуры. На рисунке 2 наблюдается мелкозернистая структура асфальтенов, а наноразмерные объекты встраиваются в нее и являются своеобразными мостиками. Можно предположить, что за счет изменения структуры асфальтенов и их сшивки происходит изменение пластических и деформационных характеристик органических вяжущих. В работе установлено влияние типов и количества наноразмерных объектов на свойства битумов.

Библиографический список.

1. Camacho-Bragado, G.A. M. “Fullerenic structures derived from oil asphaltenes”. [Текст] / G.A. Camacho-Bragado, P. Santiago, M. Marin-Almazo.

## НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНОКСИДА И ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Au И Ag

**Саломатина Е.В., Смирнова Л.А., Дроздов М.Н., Гуленова М.В., Маркин А.В.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород ,  
пр. Гагарина, 23, корп.5, ox-eye\_daisy23@mail.ru*

Разработка новых наноструктурированных органо-неорганических сополимеров, состоящих из полититаноксида и органического полимера, является актуальной задачей современной науки и техники, благодаря сочетанию в таких композитах полезных свойств обоих компонентов. Такие материалы могут найти широкое применение в биомедицине и экологии, в качестве катализаторов, в солнечных батареях, фото/электрохромных материалах и сенсорах. Известно, что полититаноксид обладает выраженной способностью к одноэлектронным переходам  $Ti^{4+} + e \leftrightarrow Ti^{3+}$  при УФ-воздействии, эффективность которых оказалась выше, чем у  $TiO_2$ . А введение в состав композита наночастиц металлов может существенно повлиять на интенсивность этого перехода титана и другие свойства материала.

Целью работы явилось получение гибридных сополимеров на основе полититаноксида и гидроксипэтилметакрилата, в том числе модифицированных наночастицами Au и Ag, и исследование их структуры, оптических, теплофизических и фотокаталитических свойств. Оптически прозрачные материалы с различным соотношением компонентов были получены двухстадийным методом. Наночастицы Au и Ag могут быть сформированы в сополимерах с различной структурой *in situ* при УФ-восстановлении соответствующих допантов, вводимых в исходную смесь и сохраняющихся в процессе синтеза. Методами рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, рентгенофазового анализа и вторичной ионной масс-спектропии доказано наличие кластеров поли(титаноксид)-оксоэтиленметакрилата в органической матрице размером 4-6 нм, наночастиц Au и Ag размером 4-20 нм. Материалы проявляют фотохромные свойства. Интенсивность и скорость перехода  $Ti^{4+} + e \leftrightarrow Ti^{3+}$ , а также скорость восстановления допантов можно регулировать путем изменения состава сополимеров. Установлена высокая термическая стабильность сополимеров вплоть до 220 °С, наночастицы Au и Ag в составе нанокомпозитов повышают температуру разложения до 250 – 260 °С. Органо-неорганические композиты, содержащие наночастицы Au и Ag, проявляют каталитические свойства в процессах дехлорирования и окисления.

Работа выполнена при поддержке ФЦП (госконтракт № 14.132.21.1704).

## СОЗДАНИЕ ТЕКСТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОГО МНОГООБРАЗИЯ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА И БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ GLUCONACETOBACTER XYLINUS

**Северин А.В.<sup>1</sup>, Баклагина Ю.Г.<sup>2</sup>, Хрипунов А.К.<sup>2</sup>, Романов Д.П.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва.

e-mail: severin@radio.chem.msu.ru

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

<sup>3</sup> Институт химии силикатов им. И.В.Гребенищикова РАН, Санкт-Петербург

Создание органо-минеральных композиционных материалов медицинского назначения на основе природного биополимера – бактериальной целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus* (БЦ) и нанодисперсного гидроксиапатита (ГАП) является актуальной задачей, поскольку связано с необходимостью решения проблемы кальциевого дефицита, лечения у населения заболеваний костной ткани и восстановления нарушенных функций отдельных частей организма. В зависимости от условий применения подобные композиционные материалы должны сочетать в себе биосовместимость, биоактивность и механические характеристики (прочность, упругость и др.).

В данной работе многообразие форм создаваемого материала достигается за счет применения различных способов приготовления композита: 1) совместного агрегирования суспензий ГАП и БЦ; 2) синтеза ГАП в суспензии БЦ, 3) введения ГАП в питательную среду роста БЦ в процессе биосинтеза. Кроме того варьировали мольное соотношение ГАП/целлюлоза. Структуру и морфологию исходных компонентов и синтезированных композитов были исследованы рентгеновским методом (дифрактометры ДРОН-2 и ДРОН-3М (Cu K<sub>α</sub>-излучение)), а также с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Учитывая наличие текстуры у БЦ, рентгеновскую съемку композитных образцов осуществляли на просвет и на отражение. Определяли удельную поверхность и пористость образцов (БЭТ).

Результаты исследований показали, что в композитах, полученных по способу 1, обнаружено явление закономерной адсорбции наночастиц ГАП на фибриллярные ленты БЦ, при этом оси *c* кристаллов ГАП ориентированы параллельно плоскости (-110) целлюлозы. Изменяя соотношение ГАП/БЦ в способе 2 можно создавать текстуры с различной удельной поверхностью и порозностью. Кроме того, при реализации данного метода был обнаружен эффект морфологической модификации нанокристаллов ГАП. Показано, что оптимизируя условия синтеза (включая способ 3) и обработки композиции ГАП-БЦ можно создавать широкий спектр препаратов для лечения или замещения костных дефектов, трансдермальной терапии, восстановления кальциевого баланса в организме.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ И ОДНОСЛОЙНЫХ УПАКОВОЧНЫХ ПЛЕНОК

<sup>1</sup>Серова В.Н., <sup>2</sup>Тюфтин А.А., <sup>2</sup>Верижников М.Л.

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015,

Казань, ул. К. Маркса, 68, [vnserova@rambler.ru](mailto:vnserova@rambler.ru)

<sup>2</sup>ООО «Данафлекс-Нано», 420195, Казань, ул. Восстания, д. 142

В последние годы, как за рубежом, так и в России весьма активно развивается упаковочная индустрия, причем все более популярной становится полимерная пленочная, так называемая, гибкая упаковка. Наиболее существенную роль в современных упаковочных технологиях играют многослойные пленки, обладающие высокими барьерными свойствами. При этом требования к ним становятся все более жесткими: наряду с красочностью, прочностью, барьерной стойкостью и санитарными нормами к полимерным пленкам для упаковки пищевых продуктов также предъявляются требования свето-, термостойкости и т.д. В этой связи целью настоящей работы было сопоставление эксплуатационных свойств пленок из разных полимеров, наиболее широко используемых для упаковки пищевых продуктов.

Объектами исследования являлись многослойные (барьерные) пленки (МБП) на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полиамида и поливинилового спирта, полученные выдувной соэкструзией, а также простые однослойные пленки из ПЭВД, биоксиально-ориентированного полипропилена (БОПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) разной толщины ( $\delta$ ).

Кислородная проницаемость исследованных пленок, определенная согласно ASTM D 3985-05 на модульной системе MOCONOX-TRAN (модель 2/21), изменяется в ряду:

ПЭВД ( $\delta = 30$  мкм) > БОПП ( $\delta = 15$  мкм) > ПЭТФ ( $\delta = 12$  мкм) > МБП ( $\delta = 40$  мкм).

Установлено, что светостойкость пленок, оцениваемая по относительному изменению (снижению) коэффициента пропускания на длине волны  $\lambda = 350$  нм при облучении образцов источником УФ света (ртутной лампой ДРТ 240) в течение 30 часов, возрастает в последовательности: ПЭТФ < МБП < ПЭВД < БОПП. Термостабильность пленок, определенная по величине потери массы после 2-х часового нагревания на воздухе при температуре 150°C, возрастает в следующем ряду: БОПП < ПЭТФ < МБП < ПЭВД. Наиболее важным результатом является тот факт, что после фотостарения в течение > 30 часов кислородная проницаемость МБП практически не изменяется и составляет 4,82 см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·день.

## РАСТВОРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИМЕР-ЭПОКСИД И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ В УСЛОВИЯХ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ<sup>1</sup>

**Сидоренко Н.В., Гусев Д.О., Стяжина Т.А., Пирязев А.В., Новаков И.А.**

*Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград,*

*пр. Ленина, 28, nvsidorenko@vstu.ru*

Применение фотохимического инициирования как метода осуществления полимеризационных процессов *in situ* имеет ряд неоспоримых преимуществ, связанных, в первую очередь, со скоростью образования высокомолекулярных структур, широкими возможностями варьирования свойств конечных продуктов в зависимости от исходного компонентного состава и с относительной простотой аппаратного оформления. Наиболее широкое распространение при этом получили составы, отверждающиеся по радикальному механизму, которые могут быть получены с использованием штатных виниловых мономеров, ненасыщенных олигомеров и одного из типов промышленно выпускаемых инициаторов (эфир бензоина, ацилфосфиноксиды и т.д.). Вместе с тем, процесс фотополимеризации таких композиций ингибируется кислородом воздуха, а сами композиции содержат значительное количество летучих мономеров (стирол и (мет)акрилаты). В зарубежной практике широко используются составы на основе виниловых эфиров и оксиранов, компоненты которых промышленно в России не производятся; при этом в отечественных публикациях имеется информация по модификации наиболее распространенных эпоксидных смол, отверждаемых классическими методами, высокомолекулярными соединениями различной природы

В этой связи более целесообразным представляется использование катионной фотополимеризации, осуществление которой не затрудняется влиянием кислорода, а сама полимеризация имеет выраженную темновую фазу, в ходе которой увеличивается степень превращения реакционноспособных компонентов.

В работе исследованы вязкостные характеристики исходных растворов полимер-моно(ди)эпоксид, изучены особенности фотополимеризации композиций, а также показана возможность направленного варьирования эксплуатационных показателей конечных продуктов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-4559.2013.3

## ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА И НИТИ С ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

**Сидоров С.В.**

*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

*117997, г. Москва, Стремянный пер., 36, [sid\\_ov@mail.ru](mailto:sid_ov@mail.ru)*

Цилиндрически анизотропные материалы и структуры долгое время имели чисто теоретическое значение и были представлены в основном древесными структурами. Развитием производства высокопрочных высокомодульных полимерных волокон и нитей привело к необходимости описания их структуры и свойств на основе именно цилиндрической анизотропии в силу технологии их получения (Рис. б). Новый интерес к рассмотрению цилиндрически анизотропных структур в последнее время вызван исследованием нанотрубок (полых наностержней) и наносуов (сплошных наностержней) с размерами, превосходящими несколько нанометров, которые содержат сотни тысяч атомов. По своей структуре слоистые нанотрубки можно представлять себе как нанометрового сечения кристаллические стержни из образованных сворачиванием в цилиндры нанопластин (Рис. а). Для описания механического поведения таких цилиндрически скрученных пластинок в рамках механики сплошных сред также используют модель цилиндрически анизотропного стержня.

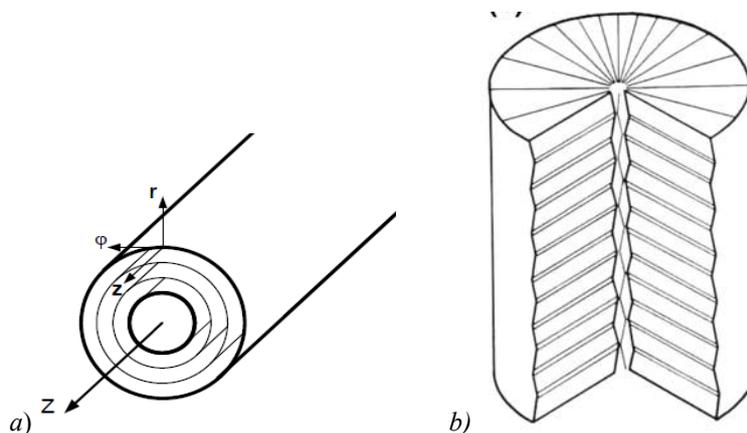


Рис. Цилиндрически анизотропные структуры

а) многослойная нанотрубка из графенов; б) волокно типа Kevlar

Для таких структур, в частности, упругие постоянные волокон, нитей и нанотрубок не совпадают с упругими постоянными цилиндрически анизотропного материала. Так осевой коэффициент Пуассона волокна, например, связан с КП материала довольно сложной формулой

$$v_f = v_{zr} + \frac{h(k-1)}{k} \left( \frac{E_z}{E_r} - v_{zr}^2 \right)$$

## ОСОБЕННОСТИ СМАЧИВАНИЯ АРАМИДНОГО ВОЛОКНА РУСАР-С ЭПОКСИДНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

**Соколов В.В., Гусев С.А., Лункина Г.В., Аксенова И.В.**

*ФГУП «ФЦДТ «Союз» г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42, skit988@mail.ru*

Первой технологической стадией изготовления волокнистых полимерных композиционных материалов (ПКМ) является смачивание жидким связующим (адгезивом) поверхности волокна (субстрата). Полное смачивание армирующего материала является необходимым условием формирования монолитной, бездефектной межфазной границы раздела «адгезив-субстрат». Поэтому одной из важнейших задач при разработке новых ПКМ является изучение характера смачивания армирующего материала связующим, который во многом определяется свободной поверхностной энергией субстрата. Одним из наиболее динамично развивающихся армирующих материалов (АМ) в России являются арамидные волокна, среди которых АМ Русар-С производства ООО НПП «Термотекс» на сегодняшний день имеет одни из самых высоких в мире прочностных характеристик.

Целью данной работы являлось определение свободной поверхностной энергии АМ Русар-С посредством двухжидкостного метода, а также установление характера смачивания его поверхности эпоксидным связующим ЭДТ-10.

Энергетические характеристики исследуемых армирующих материалов приведены в таблице, из которой видно, что для арамидных волокон основным фактором, определяющим их поверхностную энергию ( $\gamma$ ), является дисперсионная составляющая ( $\gamma^d$ ). При этом разницу в величинах  $\gamma$  для АМ Армос и Русар-С при идентичной химической структуре можно объяснить особенностями методов их получения и, как следствие, состоянием поверхности субстратов. Полярная составляющая ( $\gamma^p$ ) в случае АМ Кевлар, Армос, Русар-С, по-видимому, обусловлена наличием сильнополярных -NH-CO- групп в структуре волокнообразующих полимеров, в случае СВМ наличием -CO- групп.

Таблица - Поверхностная энергия и ее дисперсионная и полярная составляющие АМ: Кевлар; СВМ; Русар-С; Армос.

АМ	Кевлар	СВМ	Русар	Армос
$\gamma^p$	13,5	8,1	18,7	19,7
$\gamma^d$	23,2	29,6	28,9	31,2
$\gamma$	36,7	37,7	47,6	50,9

Изучение кинетики смачивания эпоксидным связующим поверхности арамидного волокна Русар-С показало, что при контакте данных компонентов происходит растекание адгезива, сопровождающиеся его диффузией в объем АМ. Таким образом, армирующий материал Русар-С характеризуется высоким значением поверхностной энергии и хорошей смачиваемостью по отношению к эпоксидному связующему, что является одним из факторов обеспечивающих высокую технологичность его переработки в ПКМ.

## РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕЗИНОВЫЕ ПОРОШКИ

**Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Прут Э.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина 4, [dsoloma@mail.ru](mailto:dsoloma@mail.ru)*

Острая потребность в непрерывной интенсификации производства резинотехнических изделий, а также крайняя необходимость значительного снижения уровня загрязнения окружающей среды отработавшими свой эксплуатационный срок резинотехническими изделиями диктует приоритетные направления работ в области полимерного материаловедения. Одно из таких чрезвычайно актуальных направлений является утилизация и вторичное использование отходов резиновых материалов.

Наиболее перспективным методом утилизации отходов резиновой промышленности является измельчение методом высокотемпературной сдвиговой деформации (ВТСД) с получением порошков различной дисперсности.

В настоящее время существует несколько основных направлений использования резиновых порошков (РП): пресс-порошковое формование; введение порошков в резиновые и полимерные смеси различного назначения в качестве наполнителя. Такое использование РП в качестве добавки или в качестве основного компонента позволяет экономить ценное полимерное сырье и снизить стоимость материалов без значительного ухудшения их эксплуатационных характеристик. Следовательно, диапазон использования РП может быть потенциально очень широк, начиная с второстепенных, неотчетливых и кончая важными изделиями.

Одним из таких перспективных направлений представляется разработка рецептур термопластичных эластомеров (ТПЭ) и термопластичных вулканизатов (ТПВ) в которых в качестве одного из компонентов для частичной замены эластомерной фазы могут быть использованы полностью или частично переработанные и возвращенные в технологический цикл резиновые отходы.

Особый интерес в данной работе представляют реологические свойства ТПЭ и ТПВ, которые характеризуют способность данных материалов к переработке.

Установлено, что при введении РП в термопластичные эластомеры вязкость смеси возрастает по сравнению с ТПЭ, не содержащими РП.

При этом вулканизация эластомерной фазы ТПЭ приводит к изменению реологического поведения данных смесей. Введение в ТПВ РП приводит к снижению вязкости материалов и данная зависимость носит экстремальный характер.

## ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА УКСУСНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

**Моргунов Г.К., Сонина А.Н., Волков В.А., Вихорева Г.А.**

*Московский государственный университет дизайна и технологии*

*г. Москва ул. Садовническая 33 к.1, [nastyasonina@mail.ru](mailto:nastyasonina@mail.ru)*

С целью разработки условий электроформования хитозанового нановолокнистого материала из растворов полимера в разбавленной уксусной кислоте (2 – 30%-ной) исследовано влияние введения в формовочные растворы ПАВ различных типов: ионогенного оксифоса и двух неионогенных – мицеллообразующего лапрола (триблок сополимер этиленоксида и пропиленоксида) и мицеллонеобразующего полиэтиленгликоля. Показано, что все указанные ПАВ приводят к снижению поверхностного натяжения растворов, но в разной степени. Кроме того, ПАВ влияют на электропроводность и вязкость растворов. Использование двухцепочечного ионогенного оксифоса позволяет достичь наибольшего снижения поверхностного натяжения, но при этом существенно повышается электропроводность растворов. Из-за низкой величины ККМ лапрола и заметного увеличения вязкости растворов хитозана при содержании данного ПАВ в количестве, превышающем ККМ, использование лапрола также не позволило вывести характеристики формовочных растворов на уровень, обеспечивающий стабильное струеобразование и электроформование. Введение в формовочный раствор хитозана полимера низкомолекулярного мицеллонеобразующего ПЭО не приводит к изменению электропроводности и существенно снижает вязкость, однако данный ПАВ обладает наименьшей поверхностной активностью.

Исследована возможность оптимизации характеристик хитозановых растворов путем изменения концентрации и ММ полимера, а также совместного введения в растворы лапрола и этанола, обладающего поверхностной активностью. Установлено, что несмотря на синергетическое снижение поверхностного натяжения растворов, очевидно, из-за отсутствия в них эластично деформируемой сетки зацеплений, происходит лишь электрораспыление.

Электроформование хитозансодержащих нановолокон удалось провести с добавлением в раствор другого волокнообразующего полимера – поливинилового спирта.

## НОВЫЕ СОПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА, 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА И [2- (АМИНОАЛКИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1]-ГЕПТ-3-ИЛ]АНИЛИНОВ

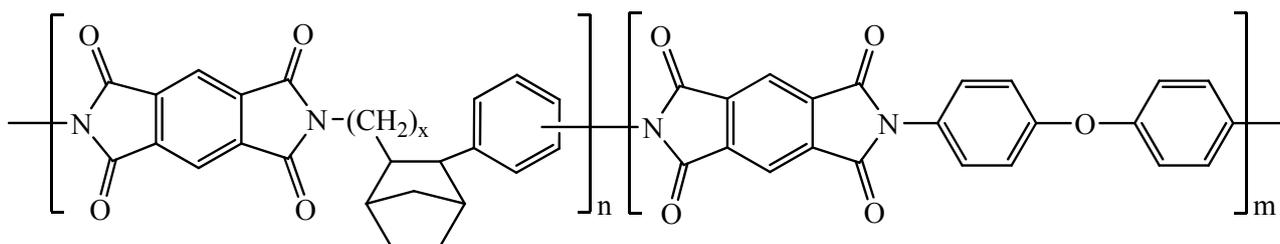
Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Сорокина Е.В.

*Волгоградский государственный технический университет, (ВолгГТУ), Волгоград,*

*phanchem@vstu.ru*

Полиимиды занимают видное место среди термостойких полимеров благодаря уникальному сочетанию термических, диэлектрических и физико-механических свойств. Однако их еще более широкое применение ограничено вследствие часто недостаточной гидролитической устойчивости, в частности, к действию щелочей и перегретого пара. Ранее на основе ряда адамантансодержащих и бициклических диаминов были синтезированы полиимиды с рядом улучшенных эксплуатационных характеристик. Однако такие полимеры, в основном, получены одностадийным методом, в то время как в промышленности более распространенным является двухстадийный метод получения полиимидов.

Нами была изучена возможность использования бициклических диаминов для химической модификации полиимидов, получаемых двухстадийным методом. Модификацию полиимидов проводили на стадии синтеза полиамидокислот, используя в качестве сомономера [2-(аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилины. Полученные сополиимиды имеют следующую структуру:



где  $n = 10 \div 30$  % (мол.),  $m = 90 \div 70$  % (мол.),  $x = 1 \div 3$ .

Установлено, что высокая молекулярная масса сополиимидов на основе [2-(аминоалкил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов достигается только при концентрации полиамидокислот на стадии синтеза 20-25 % (масс.).

Полученные сополиимиды обладают достаточно высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, а по своей гидролитической устойчивости существенно превосходят полностью ароматические аналоги.

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИЭФИРНОГО ОЛИГОМЕРА

**Староверова О.С., Индейкин Е.А.**

*Ярославский государственный технический университет, Россия*

*г. Ярославль, Московский пр-т, 88*

*staroverovaos@ystu.ru*

Олигомеры и полимеры, используемые в технологии полимерных композиционных материалов, содержащие в составе гидрофильные и гидрофобные группы или звенья, обладают поверхностной активностью. К таким олигомерам относятся эпоксиэфиры, являющиеся амфифильными соединениями. Это дает возможность их применения не только в качестве водоразбавляемых пленкообразователей, но и в качестве поверхностно-активных модификаторов свойств лакокрасочных материалов и их компонентов.

Целью работы явилось исследование поверхностно-активных свойств эпоксиэфиров и возможности их использования в качестве олигомерных модификаторов в составе лакокрасочных материалов. В работе показано влияние изменения степени нейтрализации эпоксиэфира на его гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) и реологические свойства водных растворов.

Установлена зависимость изменения кислотного числа олигомера на порог осаждения и ГЛБ олигомера. Показано, что растворы эпоксиэфира имеют дилатантный характер течения. Нами изучена адсорбция эпоксиэфирного олигомера с к.ч. = 88,4 мг КОН/г на поверхности желтого железоксидного пигмента, оксида хрома и голубого фталоцианинового пигмента. Изотермы адсорбции для всех пигментов свидетельствуют о её полимолекулярном характере. Для желтого железоксидного пигмента имеет место значительная хемосорбция, связанная с образованием на поверхности частиц пигмента нерастворимых поверхностных солей железа.

Эффективность водорастворимого эпоксиэфира как диспергатора оценивали по результатам дисперсионного анализа и изменению оптической эффективности пигментов в процессе диспергирования. Экспериментальные данные показали значительное смещение дифференциальных кривых в сторону более высокой дисперсности. Установлено, что введение в пигментный полуфабрикат водорастворимого эпоксиэфира способствует повышению эффективности процесса диспергирования.

## ГИБРИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОЦИАНАТА И ПОЛИСИЛИКАТА НАТРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОЕ УНТ

**Старовойтова И.А., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Халикова Р.А.**

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, ул. Зеленая, д.1,  
irina-starovoitova@yandex.ru*

В настоящее время разработке и исследованиям структуры и свойств органо-неорганических систем и материалов уделяется значительное внимание. В материаловедении основной целью таких исследований является получение композитов, обладающих уникальным сочетанием свойств полимерных и неорганических материалов. Гибридные органо-неорганические связующие на основе полиизоцианата и полисиликата натрия, а также композиционные материалы на их основе, обладают высокими физико-механическими характеристиками, водостойкостью, тепло- и термостойкостью [1]. Технологическим недостатком разработанных связующих, ограничивающим их использование в составах композиционных материалов, является достаточно длительное время отверждения при тепловой обработки – не менее 6-8 ч.

