РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Москва, Россия
13-17 июня 2017 года

Организационный комитет:

- Хохлов А.Р. — председатель
- Шибаев В.П. — зам. председателя
- Ярославов А.А. — зам. председателя
- Черникова Е.В. — учёный секретарь
- Алдошин С.М.
- Аржаков С.А.
- Берлин А.А.
- Бирштейн Т.М.
- Бузник В.М.
- Варфоломеев С.Д.
- Волынский А.Л.
- Зубов В.П.
- Иванчев С.С.
- Киреев В.В.
- Куличихин В.Г.
- Лунин В.В.
- Люлин С.В.
- Музафаров А.М.
- Новаков И.А.
- Озерин А.Н.
- Пахомов П.М.
- Прокопов Н.И.
- Сергеев В.Г.
- Хаджиев С.Н.
- Чалых А.Е.

Программный комитет:

- Ярославов А.А. — председатель
- Черникова Е.В. — учёный секретарь
- Аржаков М.С.
- Аржакова О.В.
- Билибин А.Ю.
- Бобровский А.Ю.
- Выгодский Я.С.
- Заремский М.Ю.
- Изумрудов В.А.
- Кудрявцев Я.В.
- Лысенко Е.А.
- Мелик-Нубаров Н.С.
- Пономаренко С.А.
- Потемкин И.И.
- Чвалун С.Н.

Секретариат:

- Беркович А.К.
- Богомолова О.Э.
- Ефимова А.А.
- Жирнов А.Е.
- Карпушкин Е.А.
- Панова Т.В.
- Спиридонов В.В.
- Сыбачин А.В.
- Барбашов В.А.

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОВОДИТСЯ ПРИ ПАРТНЁРСТВЕ И ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

ИНУМиТ

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РФФИ

РОСНАНО

ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

NETZSCH

ЦЕНТР ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ПРОФЕССИЯ

REISEN Reisebuero WELT

BRUKER

LG Life's Good

SocTrade

Lumiprobe Life science solutions

TOSOH TOSOH BIOSCIENCE

ФЛП ФизЛабПрибор

CZL лабораторное оборудование

Agilent Technologies

Партнёры конференции

SolutionPartner



LG CHEM, FOR EVERY STEP OF ADVANCED TECHNOLOGY.

Just as one car requires numerous chemical products,
chemistry completes all technologies.
From Petrochemicals to IT & Electronic Materials and Energy Solution,

LG Chem's innovative solutions
make technology real.

LG Chem

ООО «СокТрейд Ко»
Офис: Москва, ул. Орджоникидзе 11, стр. 3
Адрес для корреспонденции:
119071, г. Москва, а/я 22
Тел.+7(495) 604-44-44
Факс: +7(495) 234-47-66
info@soctrade.com, soctrade@mail.ru
www.soctrade.com

Уважаемые коллеги!

Компания SocTrade является одним из крупных поставщиков лабораторного и диагностического оборудования на территории России и стран СНГ. Мы работаем на российском рынке с 1986 года и являемся эксклюзивными представителями более 30 лидирующих мировых поставщиков лабораторного оборудования.

Миссия нашей компании – гибко, оперативно и эффективно решать проблемы и задачи наших клиентов, устанавливая долгосрочные взаимовыгодные отношения.

Мы предоставляем полный спектр услуг:

- консультации по выбору типа оборудования, подбору комплектации и т.п.,
- поставка оборудования и расходных материалов,
- запуск оборудования в эксплуатацию,
- техническая поддержка, сервис, гарантийное и послегарантийное обслуживание,
- постановка методик, помощь в решении проблем поверки, аттестации и валидации оборудования.

Наши возможности, опыт и квалификация сотрудников позволяют решать практически любые задачи, связанные с оснащением лабораторий контроля качества и научно-исследовательских центров высокотехнологичным оборудованием, наилучшим образом подходящим для решения задач наших заказчиков и обладающим оптимальным соотношением цена/качество.