Главной целью создания наномодифицированных гибридных связующих является разработка композитов, сочетающих технологичность при изготовлении с высоким комплексом технических характеристик. С учётом сложности введения и однородного распределения наночастиц в полимерных матрицах в качестве модифицирующих добавок выбраны системы, в которых углеродные нанотрубки диспергированы в среде-носителе, совместимом с компонентами связующего: твердый концентрат углеродных нанотрубок (УНТ) в органической среде, содержащей мономер DGEBA и бисфенол А (торговая марка - Graphistrength С S1-25, 25% УНТ), и твердый концентрат УНТ в карбоксиметилцеллюлозе (торговая марка - Graphistrength С W2-45, 45% УНТ).

В работе изучены различные методы введения модификаторов. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследованы процессы структурообразования в гибридных связующих, модифицированных УНТ. Установлено оптимальное содержание УНТ в составе связующего, при котором сокращается время гелеобразования, время тепловой обработки уменьшается в 2-3 раза – до 2,5-3 ч, прочность при сжатии отверждённого композита увеличивается на 40-50% и достигает 130 МПа.

1. Старовойтова И.А. Гибридные связующие на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия для композиционных материалов строительного назначения // Автореферат канд. дисс. на соискание степени канд. техн. наук. – Казань, 2008. – 25 с.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И АДГЕЗИЯ В МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ. НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Нгуен Д.А., Старостина И.А., Стоянов О.В.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,*

*Казань, 420015, К.Маркса, 68, [ov\\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru)*

Определение свободной поверхностной энергии (СПЭ) и ее компонентов для твердых тел было и остается важным этапом при создании соединений полимер – металл с оптимальными адгезионными свойствами. Если для полимерных поверхностей эта задача в последнее время успешно решается посредством различных методов смачивания, то для металлических поверхностей ситуация осложняется тем фактом, что металлы и оксиды металлов принадлежат к высокоэнергетическим поверхностям, которые адсорбируют из атмосферы водяной пар и другие примеси, заметно понижающие измеряемое значение СПЭ.

Поскольку уравнение Юнга, лежащее в основе всех методов смачивания, выполняется также и в том случае, если вместо воздуха используется еще одна жидкость, несмешивающаяся с первой (тестовой), представляет существенный научный интерес разработка методов, позволяющих проводить измерения углов смачивания не на воздухе, а в другой среде, например, в нейтральном углеводороде. При этом форма капли будет определяться соотношением межмолекулярных взаимодействий между жидкостями и жидкостью и твердым телом.

В условиях избирательного смачивания нами была экспериментально определена термодинамическая работа адгезии для тестовых жидкостей на окисленных и неокисленных металлических субстратах. С использованием соотношений для межфазной энергии взаимодействия всех трех фаз составлена система уравнений для различных тестовых жидкостей, решение которой дает искомые величины компонентов и параметров СПЭ для «чистых» металлических поверхностей.

Установлена выраженная олеофильность исследуемых поверхностей.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

**Закревский В.А., Сударь Н.Т.**

*ФТИ им. А.Ф. Иоффе v.zakrevsky@mail.ioffe.ru, СПбГПУ sudar53@mail.ru СПб, Россия*

Полимерные диэлектрики пленки находят широкое применение в различных технических устройствах, где подвергаются воздействию сильных электрических полей. Электрическое разрушение полимеров не является критическим событием, происходящим при достижении определенной напряженности поля. Его можно рассматривать как процесс, состоящий из двух последовательных этапов. На первом (подготовительном) этапе происходит накопление повреждений (разрывов) макромолекул. Выдвинута и развивается гипотеза о разрыве макромолекул в электрическом поле, инициированном их полевой ионизацией. В образующихся макроионах, прочность межатомных связей значительно ниже, чем в нейтральной неповрежденной макромолекуле, что делает возможным разрыв их по термофлуктуационному механизму. С этой точки зрения напряженность поля, при которой начинается интенсивная ионизация макромолекул ( $\sim 10^9$  В/м), можно рассматривать как предельную (теоретическую) электрическую прочность полимеров. Длительность первого этапа определяет долговечность образца пленки в электрическом поле. На втором (завершающем) этапе полимерный диэлектрик теряет способность сопротивляться протеканию тока высокой плотности, наблюдается резкое его возрастание, т. е. происходит электрический пробой. Предложен физический механизм, объясняющий быстрое (за время  $\sim 10^{-7}$  с) возрастание тока при электрическом пробое. Накопление в локальной области полимера в результате полевой ионизации макромолекул положительных молекулярных ионов и электронов рассматривается как образование квазинейтральной плазмы, в которой возникает эффект дебаевского экранирования зарядов, приводящий к снижению потенциала ионизации молекул, что в свою очередь ускоряет образование несвязанных зарядов в полимере. Показано, что протекание этих взаимосвязанных процессов, скорости которых возрастают со временем, приводит на определенном этапе к взрывообразному изменению свойств полимера. Выявлен самоускоряющийся процесс, приводящий к возрастанию концентрации квазисвободных зарядов, время развития которого сопоставимо со временем развития пробоя.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-00448

### Литература

1. Zakrevskii V.A. and al. A. J. Appl. Phys. 2003. V.15. P. 2135-2139.
2. Закревский В.А., Сударь Н.Т. ФТТ. 2013. Т. 55, вып.7. С. 1298-1303.

## ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ГУМАТСОДЕРЖАЩИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Таубаева А.С.

*АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова» Алматы, Казахстан*

*Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан*

*e-mail: aliya\_00188@mail.ru*

Гуминовые вещества – это крупные полимерные соединения очень сложного состава и структуры, содержат ядро ароматических и гетероциклических соединений, насыщенные кислородсодержащими группами разной природы. Они проявляют свойства коллоидных веществ, обладают поверхностно-активными и электроповерхностными свойствами, относятся к самоорганизующимся анионным полифункциональным полиэлектролитам. В связи с этим могут участвовать в донорно-акцепторных, гидрофобных и сорбционных процессах [1]. В последнее время актуальной задачей является находить способы модификации гуминовых веществ, после которого усиливаются уже имеющиеся положительные свойства и появляются новые.

В представленной нами работе использован природный полиэлектролит - гумат натрия. Модификацию проводили с использованием этилендиамина. Нами было изучено сорбционная способность модифицированных гуминовых веществ к связыванию ионов различных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Установлено, что сорбционные свойства новых гуминовых композиционных материалов может быть повышена за счет увеличения рН и времени. В ходе проведенных работ выявлено, что при взаимодействии катионов металлов с модифицированными гуминовыми соединениями достигается высокая степень очистки воды от кобальта (до 98,89%) и кадмия (до 96,88%), тогда как катионы меди (до 88%) и никеля (до 79,81%) связываются слабее.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модификация гуминовых веществ повышает их сорбционную способность. Установлено, что полученный гуминовый композиционный материал можно использовать для очистки различных объектов от тяжелых металлов.

### Литература:

1. Юдина Н.В. Структурные особенности гуминовых кислот торффов, выделенных разными способами // Химия растительного сырья. – 2003. – № 1. – С. 93-96.

## ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СИСТЕМ ПОЛИМЕР/ТАЛЬК

Темнов Д.Э., Фомичева Е.Е.

*НИИ физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена  
191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, [tde@herzen.spb.ru](mailto:tde@herzen.spb.ru)*

В работе исследовались пленки полипропилена и полиэтилена с различным содержанием талька (0, 2, 4, 6, 8, 10 объемных %). Структура исходных полимерных пленок и пленок с добавлением талька исследовалась методом рентгеноструктурного анализа. Дифракционные спектры исходных полимерных пленок соответствовали изотактическому полипропилену моноклинной кристаллической системы [1] и полиэтилену орторомбической кристаллической системы [2].

При добавлении в объем полимера талька наблюдались следующие закономерности:

- степень кристалличности полимера возрастала немонотонно, максимум степени кристалличности наблюдался при 2 % содержании наполнителя;
- средний размер кристаллитов, как в полиэтилене, так и в полипропилене возрастает с увеличением процентного содержания наполнителя;
- межплоскостное расстояние в полипропилене возрастает с увеличением процентного содержания наполнителя, в полиэтилене подобной зависимости не наблюдается.

Электретные свойства композитных полимерных систем были изучены методами термостимулированной релаксации поверхностного потенциала и термостимулированной деполяризации. Время релаксации электретного состояния в композитных полимерных пленках достигает максимального значения при 2% содержании талька, дальнейшее увеличение процентного содержания наполнителя приводит к уменьшению времени релаксации электретного состояния.

Сравнение спектров термостимулированной деполяризации исходных и композитных пленок свидетельствует о существенном изменении характера этих спектров при внесении в объем полимера наполнителя. Величина токов деполяризации в системе полимер/тальк коррелирует с величиной поверхностного потенциала, измеренного методом изотермической релаксации потенциала. Наибольшей величины токи деполяризации достигают в образцах, обладающих наилучшей стабильностью электретного состояния.

1. Khare A., Mitra A., Radhakrishnan S., *J. Mater. Sci.*, **1996**, vol. 31, pp. 5691-5695.
2. Butler M., Donald A., Bras W., Mant G., *Macromolecules*, **1995**, vol. 28, pp. 6383-6393.

## МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПОДЛОЖКИ – НОВЫЙ ШАГ НА ПУТИ К УПРАВЛЕНИЮ СВОЙСТВАМИ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ

**Терехин В.В.\*, Зайцева А.В.\*\*, Дементьева О.В.\*, Рудой В.М.\***

*\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва,  
Ленинский проспект, 31, E-mail: dema\_ol@mail.ru,*

*\*\*ООО “Инлайф”, 109052 Москва, ул. Нижегородская, 104, корп. 3*

Конструирование упорядоченных 2D-ансамблей плазмонных наночастиц (НЧ) на подложках разной природы является актуальной проблемой, решение которой необходимо для ряда практических применений наноструктурированных систем [1, 2]. Одна из важных задач в этой области – разработка метода управления характеристическими размерами таких структур.

В работе предложен новый подход к конструированию высокоупорядоченных двумерных ансамблей наночастиц с варьируемыми геометрическими параметрами [3]. Он объединяет метод диблоксополимерной мицеллярной литографии и контролируемую деформацию полимерной подложки. Ключевой момент – использование в качестве подложки изотропно растянутой полимерной пластины, на поверхности которой формировали монослой гексагонально-упакованных мицелл дифильного диблоксополимера, содержащих прекурсор металла. Среднее расстояние между центрами мицелл составляло 140 нм. Последующий термический отжиг (или изотропное растяжение) образца приводил к усадке (удлинению) подложки, что позволяло изменять расстояние между центрами мицелл в диапазоне от 80 до 200 нм. При этом гексагональная упаковка мицелл в монослой сохранялась. На заключительном этапе получали ансамбли гексагонально-упорядоченных наночастиц золота, обрабатывая мицеллярные пленки плазмой воздуха. Продемонстрирована возможность укрупнения наночастиц золота в таких ансамблях по механизму затравочного роста. Систематическое исследование плазмонно-резонансных свойств полученных ансамблей показало, что при последовательном увеличении расстояния между 35-нм частицами золота от 80 до 200 нм имело место неожиданное немонотонное смещение максимума локализованного поверхностного плазмонного резонанса, вызванное, на наш взгляд, высокой степенью организации наночастиц на подложке.

1. Menard E. et al. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1117.
2. Campbell A.R. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 3942.
3. Терехин В.В. и др. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. № 4. С. 486.

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ, СОВМЕЩЕННЫХ С ТВЕРДЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ НЕФТИ

**Терешко А.Е., Индейкин Е.А., Голиков И.В.**

*Ярославский государственный технический университет, Ярославль,  
Московский пр., 88; e-mail: tereshkoe@ystu.ru*

Использование «гибридных» водно-дисперсионных материалов является одним из основных направлений регулирования эксплуатационных свойств покрытий на их основе. Повышение стойкости к воде покрытий на основе водно-дисперсионных материалов возможно совмещением их с водными дисперсиями нефтяных углеводородов. Покрытия, содержащие нефтеуглеводороды, имеют низкие значения влагопоглощения и проницаемости для паров воды.

Чтобы оценить влияние нефтеуглеводородов на изменение гидрофобности лакокрасочных покрытий, необходимо количественно оценить их свободную поверхностную энергию. Целью работы является исследование свободной поверхностной энергии покрытий, сформированных из совмещенных дисперсий полимеров различной химической природы и водных дисперсий нефтяных углеводородов (парафина и церезина). Покрытия в одном случае формировались при обычных условиях, а в другом – покрытия после отверждения при комнатной температуре подвергались термообработке при температуре, превышающей температуру плавления углеводородов (70 °С).

Установлено, что поверхностная энергия покрытий уменьшается даже при небольшом содержании углеводорода в покрытиях (до 10%). Причем происходит резкое падение полярной составляющей свободной энергии. Но при достаточно больших количествах парафина в покрытиях (>50%) полярная составляющая, а затем и суммарная поверхностная энергия покрытий начинает незначительно возрастать. Термообработка позволяет снизить поверхностную энергию на 3 – 5 мДж/м<sup>2</sup>. В результате термообработки на поверхности полимерного покрытия формируется микроструктура, состоящая из кристаллов парафина, и это вызывает порядковый гистерезис смачивания. С увеличением содержания церезина в покрытиях более 40 % наблюдается резкое возрастание значения поверхностной энергии. Это связано с тем, что для стабилизации его дисперсии использован анионоактивный ПАВ – олеат моноэтаноламина. Это определяет рост поверхностной энергии за счет полярной составляющей. Неионогенный стабилизатор – ПВС, вводимый с парафиновой дисперсией, дисперсионную составляющую увеличивает незначительно.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЛАТЕКСНОГО КОАГУЛЮМА

**Тихомиров С.Г. \*, Скачков А.М. \*\*, Карманова О.В. \*\***

*\* ООО «Совтех» Воронеж, \*\*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», sovteh@list.ru*

В процессе полимеризации и дегазации латексов происходит отложение полимерного коагулюма на внутренних поверхностях корпуса оборудования, объем которых достигает 100 т в год. Из известных способов переработки подобных отходов наибольший интерес представляют методы, позволяющие использовать их в качестве полимерной основы каучук-содержащих композиционных материалов и резиновых смесей. Однако высокое содержание летучих компонентов латексного коагулюма (до 20 %) не позволяет использовать его в составе полимерных изделий. Кроме того, содержание заструктурированных включений в коагулюме также ограничивает его использование в составе эластомерных композиций. В этой связи актуальным направлением является поиск путей снижения содержания летучих компонентов в коагулюме и улучшения его совместимости с полимерной матрицей.

Изучены структурные изменения латексного коагулюма в ходе термо-, механообработки и осуществлен подбор технологических параметров обработки латексного коагулюма – варьировали температуру, продолжительность и порядок введения коагулюма в смеситель.

С целью улучшения совместимости коагулюма с полимерной матрицей, в качестве которой использовали бутадиен-стирольный каучук СКС-30АКР, продукт подвергли пластификации в среде ароматического или минерального масел, низкомолекулярного полибутадиена и их комбинаций, варьируя тип и содержание пластифицирующей системы, порядок введения и продолжительность процесса.

Проведены исследования технологических свойств пластифицированных образцов коагулюма по способности образовывать полимерную пленку в ходе вальцевания. Анализ данных показал, что после термообработки и последующей вылежки образцов улучшается однородность композиций и вальцуемость. Применение в качестве пластификаторов минерального масла или его комбинации с ПН-6 обеспечивает лучшие технологические свойства. На основе пластифицированных опытных образцов были изготовлены резиновые смеси по стандартному рецепту каучука СКС-30АРКМ-15. В полимерной основе заменяли каучук на опытные образцы (25-30 %). Испытания полимерных композиций в рецептуре неответственных резинотехнических изделий показали возможность замены товарного каучука на полимерные композиции, содержащие обработанный латексный коагулюм, по физико-механическим показателям опытные образцы соответствовали нормам контроля.

## СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ БЕЗАВТОКЛАВНОГО ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Гребенева Т.А., Ткачук А.И.,  
Чурсова Л.В., Бабин А.Н.**

*ФГУП ВИАМ, Москва, ул. Радио 17, [atkachuk@mail.ru](mailto:atkachuk@mail.ru)*

Длительное время в технологии изготовления конструкционных полимерных композиционных материалов доминировала препрегово-автоклавная технология, которая обеспечивала высокий уровень физико-механических свойств и низкую пористость получаемых пластиков, но характеризующаяся повышенной энергоемкостью и стоимостью ввиду использования дорогостоящего автоклава, оснастки и технологических материалов.

Начиная с 2009 г. специалистами ФГУП ВИАМ проводятся работы по усовершенствованию энергосберегающих безавтоклавных технологий изготовления пластиков и разработке новых связующих, применяемых для данных технологий.

Так, в 2010 г. были разработаны расплавные эпоксидные связующие марок ВСЭ-1212 и ВСЭ-22, обеспечивающие качественную пропитку наполнителя и уплотнение пакета при формовании с использованием вакуума (препрегово-вакуумное формование). Разработанные технологии изготовления пластиков с использованием семипрепегов на основе связующих ВСЭ-1212 и ВСЭ-22 методом вакуумного формования, позволяют создавать высокопрочные полимерные композиционные материалы (ПКМ) с рабочими температурами 150 и 120 °С соответственно и пористостью меньше 3%.

В 2010-2012 гг. были разработаны расплавные двухкомпонентные связующие марок ВСИ-23 (рабочая температура 220 °С), ВСЭ-28 (рабочая температура 65 °С, предназначено для ПКМ, применяемых в строительной индустрии), ВСЭ-33 (с рабочей температурой 120 °С), пригодные для переработки методом вакуумной инфузии.

Для безавтоклавной технологии RFI было разработано пленочное эпоксидное связующее марки ВСЭ-20, позволяющее изготавливать ПКМ с рабочей температурой до 120 °С. Уникальные реологические характеристики связующего позволяют производить его выкладку на пакет наполнителя (преформу) при комнатной температуре, а при температуре формования связующее переходит в текучее состояние, что позволяет произвести полную пропитку преформы, создавая монолитный ПКМ с пониженной пористостью. Преформа может представлять собой несколько слоёв армирующего наполнителя, уложенного под требуемыми углами или многослойную мультиаксиальную ткань, изготовленную предприятием-производителем армирующих наполнителей.

## ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ С ВКЛЮЧЕННЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ CdS

**Токарев С.В., Шевчук О.М., Букартик Н.М., Ильчук Г.А., Монцибович Р.О.,  
Токарев В.С.**

*Национальный университет “Львовская политехника”,  
ул. С. Бандеры, 12, г. Львов, 79013, Украина, E-mail: oshevch@polynet.lviv.ua*

В последнее десятилетие повышенное внимание уделяется нанообъектам разной природы (нанослоям, наностержням, квантовым точкам) из-за их уникальных свойств, отличающихся от свойств макроматериалов. Данная работа посвящена разработке нового подхода к получению нанокластеров (НК) CdS, включенных в полимерный слой на основе реакционноспособных полипероксидов (РП), привитый к твердой поверхности путем комбинирования стадий адсорбции, образования сшитой сетки и золь-гель процесса.

В качестве полимерной матрицы использовалась композиция на основе сополимеров бутилметакрилата, 5-третбутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ина, маленового ангидрида (МА), модифицированных диэтиламиноэтанолам, с разным соотношением мономерных звеньев и полиэтиленгликоля ПЭГ-200, в которую предварительно вводилась соль ацетат кадмия  $Cd(Ac)_2$ . НК CdS формировались в этой композиции, привитой к стеклянной подложке, после ее термоотверждения путем обработки газообразным  $H_2S$

УФ-спектры и данные энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии полученных гибридных пленок подтверждают формирование НК CdS размером 3-6 нм. Результаты УФ-спектроскопии свидетельствуют о бимодальном распределении наночастиц CdS по размеру: I мода соответствует кластерам 3,5-4,0 нм и II – 2,5-3,0 нм. Это может объясняться наличием двух зон формирования НК: 1) в узлах сетки, образованной связями ПЭГ-РП; 2) зон, образованных сегрегированными молекулами ПЭГ, которые связаны с макромолекулами РП одним концом, либо не вступили в реакцию с ними.

Показано, что размер НК и соотношение мод зависит от содержания соли Cd в исходной композиции и соотношения [ПЭГ-200]:[МА]. Так, с увеличением концентрации ПЭГ-200 размер НК как первой, так и второй моды уменьшаются, а соотношение мод сдвигается в пользу НК большего размера. С другой стороны, увеличение концентрации  $Cd(Ac)_2$  приводит к существенному росту содержания первой моды, причем размеры НК обеих мод несколько уменьшаются.

Реализация данного метода позволяет контролировать структуру полимерного слоя и, таким образом, влиять на размер и распределение по размеру сформированных в нем НК.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АДсорбЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА КРЕЙЗИНГ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

**Борисова Н.С.<sup>1</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>2</sup>, Ефимов А.В.<sup>2</sup>, Никонорова Н.И.<sup>2</sup>, Волынский А.Л.<sup>2</sup>,  
Бакеев Н.Ф.<sup>2</sup>, Никитин Л.Н.<sup>3</sup>, Хохлов А.Р.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Московский педагогический государственный университет, 119991, Москва, ул. Малая  
Пироговская, д.1, стр.1, [remidos.83@mail.ru](mailto:remidos.83@mail.ru)

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1,  
стр.3, [elena\\_trofitchuk@mail.ru](mailto:elena_trofitchuk@mail.ru)

<sup>3</sup>ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова, 119991 Москва, ул. Вавилова, д.28

Известно [1], что процесс крейзообразования полимеров, в результате которого происходит формирование высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, значительно облегчается в присутствии так называемых адсорбционно-активных сред (ААС). Обычно к ААС относят жидкости (спирты, углеводороды, амины и т.д.), в которых полимер практически не набухает, но которые значительно снижают его поверхностную энергию. Недавно было обнаружено [2,3], что сверхкритические среды (СК-СО<sub>2</sub>, Хе), представляющие собой очень плотные газы, также являются ААС, и проведение одноосного деформирования полимерных пленок в их среде протекает по механизму крейзинга.

В настоящей работе было изучено влияние плотности газообразного диоксида углерода на процесс крейзообразования в промышленной экструдированной пленке полиэтилена высокой плотности, ПЭВП ( $M_w=2 \times 10^5$ , толщина 75 мкм, температура плавления 130°C, степень кристалличности 70%). Плотность газа варьировали путем изменения температуры (35-75°C) и давления (0.1-30 МПа). А также проведено сравнение параметров пористой крейзованной структуры полимера, полученной в традиционных жидких ААС (гептан, н-пропанол, метанол, др.) и СК-СО<sub>2</sub>. Обнаружено, что СО<sub>2</sub> является активным крейзующим агентом для ПЭВП при давлениях выше критического ( $p_{кр}=7.4$  МПа), когда его плотность превышает 400 кг/м<sup>3</sup>. В этом случае удается получить пористые пленки с объемом пор до 40 об.% и диаметром пор 3-8 нм, что близко к значениям, получаемым при растяжении ПЭВП в спиртах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проект 12-03-00790) и Программы Президиума РАН (программа П8).

[1] Volynskii A.L, Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.

[2] Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., др. ДАН. Химия. 2009. Т.428. №4. С.480.

[3] Трофимчук Е.С., Никитин Л.Н., др. ДАН. Физическая химия. 2012. Т.443. №3. С.326.

## МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЭПОКСИДНО-ФЕНОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Тузова С.Ю., Антипов Е.М.**

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

*125047, ГСП, Москва, А-467, Миусская пл., д.9, touzova@muctr.ru*

Эпоксидно-фенольные композиции широко используются в различных отраслях промышленности в качестве ответственных покрытий по металлу. Такие композиции представляют собой смеси высокомолекулярных диановых эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров. Покрытия на их основе обладают высокой адгезией, хорошими физико-механическими свойствами и прекрасной химической стойкостью.

Обычно совмещение эпоксидного и фенолоформальдегидного олигомеров проводят путем совместного прогрева спиртовых растворов олигомеров при 120°C в течение 1 – 2 часов. Данный процесс совмещения в промышленности имеет термин “форконденсация”<sup>1</sup>. При форконденсации, проводимой без о-фосфорной кислоты, каких-либо химических реакций не происходит. Таким образом, процесс совмещения высокомолекулярных эпоксидных и бутанолизированных фенолформальдегидных олигомеров методом форконденсации сводится к направленному регулированию структурной организации эпоксидно-фенольных композиций и разрушения структурных образований до минимальных размеров, поскольку наличие крупных структурных элементов в композиции приводит к уменьшению реакционной способности олигомеров в процессе дальнейшего отверждения и образованию покрытий с низкими эксплуатационными свойствами.

Нами разработаны методы регулирования структурообразования эпоксидно-фенольных композиций, альтернативные форконденсации. Так, введение реологических добавок в композицию холодного смешения, а также ультразвуковое воздействие в заданном режиме на последнюю позволяет проводить тонкое регулирование структурной организации композиций без процесса форконденсации и получать покрытия с высокими защитными характеристиками.

---

1. Жебровский В.В., Лисовская Н.М., Пархомовская А.Д. Лаки на основе эпоксидных смол, модифицированных фенолформальдегидными смолами// Журн.Лакокрасочные материалы и их применение. –1963. №4. -С.2-4

## ПОРИСТЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

**Жубанов Б.А., Матнишян А.А., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Искаков Р.М.,  
Бекмагамбетова К.Х.**

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Казахстан,  
г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, e-mail: umerzak@mail.ru*

К настоящему времени известны разные способы получения и области применения тонких полимерных пленок с определенным размером пор, в частности, в технических областях в качестве легких и прочных токопроводящих элементов, конструкций для защиты объектов от электромагнитного излучения, компонентов электрохромных и электролюминесцентных устройств отображения информации, в мембранных технологиях для фильтрационной очистки жидкостей и газов, в медицине - для бактериального контроля и очистки вирусных вакцин и т.д.

В настоящей работе для создания пористых материалов использовали два подхода - химическое строение полимеров и их модификацию олигодиметилсилоксаном (ОДМС), что позволило получить из алициклического полиимида и его фтор- и алкилсодержащих аналогов пленочный материал различной степени пористости. В процессе выполнения исследований изучено влияние природы растворителя на формирование пор в полимере. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что при получении полиимида в ДМАА образуется пленка с большим количеством пор, чем при проведении синтеза в МП. В случае фтор- и алкилсодержащих полиимидов меняется величина пор. Установлено, что в зависимости от количества модификатора в пленке образуются поры нано-, микро- и макроразмеров, что связано как с особенностями строения полимеров, их алициклической структурой, так и влиянием олигодиметилсилоксана. Введение в полиимид ОДМС в количестве до 5 мас. % не приводит к понижению термической устойчивости; прочностные свойства и эластичность пленок по сравнению с исходными полиимидами повышаются, возрастает также их устойчивость к воздействию агрессивных реагентов. Электрохимическим методом были получены новые полимер-неорганические гибридные композиции, содержащие цинк. После щелочного вытравливания полиимида с поверхности металлической пластины остаются сформированные в порах полимерной матрицы нановолокна цинка, размер и распределение которых повторяет морфологию сквозных пор в исходном полимере.

## КРЕМНИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ С ПОТЕНЦИАЛОМ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КАТИОНОВ ЛИТИЯ

**Жубанов Б.А.<sup>1</sup>, Умерзакова М.Б.<sup>1</sup>, Искаков Р.М.<sup>2</sup>, Кравцова В.Д.<sup>1</sup>, Сариева Р.Б.<sup>1</sup>,  
Николаева Е.С.<sup>1</sup>, Толеп Е.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106; <sup>2</sup>АО «Казахстанско-Британский технический университет», Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, 59; e-mail: umerzak@mail.ru

Известно, что основным материалом для сухих литиевых источников тока (ЛХИТ) является полиэтиленгликоль, имеющий существенно более низкий уровень электропроводности по сравнению с жидкими электролитами. Поэтому поиск полимерной основы для сухих ЛХИТ с показателями проводимости по литию, приближающимися к жидким аналогам, является актуальной задачей создания современных источников тока. В настоящее время проводятся работы по модификации полиэтиленгликоля различными добавками, в том числе соединениями кремния и бора, повышающими показатель электропроводности до 2 порядков.

Нами осуществлена разработка способа получения новых кремний-содержащих сополимеров на основе 3-меркаптопропил триметоксисилана (МПТС), тетраэтоксисилана (ТЭОС) и полиэтиленгликоль силана (ПЭГС) молекулярной массы 1000. Синтезирован ряд сополимеров с различным соотношением ПЭГС, МПТС и ТЭОС, состав и структура звеньев сополимеров подтверждена ЯМР <sup>29</sup>Si.

Методом ИК спектроскопии выявлено влияние ТЭОС на молекулярную массу сополимера: с увеличением количества ТЭОС молекулярная масса сополимера возрастает. Был также установлен Zeta-потенциал сополимеров как характеристика сродства к ионам лития. Обнаружена тенденция к росту Zeta-потенциала при увеличении содержания кремния в сополимере, что говорит о лучшей аффинности к катионам лития, однако требуется продолжение эксперимента для установления точной закономерности.

Синтезированные сополимеры представляют собой белую гелеобразную субстанцию, содержащую непрореагировавшие мономеры и незаполимеризованные олигомеры, требуемые для удаления из конечного продукта при дальнейшем получении твердых пленок. Разработана процедура их удаления.

Для получения твердых пленок на основе полученных сополимеров проведен подбор оптимального режима их формирования. Показано, что твердые пленки получают путем полива раствора сополимера из двух типов растворителя: вода и спирт.

## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ФЛОКУЛЯЦИИ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИОНОГЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА

**Фаизова Р.Р., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.**

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 [regin-re@mail.ru](mailto:regin-re@mail.ru)*

Разработка доступных технологий регулирования седиментационной и агрегативной устойчивости дисперсных систем актуальна и важна для многих промышленных процессов интенсификации и повышения селективности разделения твердых и жидких фаз при флокуляции, фильтрации, отстаивании, отделении и обезвоживании полученных осадков. В связи с этим, приоритетными становятся исследования, направленные на всестороннее изучение закономерностей макроскопических процессов осаждения частиц дисперсной фазы в присутствии водорастворимых полимеров-флокулянтов и гибридных полимер-неорганических систем на их основе.

В данном сообщении на примере модельной дисперсной системы – суспензии гидроксида магния обобщены основные закономерности флокулирующего поведения ионогенных сополимеров акриламида (АА) и полимер-неорганических гибридов в режимах свободного (нестесненного) ( $C_{д.ф.}=0,9\%$ ) и стесненного оседания ( $C_{д.ф.}=4\%$ ). Водорастворимым полимерным флокулянтом служил статистический сополимер АА с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с  $M=4,08 \cdot 10^6$  и  $\beta=13,9\text{мол.}\%$ .

Для расширения ассортимента полиакриламидных флокулянтов в процессах очистки сточных вод, подобраны условия синтеза новых гибридных полимер-неорганических систем. Синтезированы гибриды на основе коллоидных зольей  $Al(OH)_3$ ,  $Mg(OH)_2$  и катионных полимерных образцов по уравнениям химических реакций:  $2AlCl_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3CO_2$ ;  $2NaOH + MgCl_2 = Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ . Методом динамического светорассеяния определены размеры структурных единиц коллоидных зольей  $Al(OH)_3$ ,  $Mg(OH)_2$  и величины электрокинетических потенциалов. На основе оценки макроскопических параметров процесса флокуляции систематизированы данные о влиянии характеристик дисперсионной среды на поверхностные свойства частиц ДФ, адсорбцию макромолекул сополимеров АА и структуру формирующихся агрегатов-флокул. Результаты эксперимента дают возможность прогнозировать эффективность и направленность коагуляционно-седиментационных процессов с участием перспективных полимер-неорганических гибридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№13-03-97-035).

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Файзуллин И.З., Мусин И.Н., Вольфсон С.И.**

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015, г. Казань, ул.К.Маркса, 68, [ilnur-fz@mail.ru](mailto:ilnur-fz@mail.ru)*

Древесно-полимерные композиции (ДПК) состоят из двух основных компонентов: частиц измельченной древесины и термопластичных полимеров. При производстве изделий из ДПК методами экструзии важным аспектом являются реологические закономерности поведения смесей этих компонентов при различных значениях его состава, температуры и давления переработки.

При разработке рецептуры ДПК характеристики природных наполнителей (природа, размер частиц, содержание влаги) имеют важное значение. Как известно, в качестве древесных наполнителей в ДПК используется древесная мука, солома, рисовая шелуха и все различные растительные сельскохозяйственные отходы. В нашем регионе наиболее широкое распространение получила древесная мука.

В лабораторных условиях были изготовлены образцы исходных смесей полипропилена марки 1525J с древесной мукой разных марок L60, 180, 400, 560. Дозировка древесной муки варьировалась до 60 % масс.. Изучены реологические свойства этих смесей при температурах  $T=190, 210$  С.

Смазочные и технологические добавки снижают трение в процессе переработки в экструдере, улучшают качество поверхности, физические характеристики ДПК и повышают производительность оборудования. Различают внешние и внутренние смазки. Внешние смазки уменьшают трение композиции на рабочих поверхностях экструдера и фильеры, внутренние - уменьшают трение частиц композиции друг об друга. Интерес производителей ДПК к ним непрерывно растет, поскольку они позволяют достичь более эффективного использования оборудования при сохранении комплекса свойств композитов.

В данной работе было оценено влияние добавок на физико – механические свойства и внешний вид композиций. В качестве добавок использовались: Fusabond P353 - производства DuPont, TPW 113 - производства Structol.

Для оценки эффективности введения добавок были проведены реологические и физико-механические испытания композиций.

Повышение вязкости с увеличением содержания древесной муки незначительно зависит от размера частиц в исследованном диапазоне дозировок и марок древесной муки.

Введение технологических добавок ведет к снижению вязкости исследованных композиций во всем диапазоне концентраций. Причем эффективность добавок возрастает с увеличением содержания наполнителя и температуры переработки.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать использование смазок для улучшения переработки и повышения производительности используемого оборудования.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

**Федорчук С.В.<sup>1</sup>, Желтоножская Т.Б.<sup>1</sup>, Гомза Ю.П.<sup>2</sup>, Несин С.Д.<sup>2</sup>, Климчук Д.О.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет, кафедра химии высокомолекулярных соединений, ул. Владимирская 64, 01033 Киев, Украина*

*E-mail: [sergey\\_fedorchuk@ukr.net](mailto:sergey_fedorchuk@ukr.net)*

<sup>2</sup> *Институт химии высокомолекулярных соединений, Национальная академия наук Украины, Харьковское шоссе 48, 02160 Киев, Украина*

<sup>3</sup> *Институт ботаники, Национальная академия наук Украины, ул. Терещенковская 2, 01601 Киев, Украина*

Одной из актуальных проблем нанотехнологий является разработка методов контролируемого синтеза наночастиц металлов как активных компонентов наноразмерной электроники, фотоники и сенсорики. Такие наночастицы перспективны для использования в биоаналитической электрохимии, биодиагностике, биомедицине и других областях. Одним из путей решения проблемы высокой химической активности, что вызывает необратимую агрегацию, является разработка методов синтеза наночастиц в полимерных матрицах, которые обеспечивают контроль размера и формы наночастиц, а также их стабилизацию. Для получения Ag-содержащих наносистем используются преимущественно полимерные матрицы в органической среде. Однако, во многих случаях необходимо получать и стабилизировать наночастицы серебра в гидрофильной среде.

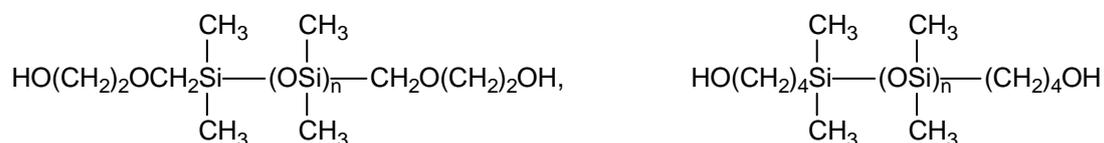
В данной работе методами спектрофотометрии, широко- и малоугловой рентгенографии, а также электронной микроскопии исследованы кинетика процесса и продукты химического восстановления ионов  $Ag^+$  боргидридом натрия в водных растворах привитых сополимеров на основе поливинилового спирта и полиакриламида (ПВС-g-ПАА) с различной длиной прививок. Проведено сравнение полученных результатов с кинетикой образования и морфологией Ag-наночастиц в отсутствие полимеров.

Показано, что привитые сополимеры являются эффективными нанореакторами, которые обеспечивают высокую скорость образования наночастиц серебра сферической формы и малого размера (~4 нм), а также их высокую стабильность в водной среде. Композиции ПВС-g-ПАА с наночастицами Ag демонстрируют два уровня фрактальной организации структуры. Отдельные плотные кристаллические наночастицы серебра формируют 1-й структурный уровень, тогда как 2-й структурный уровень - образуют массово-фрактальные кластеры полимерных матриц.

## ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛОКСАНДИОЛОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

**Макарова Л.И., Филимонова Л.В., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Белавцева Е.М.,  
Бужин М.И., Волкова Л.М., Бурмистров А.А., Волков И.О., Завин Б.Г., Папков В.С.**  
*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*  
*119991, ул. Вавилова, 28, Москва, Россия; e-mail: lufilia@inbox.ru*

Цель работы – получение полиуретановых эластомеров, в основную цепь которых в процессе синтеза вводят олигосилоксандиолы (ОСД) общей формулы:



где  $n = 10, 20$ .

В качестве органических олигомеров использовались олигобутилен- и олигопропиленоксиды.

Интерес к таким блок-сополимерам обусловлен тем, что в них могут сочетаться такие хорошо известные свойства полиуретанов, как высокая механическая прочность, износостойкость, биологическая инертность, со свойствами, характерными для полисилоксанов: низкая свободная поверхностная энергия, газопроницаемость, влаго- и термостойкость.

Все полученные сополимеры, независимо от массовых соотношений входящих в их состав блоков, дают прозрачные бесцветные пленки.

Образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ДСК.

По данным РФЭС, поверхность обогащается силоксановым компонентом, что обусловлено его низкой поверхностной энергией. В СЭМ наблюдается глобулярная структура, характерная для аморфных полимеров, а также сферические образования диаметром 70 – 700 нм, которые могут быть следствием наличия ассоциатов в растворе.

Исследовали деформационно-прочностные характеристики блок-сополимеров с различным соотношением блоков. Показано, что наилучшими механическими свойствами ( $\epsilon_p \sim 1500\%$ ,  $\sigma_p \sim 10$  МПа) обладают блок-сополимеры, содержащие 10 % ОСД.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-00891).

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Филина Т.Э.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,*

*620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19*

[bella.lirova@usu.ru](mailto:bella.lirova@usu.ru)

В настоящее время для разработки пленочных наноматериалов особый интерес представляет способность эфиров целлюлозы образовывать ЖК состояние в присутствии паров растворителей. При этом воздействие растворителей зависит от их межмолекулярного взаимодействия с полимером. В связи с этим актуальной задачей является изучение механизма формирования ЖК фазы в системах полимер-растворитель и выяснение роли специфического взаимодействия растворителей с макромолекулами в этом процессе.

В работе методами ИК-Фурье спектроскопии, оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа проведено изучение структуры, внутри- и межмолекулярных взаимодействий и конформаций макромолекул в пленках диацетата целлюлозы (ДАЦ) и этилцеллюлозы (ЭЦ) в процессе сорбции паров растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО), нитрометана (НМ), диоксана (ДО), обладающих разной донорной способностью.

На основании математической обработки спектров обсуждена природа внутри- и межмолекулярных Н-связей и сольватных комплексов в плёнках ДАЦ и ЭЦ и оценено их количественное соотношение в процессе сорбции растворителей. Впервые экспериментально подтверждена роль внутримолекулярных Н-связей между двумя соседними пиранозными циклами, обуславливающих повышенную жесткость макромолекул, для образования ЖК состояния в ДАЦ и ЭЦ пленках и необходимость формирования сетки водородных связей с определенным соотношением энергетически неравноценных типов Н-комплексов. Показано, что в процессе сорбции пленками слабодонорного растворителя НМ ( $DN_{SbCl5} = 2,7$ ) количество внутримолекулярных водородных связей сохраняется. Перераспределение системы водородных связей под влиянием НМ приводит к конформационным перестройкам макромолекул и формированию более упорядоченной структуры, энергетически выгодной для ЖК фазы. Под влиянием паров сильнодонорного растворителя ДМСО ( $DN_{SbCl5} = 28,9$ ) в пленках ДАЦ и ЭЦ происходит разрушение внутримолекулярных связей. Реализация ЖК состояния в присутствии ДМСО зависит от баланса между внутримолекулярными водородными связями, межцепными ассоциатами и сольватными комплексами типа  $OH...O=S$  и  $OH...OH...O=S$ . Аналогичные структурные изменения, но в меньшей степени, происходят при формировании ЖК состояния в пленках ЭЦ при сорбции ДО ( $DN_{SbCl5} = 14,8$ ).

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Хаддаж М., Минязева З.Р., Губин С.П.**

*ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр. 31. [mishal@fromru.com](mailto:mishal@fromru.com)*

В нанокomпозиционных материалах сочетаются свойства исходного компонента со специфическими свойствами нанообъектов, что может привести во многих случаях к улучшению их физико-механических (прочности, модуля упругости, предела текучести, электро- и теплопроводности) и химических характеристик.

Нами были использованы разные методики получения композитов (интеркаляцией полимера и *in situ*) с использованием дисперсии графена в подходящем растворителе и волокнистых полимеров, получаемых методом поликонденсации (на примере кевлара и полиамида-6).

Полученные образцы были охарактеризованы с помощью физико-механических методов анализа. С помощью РФА и метода ПЭМ выявлено, что введенный графен расслаивается и хорошо диспергируется в матрице полимеров. Изучение механических характеристик материалов показало, что полимерные нанокomпозиты на основе графена обладают более низкими значениями деформации по сравнению с исходными полимерами, что свидетельствует о повышении жесткости композита по сравнению с исходным полимером. Установлено, что присутствие графена в композите способствует увеличению электропроводности по сравнению с чистым полимером, при этом значение электропроводности увеличивается с возрастанием доли графена. Изучение температуропроводности полученных композитов показало, что данный параметр для полимерных композитов на основе графена (при содержании графена в 1%) примерно в 1,2 раза выше температуропроводности чистых полимеров (см. рис.).

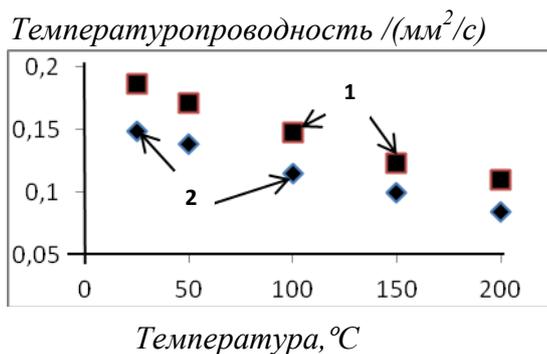


Рис. Сравнение температуропроводности ПА/графен (1) и чистого графена (2)

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНИОНИТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

**Хакимболатова К.Х., Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И.**

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы,  
Республика Казахстан, [ics\\_kamila@mail.ru](mailto:ics_kamila@mail.ru)*

В связи с возрастающим потреблением платиновых металлов в промышленности актуальными являются разработка и внедрение сорбционных процессов их извлечения из растворов гидрометаллургического производства, а также из отработанных катализаторов. Поэтому важное значение имеет поиск сорбентов, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами и высокой избирательной способностью по отношению к элементам платиновой группы в присутствии катионов переходных металлов.

Использование эпоксидных и аллильных соединений для получения полимеров продлевает срок их эксплуатации за счет улучшения физико-механических свойств, термической и химической устойчивости. Введение в структуру ионитов винилового эфира моноэтаноламина (ВЭМЭА), содержащего атомы азота и кислорода с неподеленными парами электронов, должно способствовать повышению их комплексообразующей способности. Нами поликонденсацией диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и ВЭМЭА в присутствии аллилбромида (АБ) с последующим сшиванием гексаметилендиамином (ГМДА) синтезирован новый полифункциональный анионит сетчатого строения.

Цель работы – изучение сорбции ионов Pt (IV) и Pd (II) анионитом на основе ДГЭР, ВЭМЭА, АБ и ГМДА из хлоридных растворов.

Сорбцию ионов Pt (IV) и Pd (II) осуществляли в статических условиях при периодическом перемешивании, комнатной температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , при соотношении анионит: раствор 1: 400 и продолжительности контакта навесок анионита с растворами  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{PdCl}_2$ , содержащих 0,1-2,0 г/л металлов, от 0,5 ч до 1 сут.

Установлено, что максимальные значения сорбционной емкости нового полифункционального анионита по ионам Pt (IV) и Pd (II) составляют соответственно 292,8 мг/г (рН 4,0) и 356,0 мг/г (рН 2,0). Равновесное состояние между анионитом и растворами  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1,46 г/л Pt) и  $\text{PdCl}_2$  (1,06 г/л Pd) достигается за 1ч. Степень извлечения им Pd достигает 82,5%, что значительно выше, чем у промышленных анионитов АН-406 (30%), АН-511 (45%) и АН-106ПТ (61%).

Таким образом, благодаря высоким сорбционным и кинетическим свойствам новый анионит является перспективным для извлечения ионов Pt (IV) и Pd (II).

## СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Хамидуллин О.Л.<sup>1</sup>, Амирова Л.Р.<sup>2</sup>, Бурилов А.Р.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет,*

<sup>3</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова, Казань, Россия,*

*raggy\_cool@mail.ru*

Эпоксидангидридные композиции находят широкое применение в качестве связующих для получения стекло- и базальтопластиков. С целью повышения энергетической эффективности процесса отверждения в качестве катализаторов перспективно использовать фосфониевые соединения, однако свойства полимеров на основе таких композиций в настоящее время недостаточно изучены.

Целью данной работы является исследование свойств эпоксидангидридных полимеров, полученных в присутствии фосфониевых катализаторов. В качестве объектов исследования был выбран ряд эпоксидиановых и эпоксидноволачных олигомеров. Отверждение ангидридами карбоновых кислот проводили при ранее оптимизированных режимах. В качестве катализаторов использовали различные синтезированные фосфониевые соединения.

Модуль упругости, коэффициент термического расширения и температуру стеклования полимеров определяли на динамическом механическом анализаторе DMA Q800 (TA Instruments). В работе проведен анализ влияния химической структуры и концентрации катализатора на теплофизические свойства исследуемых полимеров. Рассмотрено влияние химической природы и концентрации фосфониевых соединений на изменение динамического модуля и температуры стеклования в процессе циклических испытаний. Для выбранного ряда эпоксидолигомеров определена объемная усадка в процессе отверждения ангидридами карбоновых кислот с использованием выбранных катализаторов. Изучено водопоглощение и изменение теплофизических свойств при воздействии различных агрессивных сред. Получены зависимости исследованных свойств от химического строения и концентрации катализатора.

На основе проведенных исследований предложены оптимальные одноупаковочные эпоксидангидридные составы с фосфониевыми катализаторами для получения связующих с повышенными эксплуатационными свойствами. Изучены смачивающая и пропитывающая способность связующих стекло- и углеволокон.

## НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И СШИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**Харенко А.В., Бородулина Т.А., Королев Ю.М., Бондаренко Г.Н., Антонов С.В.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук  
г. Москва, Ленинский проспект, д.29, kharenko@ips.ac.ru*

Методами ИК-спектроскопии, рентгенографического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследовали образование интерполимерного комплекса (ИПК) в пленках смесей полиэтиленоксида (ПЭО) и сшитой полиакриловой кислоты (Карбопол) при различном молярном соотношении мономерных звеньев в расчете на мономерное звено  $n = [\text{ПЭО}] / [\text{Карбопол}]$ . Соотношение полимеров  $n$  составляло 1 (смесь 1), 2 (смесь 2), 3 (смесь 3), 5 (смесь 5) и 10 (смесь 10). С увеличением  $n$  в смеси возрастает концентрация ПЭО и, соответственно, уменьшается концентрация Карбопола. Пленки из смесей растворов полимеров в этаноле, взятых в различных соотношениях, получали путем высушивания в термостате до постоянной массы.