В специализированных каталогах и на веб-сайте SocTrade представлено оборудование для всех стадий осуществления аналитического контроля и исследования материалов:

- оборудование для исследования, счета и фракционирования нано- и микрочастиц,
- оборудование для анализа поверхностных явлений и изучения процессов смачивания,
- трибомашины – оборудование для изучения процессов трения и износа,
- муфельные и другие печи, в том числе специализированные,
- реакторы химические, в том числе для сверхкритических процессов,
- термостаты лабораторные, сушильные шкафы, инкубаторы,
- оборудование для контроля качества в нефтегазовой промышленности, агро-секторе, фармацевтической промышленности
- титраторы, плотномеры, вискозиметры, рефрактометры,
- общелабораторное аналитическое оборудование.

Мы ведем активный диалог с производителями лабораторного оборудования, представителями сертификационных органов, ведущими учеными, специалистами предприятий, постоянно следим за новыми разработками приборов и изменениями в нормативной базе. Все это позволяет нам в течение многих лет обеспечивать наших партнеров высококачественным оборудованием и поддерживать стабильно высокое качество наших услуг.

Будем рады видеть Вас среди наших заказчиков!

Наша компания, Физлабприбор, работает с 2006 года на российском рынке, головной офис располагается в Москве. Основным направлением деятельности компании является поставка оборудования и расходных материалов для аналитической, препаративной и промышленной жидкостной хроматографии, комплектующих для газовых и жидкостных хроматографов, реакторов высокого давления и каталитических реакторов, химического сырья, стандартов и реактивов для оснащения фармацевтических и биотехнологических производств, производства полимеров и научно-исследовательских лабораторий, центров контроля качества.

“ Сегодня Физлабприбор ведущий и эксклюзивный дистрибьютор в России многих известных мировых производителей – Tosoh Bioscience, YMC, VICI (Valco), Biolab (Biosolve), Peak Biotech, Ludger, Zeolyst и др. ”

ФЛП
ФизЛабПрибор







- **Техническая поддержка и послепродажный сервис поставленного оборудования проводится с помощью собственной сервисной службы.**
- **Кроме обычной доставки, осуществляется срочная доставка из Европы – товар доставляется до склада заказчика в течение 2 - 3 недель.**
- **Для грузов, где требуется специальные условия транспортировки, мы делаем доставку в условиях «холодовой цепи», на условиях от «двери до двери», с предоставлением распечатки температурной кривой.**
- **Помимо поставок оборудования, сырья и расходных материалов, мы также предлагаем консультирование и обучение: консультации и помощь в разработке методов.**
- **Проведение обучающих семинаров по поставляемой продукции.**
- **Обучение специалистов от наших покупателей на производствах наших партнеров**

ООО «Физлабприбор» info@fizlabpribor.ru +7-495-280-13-48

TOSOH

Tosoh Bioscience

40 YEARS OF GPC

Эксперт в производстве оборудования для гель-проникающей хроматографии (GPC/SEC) и TSKgel колонок



- СТАНДАРТНАЯ ГПХ СИСТЕМА ECOSEC (ДО 60 °C)
- ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГПХ СИСТЕМА ECOSEC HT (ДО 60 °C)
- ШИРОКИЙ ВЫБОР TSKgel ГПХ КОЛОНОК
- ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕРВИС И ОБСЛУЖИВАНИЕ
- ТЕСТОВЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ, ИНСТАЛЛЯЦИЯ И КАЛИБРОВКА ОБОРУДОВАНИЯ
- ОБУЧЕНИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕНИНГИ

- СОКРАЩЕННОЕ ВРЕМЯ АНАЛИЗА И ПОВЫШЕННАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ
- ЭКОНОМИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ ДО 80%
- НЕПРЕВЗОЙДЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ БАЗОВОЙ ЛИНИИ
- ПОВЫШЕННАЯ ТОЧНОСТЬ УРОВНЯ ПОТОКА И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ



Россия
ООО «Физлабприбор»
info@fizlabpribor.ru
+7-495-280-13-48

EMEA
Tosoh Bioscience
bernd.wolf@tosoh.com
+49-174-393-67-85

> 2000 INSTRUMENTS INSTALLED WORLDWIDE

ОТКРОЙТЕ ДЛЯ СЕБЯ НОВЫЕ СТАНДАРТЫ В ГПХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОЛИМЕРОВ

Отделение Analyzing & Testing группы компаний **NETZSCH** разрабатывает и производит высокоточные современные приборы для термического анализа и измерения теплофизических характеристик, а также предлагает проведение квалифицированных измерений в наших лабораториях. Наши приборы широко используются как на производстве, так и для проведения научных исследований. Основными областями применения являются: наноматериалы, керамические, полимерные, композиционные, фармацевтические материалы, а также металлы, огнеупоры и различные виды топлива.