Образование ИПК в смеси 1 сопровождается полным разрушением кристаллической структуры ПЭО и образованием водородных связей между компонентами, что доказывают данные, полученные методом рентгенографического анализа и ИК-спектроскопии. На ДСК термограмме смеси 1 отсутствует пик, соответствующий температуре плавления ПЭО. Это означает полное включение ПЭО в структуру ИПК.

При первом прогреве до температуры 150 °С по мере обогащения смеси ПЭО, начиная со смеси 2, на ДСК термограмме проявляется пик невзаимодействующего с Карбополом ПЭО, площадь которого возрастает с увеличением  $n$  (смеси 2, 3, 5 и 10). То есть в пленках, соответствующих смесям 2, 3, 5 и 10, помимо стехиометричного комплекса  $[\text{ПЭО}] / [\text{Карбопол}]$  состава 1:1 присутствует ПЭО, введенный в избытке.

Однако, при втором прогреве пленок смесей 2 и 3 пик ПЭО, не взаимодействующего с Карбополом, не обнаруживается. Это указывает, на то, что в результате термической обработки произошла стабилизация нестехиометричных комплексов, соответствующих составу смесей, соответственно 2:1 и 3:1. Избыточный ПЭО проявляется лишь при значительных избытках ПЭО в пленках смесей 5 и 10 состава 5:1 и 10:1.

Таким образом, термическая обработка пленок  $[\text{ПЭО}] / [\text{Карбопол}]$  нестехиометричного состава может приводить к изменению состава ИПК и образованию ИПК, обогащенных ПЭО.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА САМОПРОИЗВОЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СВЯЗУЮЩЕГО В ПРЕПРЕГАХ

**Хасков М.А.**

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Москва, ул.Радио, д.17,*

[khaskovma@viam.ru](mailto:khaskovma@viam.ru)

Одним из методов получения композиционных материалов на основе высокомолекулярных соединений, является так называемая препреговая технология, заключающаяся в формовании конечного изделия из полуфабриката – препрега, представляющего собой армирующую волокнистую основу, пропитанную полимерным связующим [1]. Препреги на основе термореактивных связующих вследствие самопроизвольной полимеризации могут изменять свои технологические характеристики [2], такие время гелеобразования и т.д., что ограничивает их сроки хранения перед использованием.

В работе проведён сравнительный анализ влияния природы наполнителя (углеродное волокно, арамидное волокно и стекловолокно) на степень самопроизвольного отверждения связующего в условиях, близких к условиям хранения. Степень частичного самопроизвольного отверждения контролировали по смещению температуры стеклования препрега. Результаты обобщались с кинетическими уравнениями, полученными при неизотермическом отверждении с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии.

[1] Смирнов Ю.Н. и др. // **ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИНАРНОЙ ПРЕПРЕГОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ** // Тезисы 3-ей международной научно-практической конференции «Композиционные материалы: производство, применение, тенденции рынка» «Препреги, премиксы, SMC/BMC/СIC. Материалы. Технологии. Применение». Москва, 25 ноября 2009 г.

[2] “From Art to Science: A Prepreg Overview” High-Performance Composites, May/June 2000, pp. 32-36

## ДЕТЕКЦИЯ КАТИОНОВ РТУТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕМОСЕНСОРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Царькова М.С., Зайцев И.С., Зайцев С.Ю.**

*ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К. И. Скрябина», Москва, ул. Академика Скрябина, 23;  
marina.tsarkova@gmail.com*

Для создания хемосенсорных материалов на катионы ртути были получены композитные пленки, состоящие из полимеров различной природы с иммобилизованным в них фоточувствительным производным дитиакраун-эфира (ДТКЭ), и исследованы их оптические свойства. В качестве полимерных матриц использовали поливинилстеарат, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, сополимер метилметакрилата/этилакрилата, полистирол и производные целлюлозы.

Обнаружено, что вид всех спектров качественно идентичен, но как положение максимумов поглощения и флуоресценции, так и интенсивности сигналов отличаются для полимеров разных типов. По совокупности измеренных параметров полимерных пленок из-за низкой интенсивности сигнала и незначительных сдвигов максимумов длины волны все пленки на основе исследованных полимеров, кроме производных целлюлозы, оказались не перспективны в качестве хемосенсорного материала. Для пленок ацетата целлюлозы (ЦА) с иммобилизованным ДТКЭ в присутствии  $\text{Hg}^{2+}$  наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения и флуоресценции на -13 нм и -9 нм соответственно. Для пленок на основе ацетатфталата целлюлозы (ЦАФ) величина сдвига составляет -10 нм и -13 нм.

Диффузия катионов зависит от параметров полимерной матрицы, таких как химическое строение (включая гидрофильность и гидрофобность, степень замещения и т.п.), молекулярная масса полимера, подвижность сегмента полимерной цепи в присутствии определенного растворителя, влагопоглощение. Пленки из производных целлюлозы обладают большим влагопоглощением по сравнению с другими исследованными полимерами, что, по-видимому, облегчает диффузию катионов  $\text{Hg}^{2+}$  в матрицу, повышая чувствительность материала. Зависимость спектральных максимумов от концентрации соли  $\text{Hg}^{2+}$  в области  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  М «квазилинейна», что означает образование комплекса между ДТКЭ и  $\text{Hg}^{2+}$  и свидетельствует о возможности количественного определения катионов ртути с помощью пленок на основе ЦА и ЦАФ, содержащих ДТКЭ, что перспективно для создания хемосенсора с использованием данного полимерного композитного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

## **ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА**

**Чернов П.П., Миниахметов А.А., Пономарев А.Ф.**

*Бирский филиал БашГУ, г.Бирск, ул. Интернациональная, 10*

*e-mail: chernov-pp@yandex.ru*

Влияние внешних факторов на проводимость полимеров открыло широкие возможности их использования в различных электротехнических устройствах вместо полупроводников и металлов. Весьма перспективным в качестве практического применения видится и полидифениленфталид (ПДФ), относящийся к классу полиарилефталидов.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса изменения проводимости тонкой полимерной пленки, индуцированное изменением температуры металлического (плавкого) электрода, находящегося на некотором расстоянии от полимера и соединенным с ним посредством металлического проводника.

Используемый в работе образец представлял собой плоскую многослойную структуру типа "сендвич": металл–полимер–металл (М1–П–М2). Плавкий электрод выполнен из индия (In). Методика измерения аналогична методике, описанной в работе [1].

Исходно система находится в диэлектрическом состоянии. С ростом температуры плавкого электрода происходит возрастание тока в цепи. При плавлении плавкого электрода происходит скачкообразное увеличение тока. Сопротивление образца уменьшается до нескольких Ом. При охлаждении система возвращается в исходное диэлектрическое состояние. В процессе измерений температура полимерной пленки постоянна.

При повышении приложенного напряжения было выявлено, что максимальное значение тока, проходящего через полимер, возрастает. Также заметно смещение точки перехода полимерного образца в высокопроводящее состояние (ВПС) в область более высоких температур. С увеличением расстояния от полимера до плавкого электрода было замечено, что проявление эффекта не уменьшается или уменьшается незначительно.

На основе эффекта дистанционного изменения проводимости планируется создание полимерных датчиков измерения температуры, которые будут устойчивыми к агрессивным средам, ввиду того, что нет прямого контакта полимера с измеряемой средой.

[1] Чернов П.П., Воробьев А.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА. Наука в школе и вузе: материалы научной конференции аспирантов и студентов. – Бирск 2012. – Часть I. С. 148

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ СИСТЕМ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЖАРООПАСНОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ

**Черноусова Н.В., Андрианова Г.П., Борисов К.М.**

*Московский государственный университет дизайна и технологий, Москва, Россия*

*chersov@gmail.com*

Создание материалов пониженной пожароопасности является сложной и важной проблемой, связанной с решением одновременно нескольких взаимоисключающих задач. Для снижения способности к возгоранию и поддержанию горения полимерных многослойных материалов типа искусственных кож (ИК) применяются специальные добавки - антипирены, а также синергические или вспенивающиеся, интумесцентные системы, останавливающие горение полимера на стадии термического распада. Процесс заключается в комбинации коксообразования и вспучивания поверхности горящего полимера в интервале температур 280-430°C с образованием вспененного ячеистого коксового слоя. Возможность применения интумесцентных добавок в тонких полимерных слоях покрытий ИК, в том числе поливинилхлоридных (ПВХ) и полиэфируретановых (ПЭУ), без ухудшения их эксплуатационных характеристик является важной задачей по оптимизации комплекса свойств создаваемого материала.

Целью данной работы являлось снижение пожароопасности ИК путем введения интумесцентных добавок, таких как пентаэритрит (ПЭ), полифосфат натрия (ПФNa), полифосфат аммония (ПФАм) и меланин (МА) в ПЭУ и ПВХ - покрытия. Были использованы ПЭУ марки Витур, композиции на основе ПВХ-Е и диоктилфталата, синергические системы ПЭ+ПФNa, ПЭ+ПФАм, МА+ПФАм вводили в различном количестве. Пленки получали из раствора ПЭУ в диметилформамиде и желированием ПВХ-композиций. Для образцов модифицированных пленок были определены характеристики горючести в режиме самовоспламенения и зажигания и показатели термостабильности, в том числе и методом термогравиметрического анализа и показатели деформационно-прочностных и некоторых гигиенических свойств.

Проведенное комплексное исследование позволило выбрать наиболее эффективную систему. Указанные системы и предложенные в работе соотношения компонентов позволяют получать опытные образцы, отличающиеся меньшим дымовыделением, большей устойчивостью к самовоспламенению, отсутствием токсичных целевых добавок и, соответственно, характеризующиеся пониженной пожароопасностью.

## СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ АМФОТЕРНЫМИ МАКРОПОРИСТЫМИ КРИОГЕЛЯМИ

Мусаев Ж.Д.<sup>1</sup>, Чопабаева Н.Н.<sup>1,2</sup>, Бектуров Е.А.<sup>1</sup>, Кудайбергенов С.Е.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт магистратуры и PhD докторантуры Казахского национального педагогического университета имени Абая, г. Алматы, 050010, ул. Джамбула, 25,

<sup>2</sup>Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева,  
г. Алматы, 050013, ул. Сатпаева, 22, nazch@mail.ru

<sup>3</sup>Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы, 050013, ул. Сатпаева, 18А

Криогели – высокопористые гидрогелевые материалы, обладающие уникальным набором физико-химических свойств, что позволяет использовать их для решения широкого спектра биомедицинских, технологических и природоохранных задач.

В данной работе изучены сорбционные свойства макропористых амфотерных криогелей на основе метакриловой кислоты и аллиламина по отношению к ионам меди, никеля и кобальта в зависимости от концентрации ионов металла в растворе и скорости их пропускания через слой сорбента. Исследование влияния природы металла на сорбционную емкость криогеля показало, что сродство к ионам повышается в ряду: Ni < Co < Cu. При варьировании скорости пропускания ионов от 1,0 до 3,6 мг/мин динамическая обменная емкость снижается от 1765 до 339 мг/л (Cu), от 50,4 до 15,8 (Ni) и 20,2 до 6,6 мг/л (Co). Содержание ионов металлов в выходном растворе до проскока при низкой скорости протекания раствора соответствует 0,023 мг/л, что указывает на практически количественное извлечение ионов и очистку раствора на 99,54%. С увеличением скорости подачи раствора степень извлечения понижается до 76, 31, 22% для меди, кобальта и никеля соответственно, а количество ионов металлов, удерживаемых за счет физической адсорбции возрастает от 0,13 до 2,71%. Следовательно, при медленном пропускании ионов металлов прочность полимерметаллических комплексов возрастает за счет протекания процессов комплексообразования с аминокарбоксильными группами полиамфолита.

Криогели практически полностью регенерируются 0,1н раствором Трилона Б. При десорбции концентрация ионов металлов в элюатах более чем на два порядка превышает их концентрацию в исходном сорбционном растворе, что свидетельствует о высокой эффективности концентрирования ионов цветных металлов макропористыми амфотерными криогелями.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АДГЕЗИОННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

**Шерстнева Н.Е., Фельдштейн М.М.**

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

*125047, г. Москва, Миусская пл., д.9, shersh3@yandex.ru*

1. На основании проведенного анализа литературы нами были выбраны объекты исследования – чувствительный к давлению адгезив на основе поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля-400, в качестве наночастиц нами рассмотрен натриевый монтморрилонит.

2. При исследовании путей создания композиций на основе выбранных объектов было установлено, что композиты с равномерным распределением наночастиц в полимере получают методом «в расплаве».

3. Были установлены оптимальные условия создания композитов: температура смешения  $70^{\circ}\text{C}$ , скорость вращения шнеков экструдера – 100 об/мин, время смешения – 90 мин.

4. Была исследована адгезия полученных образцов методом зондирования липкости. Результаты показали, что композиции с содержанием наночастиц 1-3 масс.% проявляют упруго-пластические деформации, характерные для ЧДА.

5. Рентгеноструктурный анализ показал, что натриевый монтморрилонит находится в композитах в интеркалированном состоянии.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АЦЕТИЛЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Шершнёв В.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т академика Семёнова 1,  
[fentos@mail.ru](mailto:fentos@mail.ru)*

Соли ненасыщенных карбоновых кислот привлекают внимание многих исследователей как металлосодержащие мономеры – соединения, включающие кратную связь, способную к раскрытию и ион металла, химически связанный с органической частью молекулы. Непредельные карбоксилаты ацетиленового типа интересны своей способностью полимеризоваться в твёрдом состоянии, что определяется малыми расстояниями между реакционными центрами, а также образованием полисопряжённых структур при полимеризации. Содержание же эквивалента металла в каждом звене может как улучшить многие свойства получаемых полимеров и композиций на их основе, так и привести новые.

Используя различные методы твёрдофазной полимеризации мы получили и охарактеризовали металлосодержащие полимеры на основе ацетилендикарбоновой, пропиоловой, пентиновой кислот и d-элементов (Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II)). Полимеризация проводилась в твёрдой фазе и в растворе, с использованием наковальни Бриджмена, гамма-облучения и термически, с получением схожих продуктов. Полученные мономеры и полимеры исследовались методами ИК и КР-спектроскопии, ЯМР, масс-спектрометрии, термохимии, магнитохимии.

Металлосодержащие мономеры и полимеры использовались для получения нанокomпозитов – наночастиц металла в пиролизованной полимерной матрице. Полученные материалы исследованы с помощью электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии, и методов магнитохимии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-31662).

## **ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЭВД И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

**Шершнева И.Н., Эстрина Г.А., Смирнов Ю.Н.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

[inetochka@mail.ru](mailto:inetochka@mail.ru)

Ранее было показано, что механические свойства ПЭ и армированных стекловолокном композитов на его основе под действием гамма-облучения существенно меняются в зависимости от дозы облучения [1]. При малых дозах облучения (5-20 кГр) прочностные свойства и деформация как для ПЭ, так и для композитов ПЭ+стеклоткань (КМ) возрастают, а с увеличением дозы эти свойства снижаются и при дальнейшем увеличении дозы практически не меняются. Нами было показано, что свойства такого композита можно улучшить добавлением аппрета, в частности бутадиен-нитрильного каучука СКН-8. Были изучены физико-механические характеристики облученных КМ на основе конструкционной стеклоткани, предварительно аппретированной СКН-8 и ПЭ-матрицы. Показано, что при малых дозах увеличивается деформация КМ, но при этом прочностные свойства материала снижаются. Однако, после достижения минимума прочности при 100 кГр с увеличением доз облучения механические характеристики возрастают и даже превышают характеристики необлученных КМ, чего не наблюдается в отсутствие аппрета.

Изменение молекулярно-массовых характеристик ПЭ под действием облучения было изучено методом золь-гель анализа с использованием эксклюзионной хроматографии. При малых дозах (20-60 кГр) доля гель-фракции в ПЭ возрастает до 65%, что указывает на преобладание процессов сшивки, а  $M_n$  и  $M_w$  золь-фракций уменьшаются по сравнению с исходным полимером. При дальнейшем увеличении дозы облучения (100-300 кГр) гель постепенно разрушается, а  $M_n$  и  $M_w$  золь-фракций остаются практически постоянными. Ранее было установлено, что поведение СКН-8 в ходе облучения аналогично поведению ПЭ [2]. Таким образом, наблюдается корреляция между изменением молекулярно-массовых характеристик золь-фракций ПЭ и аппрета под действием радиации и изменением механических свойств КМ на их основе (прочности при разрыве, модуля упругости, работы разрушения, и деформации). Возможно, что при облучении смеси ПЭ+СКН происходит прививка макромолекул каучука к ПЭ, благодаря чему возрастает адгезия матрицы к стекловолокну.

1. Смирнов Ю.Н. и др., Пластмассы, 2008, №2, с.12-15.

2. Шершнева И.Н. и др., Пластмассы, 2014, в печати.

## ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТВОРОВ И ПЛЁНОК ХИТОЗАНА

**Шиповская А.Б., Руденко Д.А., Шмаков С.Л., Фомина В.И.**

ФГБУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»  
410012, Саратов, Астраханская, 83; [shipovskayaab@rambler.ru](mailto:shipovskayaab@rambler.ru)

В работе обобщены результаты исследования дисперсии удельного оптического вращения  $[\alpha]$  растворов и плёнок хитозана.

Установлена зависимость оптической активности растворов хитозана от молекулярной массы  $\overline{M}$  полисахарида. Значения удельного оптического вращения  $[\alpha]$  растворов олигомеров и полимеров лежат в области отрицательных значений, моносахаридов – положительных. Высокомолекулярные образцы характеризуются максимальными по модулю отрицательными значениями  $[\alpha]$ , практически не зависящими от  $\overline{M}$ . Для частично деполимеризованных образцов и олигомеров уменьшение  $-[\alpha]$  по абсолютной величине тем больше, чем меньше  $\overline{M}$  образца. Переход к *D*-глюкозамину и *N*-ацетил-*D*-глюкозамину характеризуется инверсией знака вращения с достижением больших положительных значений  $[\alpha]$ .

Исследована оптическая активность плёнок хитозана в форме полисоли и полиоснования. Показано, что в диапазоне  $\lambda = 300\text{--}700$  нм удельное оптическое вращение  $[\alpha]$  всех исследованных плёнок – отрицательное, зависимость  $[\alpha]=f(\lambda)$  удовлетворительно описывается одночленным уравнением Друде. Модули величин  $[\alpha]$  и вращательной константы (*K*) плёнок хитозана в форме полиоснования на порядок больше значений этих же величин плёнок в форме полисоли. С повышением молекулярной массы хитозана значения  $[\alpha]$  и *K* увеличиваются. Обнаружено, что термомодификация и выдерживание во времени сопровождаются повышением  $[\alpha]$ , вплоть до инверсии знака вращения, с параллельным понижением количества воды в плёнке.

Впервые получены угловые зависимости (индикатрисы) удельного оптического вращения плёнок от угла ориентации образца относительно направления вектора поляризации падающего луча света в плоскости, перпендикулярной данному лучу. Обнаружено, что индикатрисы имеют нерегулярный характер и аппроксимируются рядом Фурье с четырьмя гармониками, каждая из которых определяется элементом структуры с соответствующей симметрией. Результаты разложения на гармоники находятся в согласии с данными прямых методов исследования надмолекулярной структуры плёнок хитозана.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОСТОЙКОГО ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА

**Китаева Н.С.\***, **Кондрашов Э.К.\***, **Ширякина Ю.М.\***, **Пономаренко С.А.\***,  
**Шимкин А.А.\***, **Новикова А.А.\***, **Апальков А.В.\*\***, **Федосов И.А.\*\***

\* ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 105005, г. Москва, ул. Радио, 17; e-mail: julmih@gmail.com

\*\*ФГУП «ГНИИХТЭОС» ГНЦ РФ, 111123, г. Москва, ш. Энтузиастов, 38

Важным направлением в создании новых термостойких лакокрасочных покрытий является синтез пленкообразующих кремнийорганических связующих. В связи с этим, представляет интерес создание термостойкого кремнийорганического блоксополимера, способного отверждаться при комнатной температуре, для получения полимерных композиций с требуемым уровнем свойств.

В ходе работы разработан метод получения  $\alpha$ ,  $\omega$  – дигидроксиметилфенилсилоксанов с различным молекулярно-массовым распределением (ММР) путем варьирования условий химического процесса раскрытия циклов  $A_3$  и  $A_4$ , а также метод получения блоксополимера с использованием в качестве модификаторов полученных линейных диолов с оптимальным ММР.

Исследовано влияние на ММР линейных  $\alpha$ ,  $\omega$  – дигидроксиметилфенилсилоксанов следующих параметров синтеза: количество и тип катализатора, время реакции, условия удаления летучих продуктов из полученных олигомеров. Сделан выбор трех линейных олигомеров с различными молекулярными массами для их использования в качестве модификатора в синтезе термостойкого пленкообразующего кремнийорганического блоксополимера.

Исследованы свойства полученных образцов блоксополимера: относительная вязкость, ММР, пленкообразующая способность и степень отверждения сополимера (в присутствии карбофункционального кремнийорганического отвердителя), а так же термостойкость отвержденного сополимера.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что сополимер, синтезированный с использованием образцов  $\alpha$ ,  $\omega$  – дигидроксиметилфенилсилоксанов с оптимальным ММР, полученных по усовершенствованной технологии, предварительно может быть рекомендован к опробованию в качестве пленкообразующего связующего для изготовления термостойкой эмали.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12091).*

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИТОВ

**Шульга Г.<sup>1</sup>, Нейберте Б.<sup>1</sup>, Веровкин А.<sup>1</sup>, Яунслайетис Е.<sup>1</sup>, Шаповалов В.<sup>2</sup>, Валенков А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Латвийский Государственный Институт Химии Древесины, Рига, Латвия*

<sup>2</sup>*Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАНБ,  
Гомель, Беларусь*

Известно, что полимерные композиционные материалы, содержащие древесный наполнитель, имеют невысокую стабильность физико-механических свойств во времени из-за ограниченной совместимости синтетической матрицы и лигноцеллюлозы в пограничном слое. В то же время существует реальная возможность целенаправленного улучшения структуры и эксплуатационных свойств таких композитов. Прежде всего это связано с возможностью целенаправленной функционализации поверхности лигноцеллюлозного наполнителя. В данной работе для получения композиционных материалов на основе вторичного пропилена в качестве наполнителя использованы различные побочные древесные продукты – опилки и кора разных пород древесины, а также технические лигнины - гидролизный и крафт лигнин. Для функционализации лигноцеллюлозной матрицы использованы методы кислотного и щелочного гидролиза, оксиаминирования, а также обработка поверхности лигноцеллюлозы лигнин-содержащими полиэлектролитными комплексами. Полимерно-древесные композиты были изготовлены методом экструзии с последующим литьем под давлением. Установлено, что целенаправленная вариация гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности древесных частиц способствует повышению их эксплуатационной совместимости с синтетической полимерной матрицей, что находит свое выражение в более высоких показателях физико-механических свойств получаемых композиционных материалов по сравнению с композитами, наполненными немодифицированными древесными продуктами. Усовершенствование и разработка новых методов физико-химической модификации лигноцеллюлозного наполнителя позволит существенно повысить эксплуатационные свойства (водо-, атмосферостойкость) полимерно-древесных композиционных материалов и расширить сферу их практического применения.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПЛЕНКАХ ХИТОЗАН-АНТИБИОТИК ЦЕФТОЗИДИМ

**Шуршина А.С., Кулиш Е.И.**

*Башкирский государственный университет, 450074 Уфа, Заки Валиди, 32*

*anzhela\_murzagil@mail.ru*

Создание и разработка систем контролируемого транспорта лекарственных веществ (ЛВ) являются актуальной задачей. В данной работе были исследованы особенности процессов диффузии, наблюдаемые для пленок, полученных на основе полимера природного происхождения хитозана (ХТЗ) и антибиотика цефалоспоринового ряда –цефтазида.

При использовании лекарственных пленок сама возможность транспорта ЛВ во внешнюю среду обеспечивает первичный процесс набухания пленок за счет сорбции воды. Если транспорт воды в пленку осуществляется по диффузионному механизму, то показатель  $n$ , рассчитанный из кинетического уравнения Ритгер-Пеппаса должен быть близок к 0.5. Значение показателя  $n$ , определенное для исходной пленки индивидуального ХТЗ, в нашем случае было больше 0,5, что имеет место для полимеров, находящихся ниже температуры стеклования. Проведение изотермического отжига пленочных образцов, приводит к тому, что значения показателя  $n$  несколько уменьшаются и становятся близки к 0,5, что указывает на диффузионный характер переноса воды и свидетельствует о том, что ХТЗ в оттоженных пленках находится в отрелаксированном состоянии. Добавление к ХТЗ антибиотика цефтазида в процессе формирования пленок, приводит к значительному уменьшению значения параметра  $n$  (вплоть до 0,33). При этом, увеличении количества введенного ЛВ и времени изотермического отжига сопровождается закономерным уменьшением показателя  $n$ .

Аналогичные отклонения от законов простой диффузии (закона Фика) имеют место и при изучении процессов высвобождения ЛВ из полимерной матрицы. В этом случае также имеет место существенное уменьшение показателя  $n$  при увеличении количества введенного ЛВ и времени изотермического отжига.

По всей видимости, структурные изменения в полимерной матрице, в том числе и вследствие ее модификации при взаимодействии с лекарственным веществом, являются наиболее вероятной причиной отклонения закономерностей процессов массопереноса (транспорта воды в полимерную пленку и процесса высвобождения ЛВ из хитозановых пленок) от классического фиковского механизма.

## **ВЛИЯНИЕ СЕТКИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СВЯЗЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Щербина А.А., Гладких Ю.Ю., Чалых А.Е.**  
*ИФХЭ РАН, Москва Ленинский проспект, 31, к.4*  
*aachalykh@mail.ru*

Регулирование адгезионных свойств полимерных материалов – одна из прикладных задач полимерного материаловедения, решению которой посвящена данная работа. На примере клеев-расплавов на основе сополимеров этилена и винилацетата различного состава показана возможность регулирования адгезионных свойств за счет создания трехмерных сетчатых структур различной плотности в адгезиве.

Для модификации клеев-расплавов в работе использовали два подхода: создание трехмерной сетки химических связей при облучении образцов быстрыми электронами с различными дозами и введение различных концентраций сшивающего агента (пероксид дикумила) в состав адгезива. В качестве субстратов использовали ряд полимерных материалов, сталь и стекло. Формирование адгезионных соединений проводили при температурах от 100 до 180°C на двух группах образцов. В первой группе формирование сетки проводили в пленке адгезива на подложке, а затем готовили адгезионное соединение с различными субстратами в широком диапазоне температур. Для второй группы модификацию адгезива проводили в уже сформированных адгезионных соединениях.

Прочность адгезионных соединений оценивали по результатам метода отслаивания под углом 180° на разрывной машине Instron 1121 при комнатной температуре. Показано, что формирование сетки в адгезиве драматически влияет на изменение прочности адгезионного соединения для обеих групп образцов.

Параметры сформированной сетки в зависимости от дозы облучения или концентрации введенного сшивающего агента определяли методами ДСК и набухания в гексане, а характер разрушения адгезионных соединений – методом сканирующей электронной микроскопии. В работе предложена оригинальная методика определения места локализации трещины с использованием метода рентгеновского микроанализа при варьировании ускоряющего напряжения электронного зонда.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ

**Щербина А.А.<sup>1</sup>, Шапагин А.В.<sup>1</sup>, Черникова Е.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Москва Ленинский проспект, 31, к.4

<sup>2</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 3  
aachalykh@mail.ru

Получение новых макромолекулярных объектов с заданным комплексом физико-химических свойств является важной задачей полимерной химии. Именно структура и надмолекулярная организация синтезируемых новых полимеров напрямую влияет на их объемные и поверхностные свойства. В работе синтезированы новые статистические, градиентные и блок-сополимеры бутилакрилата и стирола по оригинальному методу радикальной ОПЦ-сополимеризации. Все полученные новые сополимеры были охарактеризованы методами ИК Фурье спектроскопии, ГПХ, ДСК. Условия синтеза подбирали таким образом, чтобы варьировать состав и структуру получаемых объектов, при этом неизменной молекулярной массе синтезированных сополимеров (50 kDa). Адгезионные свойства сополимеров изучены методом отслаивания под углом 180° на разрывной машине Instron 1121 от стального субстрата (рис. 1). Температура формирования и разрушения контакта составляла 22±1°C. Отмечено, что полученные сополимеры проявляют себя как адгезивы чувствительные к давлению. Исследована кинетика формирования адгезионных соединений и характер их разрушения. Поверхностная энергия сополимеров ( $\gamma$ ) рассчитана по методу сидячей капли в рамках подхода Оуэнса-Вендта-Кабли. Показано, что для всех составов сополимеров она близка или равна величине  $\gamma$  для полибутилакрилата. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) охарактеризовано фазовое состояние блок- и градиентных сополимеров с содержанием стирола до 60% масс. (рис. 2). Показано, что сополимеры проявляют тенденцию к микрофазовому разделению.

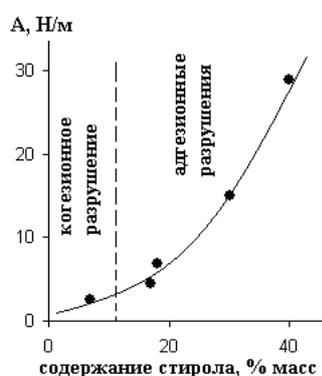


Рис. 1. Концентрационная зависимость прочности адгезионного соединения со стальным субстратом на расслаивание

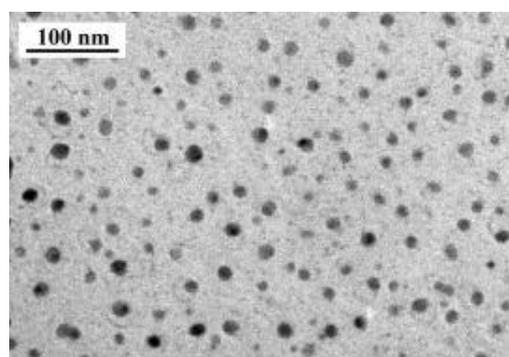


Рис. 2. ПЭМ микрофотография сополимера градиентной структуры с содержанием стирола 60% масс. Блоки полистирола контрастированы бромом (черная фаза)

## СТАЦИОНАРНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ШЕЙКИ В ЛИНЕЙНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ И ВЯЗКОСТЬ ЕГО РАСПЛАВА

Якунин А.Н.

НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 105064 Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр.6, [yakunin@cc.nifhi.ac.ru](mailto:yakunin@cc.nifhi.ac.ru)

Развита основанная на идеях скейлинга методология изучения неравновесных систем. Гибкоцепные полимеры – закристаллизованный из расплава линейный полиэтилен (ЛПЭ) выбран в качестве объекта исследования вследствие очень широкого диапазона доступных значений молекулярной массы (ММ) – являются растворами, как в твердом состоянии, так и в расплаве, причем концы выделенной цепи служат для нее растворителем. При критической степени полимеризации (КСП) все фазы (расплавленное, изотропное твердое и полученные из него ориентированные состояния) тождественны друг другу. Внесение флуктуационных поправок к термодинамическим величинам ЛПЭ дало возможность связать *молекулярную* вероятность столкновения концов цепи вследствие их корреляционного притяжения по механизму де Жена – Гросберга – Хохлова с отношением *макроскопической* диссипирующей энергии в шейке и при разрыве, а также с толщиной аморфных *нанослоев* в исходном изотропном материале. Полученные уравнения количественно согласуются с экспериментальными данными.

Определяемая типом полимерной статистики (Гауссова или Леви – Хинчина) и числом компонент некоего поля упорядочения для второго случая вязкость расплава и коэффициент самодиффузии в зависимости от ММ линейного гибкоцепного полимера следует степенным законам с показателями 3.50, 3.41 или 3.33 и -2.50, -2.05 или -1.65 соответственно в рамках рептации модели вблизи КСП. Колебательно-вращательное Броуновское движение концов цепи вокруг направления течения полимерного расплава следует принять во внимание, чтобы достичь лучшего согласия с экспериментом. Недавние результаты динамической механической и диэлектрической спектроскопии показали значение  $3.5 \pm 0.1$  для вязкостного показателя в расплаве с достаточно длинными цепями, тогда как данные ЯМР привели к величине  $-2.3 \pm 0.1$  для показателя коэффициента самодиффузии коротких цепей. Более ранний анализ результатов, полученных несколькими различными группами авторов, дал значение  $-2.28 \pm 0.05$ , что немедленно позволяет предположить о существовании смешанных состояний с двумя различными статистиками: Гауссовой и Леви – Хинчина. Проверка этой гипотезы требует значительного повышения точности эксперимента. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00669-а).

## **ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА**

**Ярышева А.Ю.\*, Багров Д.В. \*\*, Рухля Е.Г.\*, Ярышева Л.М.\*,**

**Волынский А.Л.\*, Бакеев Н.Ф.\***

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

*Химический\* и Биологический\*\* факультеты, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3*

*[alyonusha@gmail.com](mailto:alyonusha@gmail.com)*

Деформирование аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров в адсорбционно-активных жидких средах (ААС) происходит по механизму крейзинга и позволяет создавать пористые материалы и наноккомпозиты на их основе. В связи с этим важными являются представления об эволюции структуры деформируемого полимера *in situ* в процессе вытяжки в жидкой среде. В данной работе для исследования структуры кристаллических полимеров (ПЭВП, ПП), деформированных в ААС, впервые использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволяющий наблюдать за структурой полимера без удаления жидкой среды в условиях, предотвращающих усадку.

Исследуемые исходные пленки ПЭВП обладали роу-структурой со стопками ламелей, расположенными преимущественно перпендикулярно оси экструзии, в то время как пленки ПП имели изотропную сферолитную структуру. Установлено, что для ПЭВП и ПП деформация в ААС сопровождается образованием фибриллярно-пористой структуры. С увеличением деформации удается наблюдать изгиб, раздвижение ламелей и их фрагментацию на блоки. Для анализа наблюдаемых структурных перестроек были построены распределения, характеризующие изменение большого периода и расстояний между фибриллами при увеличении степени вытяжки. Показано, что изменение большого периода прямо пропорционально степени вытяжки полимера, что свидетельствует о значительном вкладе раздвижения ламелей при деформировании кристаллических полимеров в жидкой среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 12-03-31174-мол\_а, 12-03-00338-а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы НШ-324.2012.3.

## СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА

**Ярышева Л.М., Тарасевич Б.Н., Гроховская Т.Е., Рухля Е.Г., Ярышева А.Ю.,  
Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, yarishev@gmail.com*

В последнее время большое внимание исследователей уделяется вопросам структуры полимеров в нанозатрудненных условиях, когда рост кристаллов ограничен в одном или в нескольких направлениях, и размер этого ограничения соизмерим с размерами макромолекул. Одним из способов получения нанопористых материалов и полимер-полимерных нанокomпозитов на их основе является деформация полимеров в жидких средах по механизму крейзинга. Важной особенностью крейзинга как метода создания пористости в полимерах является то, что изменение условий деформирования и природы жидкой среды позволяет варьировать параметры фибриллярно-пористой структуры. В связи с этим, получаемые методом крейзинга полимер-полимерные нанокomпозиты являются удобными системами для изучения структурообразования полимеров в нанопористых матрицах.

Методами ДСК и ИК-Фурье спектроскопии исследована структура нанокomпозитов, полученных деформированием изотактического ПП в растворах ПЭО различной молекулярной массы. Установлено, что полимер-полимерные нанокomпозиты, полученные методом крейзинга, характеризуются высокой степенью дисперсности компонентов. Затрудненные условия кристаллизации ПЭО в нанопорах приводят к понижению его температуры плавления и уменьшению степени кристалличности. На примере ПП с ПЭО показано, что для полимер-полимерных нанокomпозитов на основе крейзованных полимеров характерна ориентация обоих компонентов - ориентация ПП, обусловленная его деформацией и переходом в высокодисперсное ориентированное фибриллизованное состояние и ориентация ПЭО, связанная с его кристаллизацией в нанопоровом пространстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 12-03-31174-мол\_а, 12-03-00338-а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы НШ-324.2012.3.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

В сборнике принята сквозная нумерация томов (1 том: стр.65-288, 2 том: стр.312-929)

- Ameri T. 594  
Angelov B. 770  
Armand M. 585  
Augustyniak-Yablokow M.A. 462
- Bakaeva Z. 185  
Bar G. 466  
Beginn U. 182  
Billon L. 185  
Brabec C.J. 175, 594  
Broos R. 466  
Bruma M. 277, 877  
Bryuzgin E. 132  
Buback M. 692  
Burghammer M. 782
- Chen J.-P. 680  
Chiska S. 277  
Chisca S. 877  
Chiu Y.-T. 680
- Dijkstra P.J. 466  
Dinescu G. 383  
Donfack P. 872
- Feijen J. 466
- Gelissen A.P. 191
- Hesse P. 692  
Hutchinson R.A. 691, 692
- Jonusauskas G. 649
- Kausch-Busies N. 594  
Kenmotsu T. 683  
Kimenai A.J. 466  
Kissin Y.V. 413, 414  
Knop K. 616  
Koeckelberghs G. 660  
Korolkov I.V. 382  
Korolev K. 132
- Li L. 157  
Lingwood M. 157  
Lyubartsev A.P. 213
- Madsen L.A. 157  
Marque S.R. 97  
Mashentseva A.A. 382  
Materny A. 872  
Mes E.P.C. 466
- Min J. 175, 594  
Mitu B. 383  
Moeller M. 157  
Müller A.H.E. 191
- Navrotskiy A. 132  
Nishide H. 132  
Niyazova D.T. 382  
Novakov I. 132
- Osada Y. 131  
Oyaizu K. 132
- Persoons A. 660  
Pipich V. 770  
Plamper F. 152, 539  
Plamper F.A. 191
- Rosenthal M. 157, 466, 782  
Rueda J.J.H. 157, 782
- Sava I. 277, 877  
Shubert U.S. 616  
Sijbrandi N.J. 466  
Stepanek P. 185  
Surcin C. 585
- Tadyszak K. 462  
Talmon Y. 539  
Taltenov A.A. 382  
Takahashi K. 132
- Verbiest T. 660  
Vidal F. 585
- Wandrey C. 602  
Wolf A. 191
- Xiong Y. 141
- Yao P. 141  
Yoshikawa K. 683
- Zdorovets M.V. 382  
Zhang H. 157  
Zhang Qiushi 145  
Zhu X. 157
- Абаева А.Ф. 568  
Абакумов М.А. 477, 532  
Абакумова Т.О. 149, 465  
Абаляева В.В. 254, 709
- Абдикаримов М.Н. 464, 710  
Абдрахманова Л.А. 313, 890, 711  
Абдрашитов Э.Ф. 712  
Абдуллина К.Д. 319  
Абдурашидова Г.С. 713  
Абдусаламов А.В. 200  
Абилов Ж.А. 541  
Аблеев Р.И. 663  
Абрамов И.Г. 385, 583  
Абрамчук С.С. 91, 719  
Абрашитова К.А. 608  
Авдеева Д.Н. 314  
Агеева Т.А. 435, 636  
Агибаева Л. 515  
Агибаева Л.Э. 519  
Агина Е.В. 163  
Адамова Л.В. 611  
Акентьев А.В. 176  
Акопова Т.А. 487  
Аксенова И.В. 885  
Аксенова Н.П. 476  
Аладышев А.М. 116, 580  
Алдошин С.М. 236  
Александров А.И. 325  
Александров В.А. 332, 742, 850  
Александрова В.А. 139  
Александрова Г.П. 480  
Алексамян К.В. 151  
Алексашкин А.Д. 465  
Алексеева Л.Г. 135  
Алексеев В.В. 775  
Алентьев А.Ю. 164, 277, 605  
Алиев М.А. 662  
Алиев Х.С. 785  
Алимханова Ш.Г. 404  
Алиновская В.А. 512, 513  
Аллаяров С.Р. 456  
Алферов К.А. 95  
Алькенова Г.Т. 572  
Альтшулер Г.Н. 170  
Амелёхина Н.Г. 191  
Амиров Р.Р. 184  
Амирова А.И. 196, 540, 609  
Амирова Л.М. 726  
Амирова Л.Р. 715, 911  
Ананьева Т.Д. 94, 540, 538  
Андреев Е.А. 504  
Андреева Л.Н. 500, 632  
Андрианова Г.П. 916

- Андрианова Я.В.** 642  
**Андросова О.Г.** 577  
**Анисимов Д.А.** 163  
**Анохин Д.В.** 157, 466  
**Анохина М.С.** 387  
**Антимонов С.В.** 668, 669  
**Антина Л.А.** 870  
**Антипов А.Е.** 830  
**Антипов Е.М.** 249, 266, 466, 901  
**Антонов С.В.** 736, 912  
**Аншин В.С.** 716  
**Апальков А.В.** 922  
**Апель П.Ю.** 811  
**Апратина К.В.** 270, 467  
**Ардашева Л.П.** 717  
**Аржаков М.С.** 569, 570  
**Аржакова О.В.** 718, 719  
**Аронзон Б.А.** 274  
**Артемов М.В.** 199  
**Арутюнянц А.А.** 449, 450  
**Аскадский А.А.** 235, 507  
**Атовмян Е.Г.** 96, 183  
**Аулов В.А.** 830  
**Афанасьев Е.С.** 235  
**Ахмадеева Л.И.** 195, 629, 660  
**Ахмадова Д.А.** 607  
**Ахмедьянова Р.А.** 315, 316  
**Ахметкалиева Р.А.** 543  
**Ахметханов Р.М.** 767  
**Ахметшина А.И.** 314  
**Аширов Р.В.** 323, 359, 373  
**Ашуров Н.Ш.** 335, 409
- Бабин А.Н.** 760, 898  
**Бабин И.А.** 191  
**Бабкина О.Н.** 324, 439, 440  
**Бабуркин К.А.** 329  
**Багинова Т.Н.** 369  
**Багитова Ж.К.** 874, 875  
**Багров Д.В.** 494, 720, 928  
**Багрянская Е.Г.** 97, 353, 354  
**Бадалян В.Е.** 432  
**Бадамшина Э.Р.** 86, 317  
**Баженов С.Л.** 234  
**Базаров Ю.М.** 723  
**Байгильдин В.А.** 455, 468  
**Байджанов А.Р.** 664, 721, 688  
**Бакалова М.** 469  
**Бакеев Н.Ф.** 237, 278, 284, 718, 719, 865, 900, 928, 929  
**Бакеева И.В.** 571, 615  
**Бакина Л.И.** 467
- Бакиров А.В.** 163, 553, 182  
**Бакирова И.Н.** 750, 854  
**Баклагина Ю.Г.** 574, 881  
**Баклаушев В.П.** 149  
**Бакова Г.М.** 388  
**Бакулева Н.П.** 250  
**Бакытбеков Р.К.** 371  
**Балабаев Н.К.** 206, 210, 212, 231, 702  
**Балакаева И.В.** 203  
**Балакин В.М.** 318, 319  
**Балакина М.Ю.** 554, 564  
**Балалаева И.В.** 94  
**Бандурян С.И.** 620  
**Барабанов В.П.** 258  
**Барабанова А.И.** 235, 722  
**Барабанова Н.Н.** 672  
**Барабаш Е.С.** 766  
**Баранец И.В.** 663  
**Баранец Ю.Н.** 798  
**Баранников В.П.** 723  
**Баранников М.В.** 723  
**Баранов А.Н.** 753  
**Баранов В.Н.** 757  
**Баранов И.А.** 270  
**Баранов О.В.** 364  
**Баранцова А.** 761  
**Баранцова А.В.** 724  
**Барашкова И.И.** 613  
**Барелко В.В.** 236  
**Барник М.И.** 592  
**Барнягина О.В.** 115, 431  
**Баруздина О.С.** 664, 688, 721  
**Барышников М.Г.** 668, 669  
**Баскаков А.А.** 725  
**Баскаков С.А.** 374  
**Батенькин М.А.** 283  
**Батталов Э.М.** 320  
**Батуашвили М.Р.** 321  
**Батырбеков Е.О.** 470, 471  
**Беганцова Ю.Е.** 559  
**Бегунов Р.С.** 556  
**Бегунов Р.С.** 563  
**Бедин С.А.** 713  
**Безаметнов О.Н.** 726  
**Безрукова М.А.** 500, 632, 660  
**Безъязычная Т.В.** 221  
**Бейдер Э.Я.** 860  
**Бейсембаева Д.Р.** 573  
**Бекмагамбетова К.Х.** 902  
**Бексултанов Ж.** 515  
**Бектуров Е.А.** 917  
**Белавцева Е.М.** 907  
**Белевцев Я.Е.** 531  
**Белкина С.А.** 248
- Белобржецкая-Коста Л.Н.** 557  
**Белов Г.П.** 95, 98  
**Белов Н.А.** 164, 277, 727  
**Белов П.А.** 261  
**Белогорохов И.А.** 575  
**Беломоина Н.М.** 322, 563  
**Белоусов С.И.** 268, 728  
**Беляев А.Ю.** 140, 295  
**Беляев В.В.** 219, 672  
**Беляева Е.В.** 194  
**Беляева Т.Н.** 729  
**Бережницкая А.С.** 587  
**Березин А.С.** 610, 730  
**Березин И.А.** 582  
**Березин М.П.** 878  
**Березкин А.В.** 208  
**Березкина Н.Г.** 812  
**Березнев С.** 165  
**Берендяев В.И.** 558, 559  
**Бержец В.М.** 135  
**Беркович А.К.** 199, 255, 731  
**Берлин А.А.** 206  
**Берлин Ал.Ал.** 66, 153  
**Бермешев М.В.** 288  
**Бермешева Е.В.** 736  
**Бессонова Н.П.** 281  
**Бибиков С.Б.** 558  
**Биглова Ю.Н.** 166  
**Билибин А.Ю.** 87, 176, 195, 360, 361, 621, 628, 629  
**Биличенко Ю.В.** 123  
**Бильдюкевич А.В.** 859, 861  
**Бильдюкевич Т.Д.** 328  
**Бирштейн Т.М.** 204, 210, 228, 229, 686  
**Благодатских И.В.** 112, 507, 653, 749  
**Благонаравова А.С.** 496  
**Блинникова З.К.** 89, 287  
**Блинов Е.В.** 260  
**Блохина А.С.** 611  
**Бободжонова Г.Н.** 484  
**Боброва Н.В.** 279, 617  
**Бобровский А.Ю.** 154, 178  
**Богатыренко В.Р.** 254  
**Богданов Б.Д.** 190  
**Богданов Д.Л.** 672  
**Богданова Л.М.** 256, 732  
**Богданова О.И.** 257  
**Богданова С.А.** 258, 654, 752  
**Богданович С.П.** 856  
**Богдашкина Д.В.** 612  
**Богомоллова О.Э.** 167, 560  
**Богомоллова Т.Б.** 548  
**Богорад Н.Н.** 94, 194