За последние 3 года наша компания разработала и серийно выпускает следующие приборы новых моделей:

- Дифференциальный сканирующий калориметр модели **DSC 214 Polyma** с новейшим программным обеспечением и опциями, не имеющими аналогов. **DSC 214 Polyma** – простой в использовании, надежный, оптимизированный для ежедневного использования прибор, универсальная конструкция которого включает в себя все необходимое для успешного исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии.
- Системы синхронного термического анализа модели **STA 449 F5 Jupiter** и **STA 2500 Regulus** в бюджетном исполнении с новейшим программным обеспечением, не имеющим аналогов, значительно сокращающим время между экспериментами и упрощающим работу исследователю. Хорошо известная вертикальная конструкция прибора **STA 449 F5 Jupiter** обеспечивает максимальную простоту использования. Прибор оптимизирован для широкого спектра измерительных задач, обладает при этом отличным соотношением «цена-качество». **STA 2500 Regulus** является высоконадежным прибором и предназначен для проведения СТА измерений в температурном диапазоне до 1600°С. Прибор предлагается в полной комплектации по доступной цене.
- Встроенный в прибор термического анализа **Фурье-ИК спектрометр** для анализа выделяющихся газов. Анализ выделяющихся газов является идеальным инструментом для более подробной характеризации термического поведения органических и неорганических твердых или жидких веществ и выяснения химии изучаемых процессов. **Фурье-ИК спектрометр** монтируется непосредственно на верхнем выходе STA. Таким образом, не требуется никакого дополнительного места для **Фурье-ИК спектрометра** рядом с термическим анализатором. Это делает данную систему приборов идеально подходящей для тех лабораторий, в которых есть дефицит пространства.
- Дилатометр (термомеханический анализатор) модели **DIL 402 EXPEDIS**, объединяет несколько методов в одном приборе. Метод дилатометрии позволяет проводить исследование изменений размеров образца, таких как: расширение, сжатие, включая объемные изменения. Дилатометр **DIL *Expedis Classic*** доступен в виде

одиночной или двойной/дифференциальной системы. В обеих версиях конструкция «Все-в-одном» включает все аппаратные компоненты, которые обычно необходимы для точных дилатометрических измерений. Нет неудобных подключений кабелей, не требуется внешний охладитель.

- Динамический механический анализатор серии **EPLEXOR** для работы в диапазоне нагрузок до ±6000Н и частотой до 1000Гц в диапазоне температур до 1500°С. Системы **EPLEXOR** были разработаны для анализа синтетических материалов (например, эластомеров и полимеров), армированных пластиков (GFK и CFK), металлов, стекла и керамики, жидкостей, препрегов и красок, а также продуктов питания и органических материалов.
- Анализаторы теплопроводности методом лазерной вспышки для работы в широком диапазоне температур, в том числе первый в мире анализатор с ксеноновой лампой вспышки, работающий до 1250°С. Одним из уникальных преимуществ **LFA** является его способность одновременно измерять до 16 образцов. Это позволяет обеспечить максимальную пропускную способность, существенно минимизировать время измерений и затрачиваемые усилия. Теперь доступно автоматическое охлаждение и детектора, и печи, что позволяет круглосуточно вести непрерывные измерения.
- Анализатор электропроводности и коэффициента Зеебека. Прибор **SBA 458 *Nemesis*®** позволяет одновременно определять электропроводность и коэффициент Зеебека, а также отличается уникальной настройкой измерений, которая вмещает в себя большее количество форм образцов, чем обычно используется для этого метода. Измерения можно проводить при температуре до 1100°С.
- Анализатор теплопроводности методом стационарного теплового потока. Измеритель стационарного теплового потока **HFM** (Heat Flow Meter) – точный, быстрый и удобный в обращении. Это прибор для измерения материалов с низкими значениями теплопроводности, например, изоляционных материалов. Прибор стабилен в пределах 0,10 - 0,25% при непрерывной работе в течение нескольких дней и обладает высокой воспроизводимостью. **HFM 436 Lambda** может работать в автономном режиме, без помощи компьютера.