- Боева Ж.А.** 168  
**Боженкова Г.С.** 323, 359  
**Божок В.П.** 420  
**Бойко Г.И.** 516  
**Бойко Н.И.** 99, 155, 592  
**Бойко Ю.М.** 244, 271, 733  
**Бокун В.Ч.** 712  
**Болотова М.В.** 734  
**Больщиков Б.Д.** 699, 700  
**Бонарцев А.П.** 494  
**Бонарцева Г.А.** 494  
**Бондалетов В.Г.** 665  
**Бондаренко Г.В.** 772  
**Бондаренко Г.Н.** 846, 912  
**Боргеков Д.Б.** 573  
**Борисенко М.С.** 495  
**Борисов О.В.** 185, 666  
**Борисов Г.В.** 665  
**Борисов К.М.** 916  
**Борисов О.В.** 204  
**Борисова М.Э.** 561, 562  
**Борисова Н.А.** 502  
**Борисова Н.С.** 900  
**Борисова О.В.** 185  
**Борисюк С.С.** 114  
**Боровикова Л.Н.** 144, 490  
**Бородин И.П.** 667  
**Бородина И.А.** 808  
**Бородулина Т.А.** 736, 912  
**Борщев О.В.** 163, 590, 169  
**Ботвин В.В.** 527  
**Ботвинова О.А.** 735  
**Бочек А.М.** 480, 336  
**Бочкарев Л.Н.** 559  
**Бояндин А.Н.** 472  
**Бравая Н.М.** 324, 439, 440  
**Бранцева Т.В.** 736  
**Бревнов П.Н.** 245, 259  
**Бригаднов К.А.** 123  
**Бронштейн Л.М.** 126, 272, 459  
**Брунилин Р.В.** 888  
**Брюзгин Е.В.** 737  
**Бубнов Ю.Н.** 405  
**Бубнова А.С.** 724  
**Бубнова М.Л.** 113, 173  
**Бугаков М.А.** 99, 155, 592  
**Бугримов А.Л.** 672  
**Бугров А.Н.** 770  
**Будаговский И.А.** 592  
**Будков Ю.А.** 216, 622  
**Бузин А.И.** 281  
**Бузин М.И.** 127, 325, 326, 531, 805, 907  
**Бузин А.И.** 269  
**Букартик Н.М.** 899  
**Булах А.Б.** 666  
**Булгакова С.А.** 179, 386, 779  
**Булычев Н.А.** 738, 739  
**Булычева Е.Г.** 322, 563  
**Бульенков Н.А.** 220  
**Бурашева Г.Ш.** 541  
**Бурбан А.Ф.** 479  
**Бурдуковский В.Ф.** 444  
**Бурибаева М.С.** 501  
**Бурилов А.Р.** 715, 911  
**Бурилова Е.А.** 184  
**Бурмистров А.А.** 907  
**Бурнашев А.И.** 711  
**Буров С.В.** 445  
**Бурова Т.В.** 129, 141, 488  
**Бурсиан А.Э.** 196  
**Буряк А.К.** 656  
**Бусыгина Е.А.** 327  
**Бусько Н.** 761  
**Бусько Н.А.** 724  
**Бутовская Г.В.** 509, 652  
**Бутрим Н.С.** 328  
**Бутрим С.М.** 328  
**Бухаркина Т.В.** 734  
**Буховец Е.В.** 329  
**Бушин С.В.** 500, 660  
**Быков Л.А.** 236  
**Быкова И.А.** 457  
**Быковский Д.В.** 473  
**Бычков Д.А.** 149, 532  
**Бычковский П.М.** 512, 513  
**Бычук М.А.** 474  
**Ваганова Л.Б.** 330  
**Вагнер С.А.** 217  
**Вакулюк П.В.** 479  
**Валеев Р.Р.** 320  
**Валенков А.** 923  
**Валетова Н.Б.** 344  
**Валиев М.В.** 547  
**Валуев И.Л.** 142, 475  
**Валуев Л.И.** 71  
**Валуева С.В.** 331  
**Валяева А.Н.** 556, 563  
**Ванников А.В.** 834, 849  
**Ванчугова Л.В.** 475  
**Варганов Р.Д.** 485  
**Варнавский А.Н.** 740, 741  
**Варюхин В.В.** 332, 742  
**Василевская В.В.** 141, 670, 682, 683  
**Василевская С.П.** 668, 669  
**Василенко И.В.** 111  
**Василенко Н.Г.** 106  
**Васильев А.Л.** 274  
**Васильев В.Г.** 322, 613, 907  
**Васильева Е.В.** 100  
**Васнев В.А.** 364, 502  
**Вассерман А.М.** 613  
**Вассерман Л.А.** 476, 613  
**Вахонина Т.А.** 554, 564  
**Вениаминов А.В.** 603  
**Вережников В.Н.** 408  
**Верижников М.Л.** 882  
**Веровкин А.** 923  
**Вершинин Н.Н.** 254, 709  
**Вершинина Ю.С.** 614  
**Визвои А.** 743  
**Викторова Е.Н.** 679  
**Вильданова Р.Р.** 534  
**Виноградова Л.В.** 625, 820  
**Вихорева Г.А.** 139, 887  
**Вишневецкий Д.В.** 101  
**Вишневский К.В.** 333, 836  
**Власов П.В.** 279  
**Власов П.С.** 397, 585, 602, 631  
**Власова К.Ю.** 477  
**Власова Н.М.** 318  
**Власова Н.П.** 744  
**Восейков Р.В.** 478  
**Войлов Д.Н.** 183  
**Волков А.Я.** 763  
**Волков В.А.** 887  
**Волков В.В.** 114  
**Волков И.В.** 745  
**Волков И.О.** 250, 907  
**Волкова А.В.** 442  
**Волкова И.Ф.** 483  
**Волкова Л.М.** 907  
**Волкова Н.Н.** 256  
**Волкова Т.В.** 118  
**Волкова Ю.А.** 586  
**Волова Т.Г.** 472  
**Волошинец В.А.** 334, 746  
**Волчек Б.З.** 243  
**Волынский А.Л.** 237, 278, 284, 718, 719, 865, 900, 928, 929  
**Вольфсон С.И.** 814, 905  
**Воробьев А.В.** 822  
**Воробьев А.Ю.** 747  
**Воронин О.Г.** 504, 518  
**Воронова Н.А.** 748  
**Ворошилова Т.М.** 490  
**Вортман М.Я.** 479, 565  
**Восканян П.С.** 432  
**Вохидова Н.Р.** 335, 336  
**Вретик Л.А.** 337  
**Вшивков С.А.** 659  
**Выгодский Я.С.** 118, 235, 585, 602, 391  
**Вылегжанина М.Э.** 331  
**Высоцкая М.А.** 879

Вышиванная О.В. 653, 749  
 Габитов И.Т. 767  
 Гавлина О.Т. 170  
 Гаврилов А.А. 233, 517  
 Гаврилов Ю.А. 395  
 Гаврилов Ю.В. 734  
 Гаврилова И.И. 275, 445  
 Гаврилова Н.Д. 822  
 Гаврилова Н.Н. 288  
 Гагарин М.В. 355, 673  
 Гагиева С.Ч. 102, 413, 414  
 Гайдадин А.Н. 815  
 Гайдар А.И. 462  
 Галашина Н.М. 414  
 Галибеев С.С. 115  
 Галимзянова Р.Ю. 528  
 Галиуллин А.Н. 440  
 Галкина Н.В. 750  
 Галлямов А.А. 319  
 Гальбрайт Л.С. 630  
 Галяметдинов Ю.Г. 654,  
 752, 904  
 Галяс А.Г. 659  
 Ганиев Р.Ф. 681  
 Гарехбаш Н. 751  
 Гарина Е.С. 405  
 Гарифуллин Д.Ш. 318, 319  
 Гаришин О.К. 764  
 Гасанова Л.Г. 810  
 Гасилова Е.Р. 480  
 Гатауллин А.Р. 752  
 Гафурова М.П. 86  
 Гвоздик Н.А. 731  
 Гелис В.М. 170  
 Генералова А.Н. 505  
 Георгиу И.Ф. 753  
 Герасименко С.А. 754  
 Герасин В.А. 249, 266, 764,  
 872  
 Гераськина Е.В. 338, 421  
 Гервиц Л.Л. 391  
 Гилева Н.Г. 339  
 Гильман А.Б. 340, 383, 410,  
 411, 462, 463, 557, 755  
 Гирбасова Н.В. 621  
 Глаголев М.К. 682  
 Глаголева А.А. 670, 756  
 Гладких Ю.Ю. 925  
 Глебова Ю.А. 757, 758  
 Глова А.Д. 224  
 Глуховской В.С. 260  
 Говорун Е.Н. 218  
 Годовский Д.Ю. 560  
 Гойхман М.Я. 566  
 Голиков И.В. 896  
 Голикова О.А. 739

Голова Л.К. 78  
 Голованов Р.Ю. 870  
 Головин Ю.И. 477  
 Голодков О.Н. 95, 98  
 Голотина Л.А. 759  
 Голуб Н.В. 512, 513  
 Голубева Н.Д. 365  
 Голубь А.С. 805  
 Голяновская С.А. 476  
 Гомза Ю.П. 906  
 Горбаткина Ю.А. 280, 802  
 Горбунов А.И. 450  
 Горбунова И.Ю. 671, 341,  
 481  
 Горбунова Е.М. 499  
 Гордеев С.А. 777  
 Гореленков В.К. 748  
 Горелов Ю.П. 799  
 Горина С.Ю. 482  
 Горкунов М.В. 601  
 Городов В.В. 127  
 Горчакова В.М. 739  
 Горчев В.Ф. 493, 521  
 Горшкова И.А. 774  
 Горшкова М.Ю. 483  
 Горшкова Р.М. 136, 484,  
 547  
 Горшарик Н.Д. 876  
 Господинова Н.П. 406  
 Гостев А.И. 114, 342, 343,  
 424  
 Готлиб Ю.Я. 210  
 Гофман И.В. 566, 839  
 Гранчак В.М. 599  
 Грачев В.П. 113, 388  
 Грачева Т.А. 467  
 Гребенева Т.А. 760, 898  
 Гребенник Е.А. 505  
 Грибкова О.Л. 406, 834, 849  
 Григорьев М.М. 898  
 Григорьев Т.Е. 485  
 Григорян Э.С. 483  
 Гриднев А.А. 103  
 Гринберг В.Я. 129, 141, 488  
 Гринберг Н.В. 129, 141, 488  
 Грингольц М.Л. 347  
 Гринев В.Г. 429, 812  
 Гриневич Р.С. 189  
 Гриненко Н.Ф. 149  
 Гринфельд Е.А. 104  
 Гринюк Е.В. 652  
 Грицкова И.А. 143, 722  
 Гришин Д.Ф. 88, 105, 179,  
 330, 344, 380, 407  
 Гришин И.Д. 105, 179  
 Грищенко В. 761  
 Грищенко В.К. 599, 724

Грищук А.А. 183, 567, 96  
 Гродзюк Г.Я. 565  
 Гросберг А.Ю. 72  
 Гроховская Т.Е. 929  
 Грошикова А.Р. 523  
 Грушина В.В. 762  
 Грязнова И.М. 615  
 Губанова Г.Н. 593, 763  
 Губарев А.С. 275, 616, 631  
 Губарев Е.А. 520  
 Губин С.П. 909  
 Губский И.Л. 149, 465  
 Гудзенко Н.А. 724  
 Гуленова М.В. 880  
 Гулий Н.С. 566  
 Гуллер А.Е. 505  
 Гуменная М.А. 595, 596,  
 604, 162  
 Гумеров А.М. 314  
 Гумерова О.Р. 358  
 Гумирова В.Н. 713  
 Гуревич Я.М. 760, 898  
 Гуров Ю.П. 368  
 Гурова Д.А. 386  
 Гурский М.Е. 405  
 Гуртовенко А.А. 687  
 Гурьева Л.Л. 456, 567  
 Гусарова Е.Б. 206  
 Гусев Д.О. 345, 883  
 Гусев С.А. 885  
 Гусев Ю.К. 260, 346  
 Гусева М.А. 249, 764, 872  
 Гуськова О.А. 406  
 Гуцал А.В. 765  
 Даванков В.А. 89, 287, 790,  
 823  
 Давискиба П.М. 599  
 Давлетбаев Р.С. 314, 358  
 Давлетбаева И.М. 314, 358  
 Давыдова Н.К. 129  
 Дадиванян А.К. 219, 672  
 Дайнеко С.И. 531  
 Данилов Е.А. 734  
 Данченко Ю.М. 766  
 Даринский А.А. 205, 226,  
 684  
 Даутова А.Н. 486  
 Деваев А.Р. 339  
 Дегавцова В.П. 581  
 Деев И.С. 261  
 Деев С.М. 505  
 Дембо К.А. 250  
 Дементьева О.В. 895  
 Демина Т.С. 487  
 Демченко А.И. 106  
 Демченко Н.В. 106

- Денисова В.Н. 283  
 Денисова Ю.И. 347  
 Дергунов М.А. 348, 349  
 Дергунов С.А. 348, 349  
 Дериков Я.И. 350  
 Джавадян Э.А. 732  
 Джардималиева Г.И. 365, 866, 919  
 Джатиева Р.Д. 181  
 Джусипбеков У.Ж. 893  
 Дзараева Л.Б. 568  
 Дзедоева А.С. 450  
 Дзидзигури Э.Л. 846  
 Дмитриев И.Ю. 617  
 Дмитряков П.В. 281  
 Добровольская И.П. 253  
 Добродумов А.В. 342, 445  
 Доброхотов О.В. 385, 583  
 Добрынин С. 353  
 Долгова А.А. 718, 719  
 Долгова Е.В. 351  
 Должников В.С. 569, 570  
 Домнина Н.С. 397  
 Донецкая С.А. 768  
 Дорожкин В.П. 833  
 Дорохов В.Г. 236  
 Дорош М.Ю. 445  
 Дремова Н.Н. 709  
 Дресвянина Е.Н. 253  
 Дроздов М.Н. 880  
 Дронов М.А. 575  
 Дружинина Т.В. 786  
 Дубова Е.А. 447  
 Дубовик А.С. 129, 141, 488  
 Дубровский В.В. 856  
 Дукова С.В. 356  
 Дурас А.О. 333  
 Дутов М.Д. 452  
 Дуфлот В.Р. 447  
 Духанина Е.Г. 352  
 Дышин А.А. 772  
 Дьякова М.Г. 351
- Евлампиева Н.П. 156, 489, 520, 651  
 Евсеева Т.Г. 468, 603  
 Егоров А.Е. 418  
 Егоров В.М. 243  
 Егоров Д.И. 769  
 Егорова Е.А. 571  
 Еделева М.В. 97, 353, 354  
 Ежов А.А. 148, 350, 576, 264  
 Ежова А.А. 143  
 Ездакова К.В. 770  
 Елинсон В.М. 146, 383  
 Елисеева А.Е. 771  
 Елисеева О.В. 772
- Елохин В.А. 574  
 Ельяшевич Г.К. 242, 279, 617  
 Емельянов А.И. 773, 862  
 Емельянов Г.А. 262, 697  
 Ергожин Е.Е. 400, 910  
 Ерёмкин С.М. 431  
 Ерицян В.К. 432  
 Ермакова И.Н. 355, 673  
 Ермакова Т.Г. 862  
 Ермахамбетова Б.Б. 371, 515  
 Ерухимович И.Я. 73, 488  
 Ершов Д.Ю. 144, 490  
 Ефимов А.В. 234, 900  
 Ефимов О.Н. 254, 709  
 Ефимова А.А. 491, 492, 497
- Жарков И.В. 324, 439  
 Жатканбаева Ж.К. 544  
 Желиговская Е.А. 220  
 Желтоножская Т.Б. 906, 493, 506, 521, 522  
 Жигалина В.Г. 591  
 Жигунов А.Н. 406  
 Жиженков В.В. 774  
 Жирнов А.Е. 569, 570  
 Жирякова М.В. 197, 618  
 Житов Р.Г. 775  
 Жубанов Б.А. 417, 902, 903  
 Жуйков В.А. 494  
 Жук И.В. 527  
 Жукова Н.А. 588  
 Жулина Е.Б. 185, 204, 666  
 Журавлева Т.С. 783, 793  
 Журавлева Ю.И. 184  
 Журкин Д.В. 674
- Забалуева Н.П. 713  
 Забегаева О.Н. 118  
 Заборина О.Е. 387, 619, 640  
 Заборова О.В. 152, 539  
 Завгороднев Ю.В. 249, 776, 777  
 Завин Б.Г. 235, 446, 907  
 Завьялов С.А. 274, 783, 793  
 Завьялова М.С. 397  
 Загний В.В. 337  
 Задеренко Т.В. 778  
 Заиченко А.С. 401  
 Зайдуллин И.С. 534  
 Зайцев Б.Д. 808  
 Зайцев И.С. 914  
 Зайцев К.В. 111  
 Зайцев С.Д. 100, 356, 386, 779, 392
- Зайцев С.Ю. 675, 676, 780, 914  
 Зайцева А.В. 895  
 Зайцева В.В. 675, 676  
 Зайцева Г.С. 111  
 Закиров И.М. 752  
 Закревский В.А. 733, 892  
 Замышляева О.Г. 357, 647  
 Зансохова М.Ф. 638  
 Зануага М. 761  
 Заремский М.Ю. 185, 90, 405  
 Зарипов И.И. 358  
 Захаров А.Н. 428  
 Захаров В.В. 603  
 Захарова Е.М. 320  
 Захарова Н.В. 495, 540  
 Захарова Н.А. 804  
 Захарова Ю.А. 128  
 Захарченко А.С. 781  
 Зачернюк Б.А. 384  
 Звукова Н.Д. 454  
 Звягин А.В. 505  
 Здвижков А.Т. 325, 326  
 Здоровец М.В. 573  
 Зезин А.А. 91, 719, 773  
 Зезин А.Б. 74, 189, 191, 638, 641, 843  
 Зезин С.Б. 91, 843, 852  
 Зезина Е.А. 719, 773  
 Зеленецкий А.Н. 487, 545  
 Зеленковский В.М. 221  
 Зеленцов С.В. 496  
 Земляков Д.И. 323, 359  
 Земцова М.А. 601  
 Зенитова Л.А. 486, 794  
 Зинатуллина Р.С. 166  
 Зинченко А. 198  
 Зиятдинова А.Б. 184  
 Злобинский Ю.И. 119  
 Золотова Ю.И. 445, 500, 632  
 Золотухина С.Ю. 642  
 Золотько А.С. 592  
 Зорин И.М. 176, 190, 195, 360, 361, 442, 628, 629, 87  
 Зоткин И.И. 496  
 Зотова О.С. 356  
 Зубавичус Я.В. 274, 788  
 Зубов В.П. 75, 135, 351, 505, 526, 571  
 Зубова Е.А. 206, 222  
 Зубова Н.Г. 803
- Ибраева А.К. 399

- Иванов В.А. 170, 207, 677, 680, 698, 788, 790  
 Иванов В.Ф. 834, 849  
 Иванов Д.А. 157, 782, 466  
 Иванов И.В. 362  
 Иванов М.Г. 155  
 Иванов О.М. 811  
 Иванов П.Л. 546  
 Иванова А.Н. 678  
 Иванова В.О. 195  
 Иванова Н.В. 554, 564  
 Иванова О.П. 783  
 Иванова Т.С. 479, 565  
 Иванчев С.С. 158, 578  
 Иванчихина А.В. 273  
 Иванькова Е.М. 244, 253  
 Иванюк А.В. 119  
 Ивашков О.В. 497  
 Игнатовская М.В. 522  
 Идрисов Р.А. 588  
 Израйлит В.В. 498  
 Изумрудов В.А. 148, 186, 618, 483  
 Ильгач Д.М. 94, 194, 362  
 Ильин А.А. 499  
 Ильичев В.А. 559  
 Ильчук Г.А. 899  
 Ильясова А.Н. 870  
 Ильяш М.Ю. 226, 689  
 Иманбаев Р.Т. 500, 540  
 Индейкин Е.А. 744, 804, 806, 816, 832, 889, 896  
 Иноятова Ф.Х. 130  
 Иовлева М.М. 620  
 Ионов А.Н. 171  
 Ионычев Б.Н. 120  
 Иорданский А.Л. 494  
 Ирмухаметова Г.С. 370, 371, 501  
 Искаков Р.М. 902, 903, 417  
 Исламова Р.М. 363  
 Ислентьев С.В. 318  
 Исмаилова А.Б. 470, 471  
 Исмаилова К.К. 400  
 Исмаилова Р.С. 784, 785  
 Истомина А.В. 786  
 Истратов В.В. 364, 502  
 Иттел С.Д. 103  
 Ихтиярова Г.А. 607
- Кабанов А.В. 77, 149, 189, 465, 477, 532  
 Кабанова Л.В. 496  
 Кабачий Ю.А. 805  
 Каберов Л.И. 621  
 Каблов В.Ф. 248  
 Казаков А.И. 365
- Казаков В.А. 579  
 Казанский А.Г. 825  
 Казанцев О.А. 421  
 Казанцева В.В. 454  
 Калдыбеков Д.Б. 412  
 Калинина А.А. 106, 127  
 Калинина К.С. 365  
 Камалова Д.И. 366  
 Каминский В.А. 92  
 Канагатов Б.Х. 353, 354  
 Канатьева А.Ю. 679  
 Канатьева А.Ю. 787  
 Кандырин Л.Б. 826, 826  
 Капралова В.М. 538  
 Капрельянц А.С. 535  
 Капустин Д.В. 526  
 Каргов С.И. 170, 788, 790  
 Карева Н.Д. 409  
 Каримова Г.Р. 750  
 Карлов С.С. 111  
 Карманова О.В. 789, 897  
 Карнаух Г.Е. 187  
 Карпачева Г.П. 846  
 Карпенко М.А. 378  
 Карпушкин Е.А. 199  
 Карпюк Е.А. 788, 790  
 Карякин А.А. 107, 504, 518  
 Касперович А.В. 367, 368  
 Касьмова Д.Т. 845  
 Касьяненко Н.А. 145  
 Каширина Е.И. 135  
 Каштанов Е.А. 791  
 Квасников М.Ю. 238  
 Квачадзе Н.Г. 774, 792  
 Квятковский А.Л. 634  
 Кепман А.В. 740, 741  
 Кербер М.Л. 671  
 Кечекьян А.С. 164, 239, 267, 340  
 Кештов М.Л. 250, 276  
 Кижняев В.Н. 108, 369, 775  
 Кикоть И.П. 222  
 Кильдеева Н.Р. 240, 503, 643  
 Ким В.Е. 370, 371  
 Ким М.А. 760, 898, 348  
 Кимельблат В.И. 745, 703  
 Киппер А.И. 144, 490  
 Киреев В.В. 123, 434  
 Кириллюк И.А. 97, 353  
 Кирюхин Д.П. 109, 236, 372, 374, 375, 390  
 Киселев А.С. 286  
 Киселев М.Б. 779  
 Киселев М.Г. 216, 772  
 Киселев С.А. 373  
 Китаева Н.С. 457, 842, 922
- Кичигина Г.А. 236, 374, 375, 390  
 Кишилов С.М. 110, 725  
 Клапшина Л.Г. 94  
 Клеймюк Е.А. 651  
 Клепко В.В. 162  
 Клечковская В.В. 574  
 Клещева Н.А. 203, 203, 393, 394, 423, 535  
 Клименко И.В. 793  
 Клименко Н.С. 595, 596, 604, 162  
 Климов В.В. 737  
 Климчук Д.О. 906  
 Климчук Д.А. 493, 521, 522  
 Кличева О.Б. 376  
 Клюев А.Ю. 876  
 Клямкина А.Н. 116, 249, 580  
 Клячко Н.Л. 465, 477  
 Книжникова И.С. 598  
 Кобец Л.П. 261  
 Кобзарь Я.Л. 377, 436  
 Кобина Н.Н. 741  
 Ковалева Н.А. 222  
 Коваль В.Н. 856  
 Коварский А.Л. 558  
 Ковригина Т.В. 572  
 Кожевникова И.В. 794  
 Козлов В.В. 263  
 Козлов В.Г. 381, 415  
 Козлов Н.Г. 876  
 Козлова О.В. 781  
 Койс Ю. 165  
 Койфман О.И. 435, 636  
 Кокарев М.Ж. 573  
 Кокурина Н.Ю. 791  
 Колендо А. 584  
 Колесников А.Л. 216, 622  
 Колесникова Н.Н. 508, 824, 828  
 Колесов В.В. 808  
 Колесов С.В. 122, 402, 403, 460, 461, 534  
 Колзунова Л.Г. 378  
 Колоколкина Н.В. 857  
 Колосов Н.А. 379  
 Колосова О.Ю. 623, 640, 851  
 Колсанова Е.В. 655  
 Колякина Е.В. 380  
 Комар Л.А. 795, 796, 837  
 Комаров П.В. 223, 680  
 Комарова Г.А. 193  
 Комкова М.А. 504  
 Комкова О.М. 580  
 Кондратенко М.С. 560, 600

- Кондратьева Е.А.** 623  
**Кондрашов Э.К.** 922  
**Кондюрин А.В.** 796  
**Кононова С.В.** 574, 763  
**Константинова Т.Н.** 476  
**Конюхова Е.В.** 240  
**Копица Г.П.** 770  
**Коптелов А.А.** 797, 798  
**Коптелов И.А.** 797  
**Коптяева Е.И.** 514  
**Копылов А.В.** 730  
**Копылова Н.А.** 100, 120  
**Коржова С.А.** 862  
**Коригодский А.А.** 569  
**Корлюков А.А.** 446  
**Корниенко П.В.** 799  
**Корнилов В.М.** 174  
**Коровин А.Н.** 800  
**Коровина Н.А.** 381, 415, 529, 801  
**Королев А.А.** 679, 787  
**Королев К.А.** 737  
**Королев Ю.М.** 912  
**Королева А.В.** 508  
**Короткова Н.П.** 398  
**Коротченко Н.М.** 527  
**Корохин Р.А.** 280, 820  
**Корчагина А.В.** 532  
**Корчина Л.В.** 803  
**Корыткова Э.Н.** 763  
**Корюкалов Д.В.** 318  
**Косандрович Е.Г.** 221, 823  
**Косолапов А.Н.** 441  
**Коссов А.А.** 172  
**Костенко С.Н.** 492  
**Костерова Р.И.** 512  
**Костина Ю.В.** 159, 282, 725  
**Костюк С.В.** 111  
**Котельников В.А.** 118  
**Котова Д.С.** 804  
**Котова М.С.** 575  
**Котомин С.В.** 264  
**Коттэ Э.** 489  
**Кочев С.Ю.** 805  
**Кочкина Н.В.** 806  
**Кочкина Н.Е.** 681, 807  
**Кочнева И.К.** 505  
**Кочнева И.С.** 173  
**Кошелев К.Б.** 696  
**Кравец Л.И.** 146, 383  
**Кравцова В.Д.** 417, 902, 903  
**Кравченко И.В.** 217  
**Крайкин В.А.** 320, 339, 418, 461, 460  
**Крамаренко Е.Ю.** 230, 241, 808  
**Красильникова О.К.** 536  
**Краснов А.П.** 250  
**Краснопеева Е.Л.** 820  
**Красова А.С.** 194  
**Крашенинников В.Г.** 259, 395, 580, 812, 813, 429  
**Краюхина М.А.** 749  
**Кремнев Р.В.** 574  
**Кретон К.** 225  
**Кривогуз Ю.М.** 809  
**Криничная Е.П.** 783  
**Кристи М.** 763  
**Крицкая Д.А.** 712  
**Кротова О.А.** 367  
**Круглова Е.Н.** 270  
**Круль Л.П.** 509, 652, 661  
**Крутько Е.С.** 286  
**Кручинина Е.В.** 574  
**Крылов А.В.** 482  
**Крылова И.А.** 238  
**Крючкова С.В.** 810  
**Кряжев Д.В.** 756  
**Кубарьков А.В.** 873  
**Кувайцева М.А.** 713, 811  
**Кудайбергенов С.Е.** 844, 917  
**Кудинова О.И.** 245, 812, 813  
**Кудрявцев Я.В.** 80, 208, 347  
**Кудряшова И.Н.** 384  
**Кудышкин В.О.** 707  
**Кузина А.Н.** 187  
**Кузина С.И.** 390  
**Кузнецов А.А.** 92, 321, 340, 385, 410, 411, 419, 437, 452, 462, 755, 463  
**Кузнецов А.А.** 463  
**Кузнецов В.А.** 112, 147, 469, 627  
**Кузнецов С.И.** 339  
**Кузнецова А.В.** 744  
**Кузнецова И.Е.** 808  
**Кузнецова Н.В.** 496  
**Кузнецова Н.П.** 862  
**Кузнецова О.А.** 814  
**Кузнецова О.П.** 886  
**Кузнецова Ю.Л.** 392  
**Кузнецова Я.А.** 265, 511  
**Кузуб Л.И.** 256, 567, 732  
**Кузьминых Н.Ю.** 662  
**Кузьмичев А.К.** 798  
**Кузьмичева Т.А.** 467  
**Кукаркина Н.В.** 94, 362  
**Кукина О.С.** 646  
**Куковинец О.С.** 534  
**Кулагина Т.П.** 187  
**Кулакова В.К.** 615  
**Кулебякина А.И.** 624  
**Кулиев М.М.** 784, 785  
**Куликов Е.Е.** 386  
**Куликова М.Ю.** 815  
**Куличихин В.Г.** 78  
**Кулиш Е.И.** 542, 924  
**Кульвелис Ю.В.** 361, 625, 628, 820  
**Куницкая Л.Р.** 506  
**Куперман А.М.** 280  
**Купцов С.А.** 240  
**Курамшина А.М.** 387  
**Курбатов В.Г.** 806, 816  
**Курбатова Ю.В.** 817  
**Курганов А.А.** 679, 787  
**Куренков В.В.** 266  
**Куркин Т.С.** 239, 267, 282  
**Курлянд С.К.** 663  
**Курмаев Д.А.** 427  
**Курмаз С.В.** 173, 273, 564  
**Курманова В.Е.** 626  
**Курочкин С.А.** 113, 388, 426  
**Курская Е.А.** 507  
**Курындин И.С.** 242, 617, 819  
**Кутергина И.Ю.** 576  
**Кутин А.А.** 331, 593  
**Кухта Т.Н.** 818  
**Кучанов С.И.** 79, 678, 722  
**Кучкина Н.В.** 126, 272, 389, 459  
**Кучмий С.Я.** 565  
**Куц П.П.** 236, 374, 375, 390  
**Кушев П.О.** 112, 627  
**Кыдралиева К.А.** 866  
**Кычанов В.Е.** 318  
**Лавлинская М.С.** 473  
**Лаврентьев В.К.** 819  
**Лавров Н.А.** 468  
**Ладыгина Т.А.** 813  
**Лазутин А.А.** 682, 683  
**Лалаян С.С.** 413, 414  
**Лаптева О.С.** 357  
**Лаптинская Т.В.** 141, 188, 577  
**Лапшина И.В.** 356  
**Ларикина С.Н.** 661  
**Ларин Д.Е.** 218  
**Ларин С.В.** 209, 224, 687  
**Ларина В.Н.** 791  
**Лачинов А.Н.** 125, 174, 747  
**Лебедев В.С.** 398  
**Лебедев В.Т.** 625, 628, 820, 361  
**Лебедев Д.В.** 244  
**Лебедев С.Н.** 140  
**Лебедева Е.В.** 195, 629

- Лебедева Т.Н. 870  
 Левит М.Л. 520  
 Левитин С.В. 630  
 Лезов А.А. 195, 629, 631, 632, 660  
 Лезов А.В. 631  
 Лемешко В.Н. 479, 565  
 Лемкина Л.М. 481  
 Лемпорт П.С. 765  
 Лененко Н.Д. 805  
 Леньшина Н.А. 458  
 Леонтьев В.Л. 558, 559  
 Лермонтова С.А. 94  
 Лесничая В.А. 173  
 Лешкевич А.В. 333  
 Лешкевич А.О. 823  
 Лещинская А.П. 523  
 Ликумович А.Г. 315, 316  
 Лизунов Н.Е. 811  
 Лилеев А.С. 203  
 Линднер Э. 348  
 Лирова Б.И. 908  
 Лисаневич М.С. 528  
 Литвинова Л.С. 582  
 Литманович А.Д. 80, 347  
 Литманович Е.А. 771  
 Лихачев А.Н. 510  
 Лихоманов В.С. 578  
 Лобан О.И. 619  
 Лобач А.С. 579  
 Ловчиков В.А. 697  
 Логунова А.А. 114  
 Лозинская Е.И. 391, 585, 602  
 Лозинский В.И. 387, 615, 619, 626, 635, 640, 643, 623  
 Локтева А.А. 283  
 Ломакин С.М. 259  
 Лопатин М.А. 283  
 Лопатина Т.И. 283  
 Лореция Н.Л. 566  
 Лотонов А.М. 821, 822  
 Лубенцова К.И. 823  
 Лугин В.Г. 367  
 Лудин Д.В. 392  
 Луканина Ю.К. 508, 824  
 Лукашева Н.В. 706  
 Луковкин Г.М. 569, 570  
 Лунев И.А. 643  
 Лункина Г.В. 885  
 Лупоносов Ю.Н. 175, 553  
 Лупоносов Ю.Н. 594, 651  
 Лыпенко Д.А. 582  
 Лысенко Е.А. 189  
 Лысякова Л.А. 145  
 Лыткина Д.Н. 527  
 Любимова Н.А. 272, 841  
 Любченко Н.П. 516  
 Люлин А.В. 224  
 Люлин С.В. 209, 224, 687  
 Люсова Л.Р. 499  
 Лютикова Е.А. 908  
 Ляпков А.А. 373, 665  
 Лященко А.К. 203  
 Магеррамов А.М. 784  
 Мазо М.А. 206, 210, 212, 231, 702  
 Маилян А.К. 533  
 Макаров И.А. 176, 360  
 Макаров И.И. 870  
 Макаров И.С. 78  
 Макаров О.В. 499  
 Макарова А.С. 841  
 Макарова Л.И. 907  
 Макарова Н.Н. 451, 858  
 Максимова Е.Д. 148  
 Максимова О.Г. 664, 688, 721  
 Максин В.И. 522  
 Малахов С.Н. 268, 728  
 Малахова Ю.Н. 269  
 Малов В.В. 825  
 Малышкина И.А. 602, 658  
 Мальцев Е.И. 582  
 Малокова Е.Б. 738, 739  
 Мамедов В.А. 588  
 Мамышева О.Н. 448  
 Мангазбаева П.И. 515  
 Мангазбаева Р.А. 404, 519, 845  
 Маневич Л.И. 206, 678  
 Манжай В.Н. 200  
 Манойлина О.А. 639  
 Марголин А.Л. 580  
 Марихин В.А. 243, 244  
 Маркелов Д.А. 210, 684  
 Маркин А.В. 270, 357, 549, 880, 714, 716, 826  
 Марков В.А. 826  
 Мартемьянова Ю.А. 207, 677, 698  
 Мартыненко А.И. 393, 394, 423  
 Марченко Л.А. 509  
 Масталыгина Е.Е. 510, 828  
 Матвеев А.А. 646  
 Матвеев В.В. 210  
 Матвеева В.Г. 272, 841  
 Маткивская Ю.О. 338, 421  
 Матнишян А.А. 902  
 Матушкин Н.И. 442  
 Матюшина Н.В. 839  
 Махаев В.Д. 440  
 Махаева Е.Е. 612, 658  
 Махамов Х.К. 136, 484  
 Махонина Л.И. 113  
 Мачуленко Л.Н. 768  
 Машенцева А.А. 573  
 Машкова Д.А. 644, 868  
 Медведева А.С. 829  
 Медведева Д.А. 243  
 Медведева Н.А. 461  
 Мейер Х. 214  
 Мейлихов Е.З. 685  
 Меленевская Е.Ю. 625  
 Мелешко Т.К. 94, 194, 362  
 Мелик-Нубаров Н.С. 148, 152, 530  
 Мелликов Э. 165  
 Мельников А.Б. 190, 628  
 Мельников В.П. 103  
 Менделеев Д.И. 830  
 Меняшев М.Р. 423  
 Мерекалов А.С. 601  
 Мерзлякина Д.А. 695  
 Мерзляков А.Ф. 795  
 Мешкова И.Н. 395  
 Мещанкина М.Ю. 265, 511  
 Мещерякова Г.П. 831  
 Мещерякова И.Н. 330  
 Мизеровский Л.Н. 869, 870  
 Милакин К.А. 160  
 Миленин С.А. 127  
 Милёхин Ю.М. 646  
 Милославская В.В. 832  
 Милославский Д.Г. 316, 315  
 Милушева Р.Ю. 130, 396, 409  
 Милушкова Е.В. 143  
 Милотин В.В. 170  
 Миниахметов А.А. 915  
 Минигалиев Т.Б. 833  
 Минязева З.Р. 909  
 Мироненко Н.С. 454  
 Миронова Е.Ю. 488  
 Мирончик В.О. 512, 513  
 Мирошников Ю.П. 863  
 Мисорин А.К. 686  
 Митина Н.Е. 401, 834  
 Михайлик Е.С. 239  
 Михайлов А.И. 390  
 Михайлов И.В. 205  
 Михайлова М.Е. 397, 629, 645, 835  
 Михайлюк А.Е. 248  
 Михеев В.В. 166  
 Мищенко А.А. 398  
 Могнонов Д.М. 444  
 Мозгалёв В.В. 836

- Мозырев А.Г.** 367  
**Моисеенко А.В.** 577  
**Мойкин А.А.** 338, 421  
**Мокшина Н.Я.** 473  
**Молчанов В.С.** 241, 633, 634  
**Монахова К.З.** 239  
**Монахова Т.В.** 116, 580  
**Монин Е.А.** 457  
**Монцибович Р.О.** 899  
**Моргунов Г.К.** 887  
**Морозов Д.А.** 353  
**Морозов И.А.** 150, 795, 837  
**Морозова А.Ю.** 465  
**Мосеева Е.М.** 791  
**Москаленко Ю.Е.** 424  
**Москалец А.П.** 225  
**Москалюк О.А.** 253  
**Москвина М.А.** 865  
**Мохирева К.А.** 795, 838  
**Мочалова А.Е.** 270, 467, 549, 756  
**Мубаракшин Р.Р.** 115, 431  
**Мубаракшина Л.Ф.** 313  
**Мударисова Р.Х.** 514  
**Мудров А.Н.** 435  
**Музафаров А.М.** 81, 106, 117, 124, 127, 169, 433, 609  
**Муканов К.Н.** 550  
**Мукменева Н.А.** 767  
**Мун Г.А.** 370, 371, 501, 515, 519, 541, 874, 875, 201  
**Мун Г.И.** 412, 551  
**Мурадян В.Е.** 580  
**Муронец В.И.** 537  
**Мусаев Ж.Д.** 917  
**Мусиенко А.И.** 206  
**Мусин И.Н.** 528, 905  
**Мусина Т.К.** 620  
**Мустафин А.Г.** 166  
**Мустафина Т.Б.** 465  
**Мухамедова Р.Ф.** 399, 516  
**Мухаметканова А.М.** 875  
**Мухидинов З.К.** 136, 484, 547  
**Мухитдинова Б.А.** 400  
**Мухтаров А.Р.** 833  
**Мырзабек А.Б.** 543  
**Мышак В.** 761  
**Мягкова Л.А.** 839  
**Мягкота О.С.** 401  
**Мясникова Л.П.** 243, 244  
  
**Навроцкий А.В.** 128, 352, 614, 737, 815  
**Нагаев И.Х.** 635  
  
**Назаров В.Г.** 355, 673  
**Назаров Л.И.** 517  
**Назарова О.В.** 445, 500, 632  
**Назарычев В.М.** 209, 224, 687  
**Назмиева Г.Н.** 554, 564  
**Накан У.** 874  
**Насибуллин И.И.** 122, 402, 403  
**Насонова К.В.** 625  
**Настулявичус А.А.** 664, 688, 721  
**Наумкин А.В.** 250  
**Наумов А.К.** 588  
**Нгуен Д.А.** 891  
**Неделькин В.И.** 384  
**Недорезова П.М.** 116, 249, 580  
**Неелов И.М.** 689, 226, 684  
**Неёлова О.В.** 581  
**Нежный П.А.** 812  
**Нейберте Б.** 923  
**Некрасов А.А.** 834, 849  
**Некрасов А.В.** 153  
**Некрасова Т.Н.** 500, 632, 770  
**Несин С.Д.** 906  
**Несмелов А.А.** 829  
**Нестеров В.Н.** 529  
**Нестерова Е.А.** 284  
**Нестерова Е.Ю.** 840  
**Нестеронок П.В.** 690  
**Нечаев А.В.** 505  
**Нечаев А.И.** 768  
**Нечаев С.** 211  
**Низамов Р.К.** 711  
**Никитин А.Н.** 691, 692  
**Никитин Д.А.** 327  
**Никитин Л.Н.** 322, 546, 900  
**Никитин М.П.** 505  
**Никитина А.И.** 400, 910  
**Никитина В.Н.** 518  
**Никитина Л.В.** 327  
**Никифорова Г.Г.** 531, 325, 907  
**Николаев А.Ю.** 277, 250, 877  
**Николаев М.А.** 635  
**Николаева Г.Ю.** 249, 776, 777, 872  
**Николаева Е.А.** 337  
**Николаева Е.С.** 903  
**Николаева М.Н.** 271  
**Николаева О.И.** 636  
**Никонова А.А.** 148  
**Никонорова Н.А.** 564  
**Никонорова Н.И.** 284, 900  
  
**Никошвили Л.Ж.** 272, 841  
**Никулова У.В.** 637  
**Нифантьев И.Э.** 119  
**Нишиде Х.** 737  
**Ноа О.В.** 219  
**Новаков И.А.** 128, 248, 345, 352, 415, 614, 639, 737, 883, 888  
**Новик В.К.** 822  
**Новиков В.Т.** 552  
**Новиков Г.Ф.** 317, 732  
**Новиков Р.А.** 326  
**Новикова А.А.** 457, 842, 922  
**Новикова Е.В.** 814  
**Новикова М.А.** 283  
**Новокшонова Л.А.** 245, 249, 259, 429, 438, 776, 812, 813  
**Новосельцева А.А.** 618  
**Новоскольцева О.А.** 638, 843  
**Ноговицын Е.А.** 216, 622  
**Носикова Ю.Р.** 200  
**Носова Г.И.** 582, 583, 835  
**Нуколова Н.В.** 149, 465, 478, 532  
**Нурахметова Ж.А.** 844  
**Нурғалиева Г.О.** 893  
**Нуриддинова Ф.** 607  
**Нурмахамбетова А.А.** 519  
**Нурпеисова Ж.А.** 404, 845  
**Нфзарова Ф.** 607  
**Нысенко З.Н.** 531  
  
**Образцова Н.А.** 273  
**Обрезкова М.А.** 117  
**Обыденнова И.В.** 475  
**Овденко В.** 584  
**Овчаренко В.И.** 354  
**Одарченко Я.И.** 466  
**Одинцова В.В.** 405  
**Озерин А.Н.** 239, 246, 267, 282  
**Озерин А.С.** 639  
**Озерин С.А.** 274  
**Озкан С.Ж.** 263, 846  
**Окатова О.В.** 275, 616  
**Округин Б.М.** 226, 489, 520, 689  
**Окулов К.В.** 847  
**Олейник Э.Ф.** 212, 231, 702, 848  
**Олейникова Е.В.** 644, 868  
**Омельченко О.Д.** 406, 849  
**Оптов В.А.** 395, 777  
**Орехов А.С.** 274, 574

- Орехов Н.Д. 227  
 Орлинсон Б.С. 888  
 Орлова Д.Н. 625, 820  
 Осина Ю.К. 562  
 Осипов М.А. 601  
 Осоргина И.В. 150  
 Остаева Г.Ю. 762, 771, 850  
 Отегенова Г.К. 543  
 Охотина Н.А. 814  
 Ощепков А.С. 640  
 Ощепкова М.В. 640, 851
- Павлов Г.М. 202, 275, 616, 835  
 Павлова Л.Ф. 89  
 Павловская М.В. 407  
 Падохин В.А. 681, 807  
 Паливан К.Г. 396  
 Панарин Е.Ф. 82, 275, 336, 445, 500, 523, 632  
 Панин А.Н. 324, 439  
 Панина Н.Н. 760, 898  
 Панков И.В. 408  
 Панкова Г.А. 455  
 Панкратов А.В. 693  
 Панов Ю.Т. 398, 693, 735, 847  
 Панова И.Г. 428, 852  
 Панова Т.А. 581  
 Панова Т.В. 641  
 Папинова А.В. 627  
 Паписов И.М. 771, 850  
 Паписова А.И. 762, 850  
 Папков В.Н. 260  
 Папков В.С. 326, 613, 907, 325, 129  
 Парахин И.В. 853  
 Парашук Д.Ю. 163  
 Парилова Е.В. 342  
 Пархоменко Д.А. 97, 353, 354  
 Парцевская С.В. 493, 521  
 Пасерб М.А. 854  
 Пастухов А.В. 89, 790, 823  
 Патлажан С.А. 217  
 Пауль В. 677  
 Паутов В.Д. 500, 540  
 Пахомов А.А. 177  
 Пахомов П.М. 223, 247, 642  
 Пахотин В.А. 733  
 Пашинин П.П. 249, 776, 777, 872  
 Пашкин И.И. 482  
 Пенкина Н.А. 332, 742  
 Пергушов Д.В. 152, 191  
 Перегудов А.С. 326
- Перепелицина Е.О. 113, 119, 183, 388, 413, 414, 426  
 Пермякова Н.М. 506, 522  
 Перов Н.С. 241, 321, 571  
 Песецкий С.С. 855, 856  
 Пестов А.В. 147  
 Петров Э.С. 813  
 Петрова А.В. 857  
 Петрова В.А. 574  
 Петрова И.М. 858  
 Петрова Л.Г. 850  
 Петрова Т.Л. 108, 369  
 Петрова Т.О. 664  
 Петросян А.С. 139  
 Петрушина Т.Е. 768  
 Петрюк И.П. 248  
 Пикуцкая Е.С. 859  
 Пименов В.Г. 653  
 Пинхасик Е.М. 348, 349  
 Пирниязов К.К. 409  
 Пирязев А.А. 830  
 Пирязев А.В. 883  
 Писарев О.А. 133, 144, 490, 523  
 Пискарев М.С. 340, 410, 411  
 Пискун Ю.А. 111  
 Пискунов А.В. 330  
 Плаксин С.А. 150  
 Платонов М.М. 860  
 Плащина И.Г. 141, 476  
 Плетнёва И.В. 395  
 Плехов О.А. 764  
 Плешков А.С. 490  
 Плиско Т.В. 861  
 Плишкин Н.А. 365  
 Плуталова А.В. 101, 110, 725, 447  
 Подешво И.В. 566  
 Подзорова М.В. 524, 525  
 Подорожко Е.А. 643  
 Подсевальникова А.Н. 195, 629  
 Поздняков А.С. 773, 862  
 Поздняков М.А. 527  
 Поисова Т.П. 646  
 Пойменова О.В. 789  
 Покатилов Ф.А. 108, 369  
 Полдушов М.А. 863  
 Полинская М.С. 175  
 Полоник В.Д. 864  
 Полоцкая Г.А. 566, 820  
 Полоцкий А.А. 204, 210, 228, 686, 694  
 Полушин С.Г. 192  
 Полушина Г.Е. 631
- Польщиков С.В. 580  
 Поляков Д.К. 257  
 Полякова И.В. 523  
 Полянин А.В. 863  
 Полянская В.В. 865  
 Помогайло А.Д. 919, 365, 732  
 Помогайло Д.А. 866  
 Помогайло С.И. 866  
 Понкратов Д.О. 391, 585, 602  
 Пономарев А.Н. 712  
 Пономарев А.Ф. 747, 915  
 Пономарев И.И. 586, 591  
 Пономарев Ив.И. 586, 591  
 Пономаренко А.Т. 867  
 Пономаренко С.А. 594, 83, 163, 169, 175, 553, 590, 651, 842, 922  
 Попов А.А. 134, 510, 524, 525, 828, 508  
 Попов А.П. 346  
 Попова А.П. 758  
 Попова Е.Н. 839  
 Попова Л.В. 789  
 Попова Н.И. 393, 394, 423  
 Попова Т.П. 787  
 Посудиевский О.Ю. 849  
 Потапов Е.Э. 367  
 Потемина Е.Б. 832  
 Потехин С.А. 488  
 Потехина Л.Н. 644, 868  
 Похвощев Ю.В. 445  
 Почивалов К.В. 869, 870  
 Праздничный А.М. 268  
 Привалко Э.Г. 871  
 Примаченко О.Н. 578  
 Примжарова С.Т. 412  
 Приходько В.М. 850  
 Прозорова Г.Ф. 773, 862  
 Прокопов Н.И. 422  
 Прокопчук Н.Р. 864, 876  
 Проскурина В.Е. 904  
 Простякова А.И. 526  
 Прохоров К.А. 249, 776, 777, 872  
 Прохоров А.В. 135  
 Прут Э.В. 151, 886  
 Прятко Е.Ю. 572  
 Пряхина Т.А. 235  
 Пурцеладзе В.И. 262  
 Пыжонкова В.В. 757, 758  
 Пышкина О.А. 160, 873  
 Пышнограй Г.В. 695, 696  
 Пятникова Д.А. 491
- Рабенюк Е.В. 317, 732