Если Вам необходим термический анализ, адиабатическая реакционная калориметрия или определение теплофизических свойств – обращайтесь в NETZSCH. Более 50 лет опыта в прикладных исследованиях, современная линейка приборов и широкий спектр предлагаемых услуг гарантируют, что наши технические решения не только смогут соответствовать всем Вашим потребностям, но и превзойдут Ваши ожидания.

Мы будем рады видеть Вас на нашем стенде Седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017».

ЦЕНТР ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

ПРОФЕССИЯ

15 лет на рынке профессиональной литературы



Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология.
Кербер М. Л.
2014 г., 592 стр.

Организация и проектирование предприятий переработки пластмасс.
Шерышев М.А., Тихонов Н.Н.
2015 г., 384 стр.

Вспомогательное оборудование для переработки пластмасс.
Шерышев М.А., Тихонов Н.Н.
2015 г., 592 стр.

Как улучшить резиновые смеси.
Дж.С. Дик
2016 г., 352 стр.

Двухшнековые сонаправленные экструдеры. Основы, технология, применение.
К. Колгрюбер
2016 г., 370 стр.

Клеи, адгезия, технология склеивания.
Поциус А.
2015 г., 384 стр.

Добавки к полимерам. Справочник.
Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М.
2016 г., 1144 стр.

Выявление и анализ проблем в экструдерах.
Г. Кэмпбелл, М. Спэлдинг
2015 г., 720 стр.

Технологические расчеты в переработке пластмасс. Практическое руководство.
Натти С. Рао, Ник Р. Скотт
2013 г., 200 стр.

Интернет-магазин наших изданий www.epcprof.ru

по тел./факсу: +7 (812) 313-54-14
почтой по адресу: 190020, Санкт-Петербург, а/я 140
по электронной почте: shop@epcprof.ru, info@epcprof.ru

Офис продаж в Москве
тел. +7 (910) 493-96-02
эл. почта: moscow@epcprof.ru



Уважаемые Господа!

Центр образовательных программ «Профессия» более 15 лет работает на рынке профессиональной литературы. Мы специализируемся на издании справочников, практических руководств, методических и учебных пособий, научных работ в области переработки пластмасс и резин, упаковки, нефте- и газопереработки, нефтедобычи, нефтехимии, аналитической химии и других областях.

В области переработки пластмасс и резин мы охватываетм такие направления как:

- Материалы
- Литье под давлением
- Экструзия
- Специальные технологии
- Общие вопросы
- Производство и переработка резинотехнических изделий

Наши книги предназначены для широкого круга читателей: от студентов и аспирантов профильных вузов до опытных специалистов и руководителей предприятий; они значительно расширяют знания читателя, знакомят его с последними научными и технологическими достижениями, современными зарубежными практиками и опытом.

Тесное сотрудничество ЦОП «Профессия» с зарубежными издательствами и известными авторами позволяет переводить и выпускать книги, которые совсем недавно были изданы за рубежом, но уже получили широкое международное признание профессионалов и экспертов.

Мы постоянно совершенствуем обслуживание наших клиентов и предлагаем удобные сервисы в нашем интернет-магазине и создаем электронную библиотеку наших изданий.

Мы работаем для вас!

4-5 октября 2017 года совместно с Центром пластмасс SKZ мы проводим 4-й международный учебно-практический семинар на тему «Современные технологии литья под давлением».

На семинаре будут представлены доклады по ключевым темам -

Новые материалы и компаунды
Модернизация и организация производства
Новые технологии и оборудование
Управление качеством готовых изделий и производства
Оптимизация процессов

Подробно о семинаре можно узнать на нашем сайте http://www.epcprof.ru/seminar

Приглашаем вас принять участие в нашем семинаре!