- Рабинович А.Л. 213, 674  
 Радованова Е.И. 244, 243  
 Радченко Ф.С. 639  
 Расвська А.Е. 565  
 Развадовский Е.Ф. 153  
 Разоренов Д.Ю. 586, 591  
 Рассказова Л.А. 527  
 Рахманова В.Н. 130  
 Рахматуллина К.Ф. 854  
 Рахматуллина Э.Р. 528  
 Рахметуллаева Р.К. 874, 875  
 Рашидова С.Ш. 130, 335, 336, 376, 396, 409  
 Ребров Е.А. 117  
 Ревегук З.В. 145  
 Редина Л.В. 857  
 Резниченко Д.С. 817  
 Резниченко С.В. 748, 757, 758  
 Ремизов А.Б. 366  
 Решетов П.Д. 135  
 Ризаханов Р.Н. 579  
 Ришина Л.А. 413, 414  
 Рогачев А.А. 509  
 Рогачева В.Б. 641, 638, 843  
 Роговина С.З. 151  
 Родин В.М. 262, 697  
 Родионов И.А. 276  
 Родионова А.С. 207, 698  
 Рожкова Е.И. 876  
 Розенцвет В.А. 381, 415, 529, 801  
 Розов Р.М. 332, 742  
 Романов Г.А. 476  
 Романов Д.П. 819, 881  
 Романов С.В. 735  
 Романова О.А. 238  
 Романюк А.В. 530  
 Ромашкова К.А. 763  
 Ронова И.А. 277, 727, 877  
 Ротинян Т.А. 645  
 Рощупкин В.П. 416, 878  
 Рощупкина О.С. 416  
 Рубцов К.В. 527  
 Руденко Д.А. 921  
 Руднев С.Н. 848  
 Рудой В.М. 895  
 Рудь О.В. 204, 229  
 Румянцев А.М. 230  
 Румянцев Б.М. 558, 559  
 Русаков С.Л. 457  
 Русина С.Ю. 879  
 Русинова Е.В. 659  
 Руссиян Л.Н. 420  
 Рухля Е.Г. 278, 928, 929  
 Рыбакова Л.Ф. 813  
 Рывкина Н.Г. 812, 877  
 Рыжков А.В. 579  
 Рытченков Н.Н. 800  
 Рюмцев Е.И. 156, 192, 645  
 Рябев А.Н. 619, 626, 635, 643  
 Рябов С.А. 779  
 Рязанцев Д.Ю. 135  
 Рязанцева Т.В. 146  
 Сабанов В.Х. 568  
 Савельева А.А. 167  
 Савченко И.А. 587  
 Сагитов Р.Ф. 668, 669  
 Сагитова Е.А. 249, 776, 777, 872  
 Саид-Галиев Э.Е. 250, 531  
 Салазкин С.Н. 125, 174, 320, 325, 326, 339, 454, 613, 768, 848  
 Саламатина О.Б. 848  
 Саламаха И.В. 840  
 Салимгареева Д.С. 767  
 Саломатина Е.В. 880  
 Самойленко А.А. 813  
 Самойлова Н.А. 507, 749  
 Сандалова Т.О. 532  
 Сапожников Д.А. 118  
 Сапрыкина Н.Н. 839  
 Саратовских С.Л. 324, 239, 440  
 Сариева Р.Б. 417, 903  
 Сарова Н.Б. 544  
 Саутина Н.В. 258  
 Сафиуллин Р.Л. 403  
 Сафиуллина Т.Р. 794  
 Сафронов А.П. 611  
 Сафронов С.А. 815  
 Сафронова Е.Ю. 605  
 Сахаров А.М. 531, 653  
 Сахарова А.А. 118  
 Сахарова Н.А. 248  
 Сахипова И.И. 418  
 Сверлова Н.А. 523  
 Светличный В.М. 839  
 Свидченко Е.А. 419, 545  
 Свирщевская Е.В. 135  
 Свистков А.Л. 701, 796, 838  
 Северин А.В. 881  
 Седелкин В.М. 644, 868  
 Седлакова З. 648  
 Седов И.В. 119, 420  
 Седова Э.А. 418  
 Седуш Н.Г. 498, 533  
 Семакин С.В. 373  
 Семаков А.В. 78  
 Семашко В.В. 588  
 Семенов А.Н. 214  
 Семенова М.Г. 387  
 Семенычева Л.Л. 338, 421  
 Семенякин Н.В. 597, 648  
 Семисалова А.С. 241  
 Семчиков Ю.Д. 100, 120, 356, 647  
 Семчишен В.А. 505  
 Сенин А.А. 488  
 Сербин А.В. 232, 699, 700  
 Сергеев В.Г. 160, 167, 168, 199, 255, 731, 873  
 Сергеева О.Ю. 397  
 Сергеева С.Н. 432  
 Сергиенко Н.В. 446  
 Серебряков Е.Б. 224  
 Серенко О.А. 124, 778  
 Серова В.Н. 588, 882  
 Серушкина О.В. 452  
 Серхачева Н.С. 422  
 Сивов Н.А. 121, 393, 394, 423  
 Сивохин А.П. 421  
 Сивцов Е.В. 93, 101, 114, 342, 343, 424, 425  
 Сигаева Н.Н. 122, 402, 403, 534  
 Сигалаев С.К. 579  
 Сиган А.Л. 419  
 Сидоренко Н.В. 345, 883  
 Сидоренко О.Е. 707, 708  
 Сидоров О.И. 646  
 Сидоров С.В. 589, 884  
 Сизов А.С. 163  
 Силантьев М.А. 426  
 Силкина Е.Н. 395  
 Симаненкова Л.М. 503  
 Симонова А.А. 647  
 Симонова М.А. 194, 357, 647  
 Симонова Ю.А. 535  
 Синицина О.В. 877  
 Синицына О.В. 178  
 Синицына Т.Н. 453  
 Сиротин И.С. 123  
 Ситникова В.Е. 247  
 Скачков А.М. 897  
 Скворцов И.Ю. 78, 255  
 Скобелева О.А. 807  
 Скоротецкий М.С. 169, 590  
 Скупов К.М. 586, 591  
 Славянов В.И. 645  
 Словохотов Ю.Л. 788  
 Смаев М.П. 592  
 Сметанников О.В. 119  
 Смирнов А.Г. 219  
 Смирнов В.Ф. 756

- Смирнов Л.П. 187  
 Смирнов М.А. 279, 617  
 Смирнов Н.Н. 554, 564, 583  
 Смирнов Ю.Н. 236, 456, 920  
 Смирнова Л.А. 270, 467, 756, 880, 549  
 Смирнова М.Ю. 540  
 Смирнова Н.М. 736  
 Смирнова Н.Н. 270  
 Смирнова О.Н. 467, 549, 756  
 Смыслов Р.Ю. 271, 582, 770  
 Соколов А.К. 140  
 Соколов В.В. 503, 885, 505  
 Соколов И.И. 760  
 Соколов П.А. 145  
 Соколова М.П. 331, 593  
 Солдатов В.С. 221, 690, 823  
 Солдатов М.А. 124  
 Соловская Н.А. 583, 582  
 Соловский М.В. 495, 540  
 Соловцова О.В. 536  
 Соловьева Д.О. 780  
 Соловьева Е.Н. 384  
 Солодилов В.И. 280, 802  
 Солодов А.Н. 184  
 Солодухин А.Н. 594  
 Солодько В.Н. 701  
 Соломатин Д.В. 886  
 Соломевич С.О. 512  
 Солянкина М.А. 503  
 Сони́на А.Н. 887  
 Сопотов Р.И. 671  
 Сорокина А.В. 443  
 Сорокина Е.В. 888  
 Сорокина С.А. 126, 272, 389, 459, 537  
 Сорочкина К.Р. 427  
 Спиридонов В.В. 428, 852  
 Спиридонова Р.Р. 441  
 Спицына Н.Г. 579  
 Старанникова Л.Э. 288  
 Староверова О.С. 889  
 Старовойтова И.А. 890  
 Стародубцев А.В. 318  
 Стародубцев С.Г. 193  
 Старостина И.А. 891  
 Старчак Е.Е. 249, 429, 438, 776  
 Стегайлов В.В. 227  
 Степанов А.А. 219  
 Степанов Г.В. 241, 808  
 Степанова А.Б. 831  
 Степанова Т.П. 538  
 Столяров В.П. 355, 673  
 Столярова Д.Ю. 485  
 Стороженко П.А. 106  
 Стоянов О.В. 891  
 Стрелкова Т.В. 325, 858  
 Стрельников И.А. 212, 231, 702  
 Стрельцов Д.Р. 281, 462  
 Стройлова Ю.Ю. 537  
 Стрюцкий А.В. 595, 596, 604, 162  
 Стяжина Т.А. 883  
 Субботин А.В. 215  
 Сударь Н.Т. 892  
 Сулейменов И.Э. 597, 548  
 Сулейменов Э.Н. 597  
 Султанов Ю.М. 430  
 Сульман Э.М. 272, 841  
 Сурин М.Н. 169  
 Сурин Н.М. 419, 462, 545, 590  
 Суровяткина Е.В. 649  
 Суханов П.П. 703  
 Суханова А.Н. 431  
 Суханова Т.Е. 331, 593, 763, 819  
 Сухов Б.Г. 480  
 Сыбачин А.В. 152, 539, 497  
 Сыромятников В.Г. 587, 598, 337  
 Сысюк В.Г. 599  
 Тавакалян Н.Б. 432  
 Тажбенова Г.Б. 543  
 Такахашаи К. 737  
 Талис А.Л. 704, 705  
 Тальзенков Ю.А. 475  
 Тальзин И.В. 223  
 Тальрозе Р.В. 350, 161, 601  
 Тамеев А.Р. 825, 849  
 Тамм М.В. 517  
 Танаса Ф. 761  
 Тарабукина Е.Б. 194, 495, 540  
 Тарасевич Б.Н. 929  
 Тарасов А.В. 847  
 Тасмагамбет А. 400  
 Тасмагамбет А.Т. 550  
 Татарина Е.А. 839  
 Татарова Л.Е. 354  
 Татыханова Г.С. 844  
 Таубаева А.С. 893  
 Тахсин А. Саки 714  
 Тверской В.А. 351, 834  
 Теми́рханова Г.Е. 515, 541  
 Темников М.Н. 433  
 Темнов Д.Э. 894  
 Теньковцев А.В. 196, 593  
 Терехин В.В. 895  
 Терехов И.В. 434  
 Терешко А.Е. 896  
 Тертышная Ю.В. 524, 525  
 Тикунова Е.П. 267, 282  
 Тиман С.А. 286  
 Тимофеева Л.М. 203, 535  
 Тимпу Д. 763  
 Титика Т.Ю. 609  
 Титова А.В. 144  
 Титова О.И. 788, 790  
 Тихомиров С.Г. 346, 789, 897  
 Тихомирова И.Н. 765  
 Тихонова О.В. 402  
 Тищенко А.С. 435  
 Ткаченко А.С. 125, 454  
 Ткаченко И. 727  
 Ткаченко И.М. 377, 436  
 Ткачук А.И. 760, 898  
 Токарев В.С. 899  
 Токарев С.В. 899  
 Толеп Е.Б. 903  
 Толкачев А.В. 422  
 Толмачев Д.А. 706  
 Толочкова А.Н. 330  
 Толстиков С.Е. 354  
 Толстов А.М. 499  
 Толстых М.Ю. 695, 696  
 Томашевский Э.Е. 792  
 Томшик Е. 406  
 Топчиева И.Н. 428  
 Транкина Е.С. 446  
 Трачевский В.В. 871  
 Третьяков Е.В. 354  
 Тригуб С.А. 565, 479  
 Троицкий Б.Б. 283  
 Трофимова Н.Н. 788  
 Трофимчук Е.С. 284, 900  
 Труфакина Л.М. 650  
 Тужиков О.И. 610, 730  
 Тузова С.Ю. 901  
 Туктарова И.Ф. 542  
 Тумабаева А.М. 543, 544  
 Тур Д.Р. 129, 141  
 Тургумбаева Р.Х. 464, 710  
 Туренко С.В. 765  
 Турко М.С. 368  
 Турмуханова М.Ж. 519, 541  
 Тускаев В.А. 102, 413, 414, 427, 379  
 Тухбатулина А.И. 554  
 Тюрина Т.Г. 675, 676  
 Тюрина Е.С. 179  
 Тюфтин А.А. 882  
 Уголкова Е.А. 662

- Ужегова Н.И.** 795  
**Ульянова Н.Н.** 275  
**Умерзакова М.Б.** 417, 902, 903  
**Уркимбаева П.И.** 412, 515, 551, 371  
**Урьяш В.Ф.** 791  
**Усачева Т.С.** 723, 636  
**Усмангалиев Т.Т.** 399  
**Успенский С.А.** 545, 546  
**Усс Е.П.** 368  
**Устимов А.В.** 437  
**Устинова Т.П.** 332, 742, 803  
**Устынюк Л.Ю.** 180  
**Утельбаева З.Т.** 471  
**Уткина И.Ф.** 238  
**Ушакова Т.М.** 249, 249, 438, 776
- Фазылова Г.Р.** 534  
**Фаизова Р.Р.** 904  
**Файзуллин И.З.** 905  
**Файзулов Е.Б.** 148  
**Файнгольд Е.Е.** 324, 439, 440  
**Фалькович С.Г.** 209, 224, 226, 684  
**Фараго Ж.** 214  
**Фарзетдинова Р.М.** 685  
**Фатыхов А.А.** 418  
**Федоров Ю.В.** 640, 851  
**Федорова О.А.** 851  
**Федорчук А.Н.** 441  
**Федорчук С.В.** 493, 906  
**Федосов И.А.** 922  
**Федотова Т.Н.** 96  
**Фельдман В.И.** 91  
**Фельдштейн М.М.** 225, 251, 276, 918  
**Фетин П.А.** 360, 442  
**Филатов С.Н.** 434  
**Филимонова Л.В.** 907  
**Филимошкин А.Г.** 527  
**Филина Т.Э.** 908  
**Филипова Д.Р.** 316  
**Филипович А.Ю.** 724  
**Филиппов А.П.** 194, 196, 357, 609, 647  
**Филиппова О.Е.** 235, 608, 633, 634  
**Финкельштейн Е.Ш.** 288, 347  
**Фоменко А.А.** 595, 604, 596  
**Фоменкова К.П.** 765  
**Фомин В.Н.** 738, 739  
**Фомина В.И.** 655, 921  
**Фоминых О.Д.** 554
- Фомичева Е.Е.** 894  
**Францева В.В.** 614  
**Фридман О.А.** 443, 693  
**Фризен А.К.** 122  
**Фуртат И.М.** 479  
**Фушман Э.А.** 180
- Хабаров В.Н.** 545, 546  
**Хавилхайрат Б.** 544  
**Хаддаж М.** 909  
**Хазеева А.А.** 849  
**Хайдуков Е.В.** 505  
**Хакимболатова К.Х.** 910  
**Хакимуллин Ю.Н.** 528  
**Халанский А.С.** 149  
**Халиков Д.Х.** 136, 484, 743, 751  
**Халикова Р.А.** 890  
**Халикова С.** 547  
**Хамидуллин О.Л.** 911  
**Харенко А.В.** 912  
**Харькова Е.М.** 830  
**Хасков М.А.** 285, 913  
**Хатунцев С.В.** 621  
**Хаустов И.А.** 346  
**Хватов А.В.** 508, 824  
**Хватова Л.К.** 104  
**Хенкин М.В.** 825  
**Хижняк С.Д.** 223, 247, 642  
**Хирманов В.Н.** 523  
**Хозин В.Г.** 313, 711, 890  
**Холхоев Б.Ч.** 444  
**Хоменко А.Ю.** 548  
**Хотимский В.С.** 172  
**Хохлов А.Р.** 141, 193, 225, 235, 241, 250, 251, 276, 608, 670, 722, 900, 531  
**Хохлова Т.А.** 799  
**Хрипунов А.К.** 770, 819, 881  
**Худобин Р.В.** 286  
**Худяков Д.В.** 579  
**Хурчак А.П.** 651  
**Хуторянский В.** 137
- Царькова М.С.** 780, 914  
**Цверова Н.Е.** 549  
**Цветков В.Б.** 232, 699, 700  
**Цветков Н.В.** 176, 195, 629, 632, 645, 660  
**Цегельская А.Ю.** 321, 385, 452  
**Целиков Г.И.** 576  
**Цой М.А.** 370, 371  
**Цюрупа М.П.** 89, 287
- Чалов Т.К.** 572, 910
- Чалых А.Е.** 240, 637, 649, 925  
**Чапала П.П.** 288  
**Чапурина А.В.** 116  
**Чаусов Д.Н.** 219  
**Чвалун С.Н.** 163, 182, 257, 265, 268, 274, 281, 498, 533, 548, 553, 624, 728, 777, 138, 511, 269  
**Чеботаева Г.С.** 255, 731  
**Чегерев М.Г.** 330  
**Чекуров К.Е.** 722  
**Челушкин П.С.** 189, 445  
**Червоногородская Е.И.** 556  
**Чердынцева Т.А.** 474, 503  
**Черезова Е.Н.** 767  
**Черкун Н.В.** 446  
**Чернавский П.А.** 846  
**Черникова Е.В.** 93, 99, 101, 110, 276, 342, 343, 350, 422, 425, 447, 571, 637, 638, 725, 926  
**Чернов П.П.** 915  
**Чернова Н.С.** 384  
**Черноусова Н.В.** 916  
**Чернышова Е.Б.** 730  
**Чернявский Г.Г.** 262  
**Черняк А.В.** 388  
**Чертович А.В.** 233, 517  
**Чесноков С.А.** 448  
**Чехоев Ф.Х.** 581  
**Чехонин В.П.** 149, 532  
**Чечет Ю.В.** 283, 448  
**Чигорина Т.М.** 449, 450  
**Чигорина Т.М.** 450, 769  
**Чигринов В.Г.** 219, 672  
**Чижевский И.Т.** 105  
**Чижова Н.В.** 451  
**Чистовалова Н.М.** 805  
**Чистяков Е.М.** 434  
**Чихачева И.П.** 482  
**Чмутин И.А.** 812  
**Чопабаева Н.Н.** 550, 917  
**Чуканова О.М.** 95, 329  
**Чукова С.Н.** 452  
**Чупина А.А.** 630  
**Чурсова Л.В.** 760, 898
- Шабсельс Б.М.** 455  
**Шагинян Ш.А.** 678  
**Шадрин В.В.** 150, 764, 838, 795  
**Шайтан К.В.** 494  
**Шайхутдинов Е.М.** 404, 515, 845, 874  
**Шаманин В.В.** 625  
**Шамардина О.М.** 600

- Шандрюк Г.А.** 601, 350, 576  
**Шантарович В.П.** 288  
**Шапагин А.В.** 280, 802, 926  
**Шапиро Б.И.** 577  
**Шаплов А.С.** 391, 585, 602  
**Шаповалов В.** 923  
**Шаповалов С.В.** 453  
**Шаповалова Е.Г.** 527  
**Шапошников А.А.** 451  
**Шапошникова В.В.** 125, 454, 848  
**Шарафутдинова Л.М.** 315  
**Шардаков И.Н.** 759  
**Шарипова С.М.** 554  
**Шароватова Т.В.** 840  
**Шатабаева Э.О.** 551  
**Шаталов Г.В.** 473  
**Шаталова А.М.** 576  
**Шахнес А.Х.** 452  
**Шахно О.В.** 652  
**Шашок Ж.С.** 333, 368, 864  
**Швецов С.А.** 592  
**Шевалдышева Д.И.** 603  
**Шевелев С.А.** 452  
**Шевелева Е.Е.** 653  
**Шевченко В.** 727  
**Шевченко В.В.** 377, 436, 479, 565, 595, 596, 604, 724, 855, 162  
**Шевченко В.Г.** 463, 580, 867  
**Шевченко Н.Н.** 455, 468, 480, 603  
**Шевчук О.М.** 899  
**Шейн С.А.** 532  
**Шекера О.В.** 377, 436  
**Шелковникова Л.А.** 170  
**Шенина А.Я.** 480  
**Шепель Н.Э.** 851  
**Шепинько А.И.** 746  
**Шереметьева Н.А.** 124, 609  
**Шерстнева Н.Е.** 918  
**Шершнева В.А.** 757, 758, 919  
**Шершнева И.Н.** 456, 920  
**Шестаков А.С.** 707, 708  
**Шехтер А.Б.** 505  
**Шибает В.В.** 608  
**Шибает В.П.** 84, 99, 154, 155, 178, 242  
**Шибряева Л.С.** 499, 524, 525  
**Шигабиева Ю.А.** 654  
**Шимкин А.А.** 457, 842, 922  
**Шинкарев С.М.** 536  
**Шиповская А.Б.** 655, 921  
**Широкова Л.Н.** 139  
**Ширшин К.В.** 799  
**Ширяева В.Е.** 787  
**Ширякина Ю.М.** 457, 842, 922  
**Шифрина З.Б.** 126, 272, 389, 459, 537  
**Шихабудинов А.М.** 808  
**Шкарин А.А.** 552  
**Шлесева М.О.** 535  
**Шмаков С.** 349  
**Шмаков С.Л.** 921  
**Шмакова Н.А.** 411  
**Шрагин Д.И.** 127  
**Штейнберг Е.М.** 486  
**Штильман М.И.** 635  
**Штоппель Е.В.** 857  
**Штыкова Э.В.** 250  
**Шубин Н.Е.** 181  
**Шулевич Ю.В.** 128, 352, 614  
**Шульга Г.** 923  
**Шульга Ю.М.** 374  
**Шуршина А.С.** 924  
**Шурыгина М.П.** 458  
**Щеголихин А.Н.** 411, 580, 462  
**Щербаков С.А.** 426  
**Щербина А.А.** 637, 649, 925, 926  
**Щербина М.А.** 163, 182, 265, 485, 553, 511  
**Щербинина Т.М.** 87, 360, 361, 628, 629  
**Щехавцова Т.Н.** 346  
**Щипунов Ю.А.** 252  
**Эбель А.О.** 258  
**Эльтеков А.Ю.** 656, 657  
**Эльтеков Ю.А.** 657  
**Эльтекова Н.А.** 657  
**Эпик А.** 165  
**Эрдни-Горяев Э.М.** 605  
**Эстрин Я.И.** 86, 96, 183, 317, 456, 567  
**Эстрина Г.А.** 456, 567, 920, 183  
**Ю В.К.** 875  
**Югай С.М.** 335, 409  
**Юганова А.В.** 658  
**Юдин В.Е.** 253, 839  
**Юдин В.П.** 408  
**Юдин С.Ю.** 659  
**Юзик-Климова Е.Ю.** 126, 272, 389, 459  
**Юловская В.Д.** 778  
**Юмагулова Р.Х.** 460, 461  
**Юркштович Н.К.** 512, 513  
**Юркштович Т.Л.** 328, 512, 513  
**Яблоков М.Ю.** 340, 383, 410, 411, 462, 463, 755  
**Яблокова М.Ю.** 267, 282, 740, 741, 810  
**Якиманский А.В.** 94, 194, 362, 554, 564, 566, 582, 583, 660, 835  
**Якимечко Я.Б.** 746  
**Якимцова Л.Б.** 661  
**Яковлев Ю.В.** 595, 596, 604  
**Якубчак О.Н.** 522  
**Якунин А.Н.** 606, 927, 182  
**Ялалова А.И.** 403  
**Яминский И.В.** 178, 720  
**Ямпольский Ю.П.** 288, 605, 727  
**Ямщиков В.С.** 485  
**Янов В.В.** 486  
**Яременко И.С.** 160  
**Яриков Д.** 264  
**Ярков А.** 165  
**Яркова А.В.** 552  
**Ярославов А.А.** 152, 491, 492, 497, 539  
**Ярославцев А.Б.** 605  
**Ярышева А.Ю.** 720, 928, 929  
**Ярышева Л.М.** 278, 720, 928, 929  
**Ятлук Ю.Г.** 147  
**Яунслайетис Е.** 923