Интернет-магазин наших изданий www.epcprof.ru

по электронной почте: info@epcprof.ru; shop@epcprof.ru
по тел./факсу: +7 (812) 313-54-14
почтой по адресу: 190020, Санкт-Петербург, а/я 140

Офис продаж в Москве
тел.: +7 (910) 493-96-02
электронная почта: moscow@epcprof.ru

Пленарные доклады

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ

А.Ю. Бобровский, В.П.Шибаев

Химический факультет МГУ, Москва 119991, e-mail: bbrvsky@yahoo.com

В настоящее время наблюдается колоссальный рост интереса исследователей всего мира к созданию так называемых «умных», стимул-чувствительных материалов. Среди различных типов таких систем особый интерес представляют фотохромные жидкокристаллические (ЖК) полимеры. Это связано с тем, что сочетание способности к спонтанной самоорганизации и образованию ЖК-фаз различной структуры с чувсвительностью к внешним воздействиям позволяет реализовать локальное изменение ЖК-структуры и, как следствие, оптических, термических, механических и других свойств таких материалов.

В докладе будут рассмотрены последние работы направленной на разработку новых принципов создания фото- и электро- чувствительных ЖК-полимеров и композитов на их основе. В частности, нами были предложены подходы к созданию фотоуправляемых и электроиндуцированных дифракционных решёток в плёнках на основе ЖК-полимеров и полимер-стабилизированных жидких кристаллов, допированных хирально-фотохромными допантами. В ходе работы реализовано управление параметрами дифракционных решёток за счёт УФ-облучения. Важным преимуществом полимерных систем такого типа является способность сохранять записанные решётки с определёнными параметрами в стеклообразном состоянии.

Осуществлён цикл работ посвящённый процессам «фотофлюидизации» и массопереноса в плёнках новых фотохромных азобензол-содержащих аморфных и ЖК-полимеров. Обнаружено, что воздействие сильносфокусированного поляризованного света приводит к формированию анизотропных поверхностных структур; причём направление массопереноса совпадает либо с направлением поляризации, либо с ЖК-директором, что определяется химическим строением хромофора.

Полученные результаты демонстрируют богатые возможности, связанные с манипулированием свойствами ЖК полимеров и композитов под действием света и электрического поля, что позволяет рассматривать полученные и иследованные ЖК-системы как весьма перспективные для использования в фотонике.

Работа поддержана грантами РНФ (14-13-00379) и РФФИ (14-13-00379, 16-29-05149).

РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ CO_2 ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Кондратенко М.С., Эльманович И.В., Симонов А.С., Булат М.В., Зефиров В.В., Галлямов М.О.

физический факультет Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы 1-2, 119991
E-mail: glm@spm.phys.msu.ru

Растворители под высоким давлением на основе CO_2, включающие, например, сверхкритический (СК) CO_2, а также растворы угольной кислоты (вода, насыщенная CO_2 под высоким давлением), как известно, дают исследователям новые возможности при формировании и модификации широкого спектра различных полимерных материалов и композитов на их основе, см. Рисунок 1.

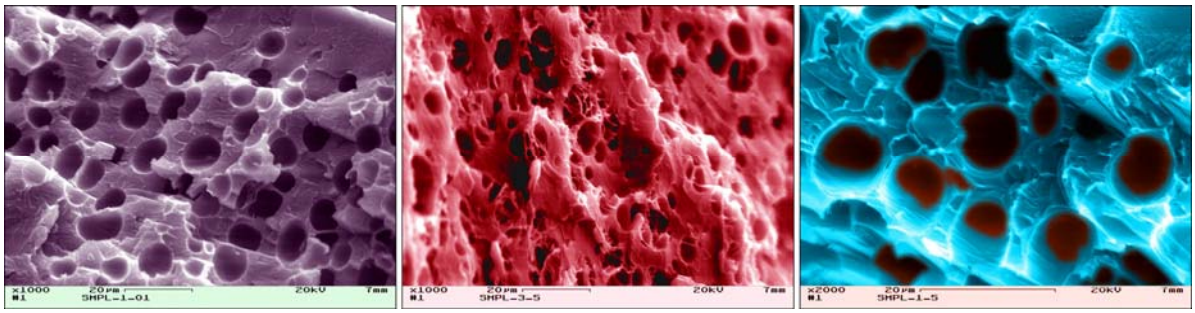


Рисунок 1. Типичные примеры формирования пористой структуры в полистироле под действием СК CO_2 в результате набухания матрицы, ее пластификации и последующей декомпрессии реактора. Изображения СЭМ при 1000× (слева, в центре) и 2000× (справа) увеличении.

Важной особенностью подобных растворителей является их чистота, экологичность, а также отсутствие проблемы остаточного растворителя: поскольку CO_2 — газ при нормальных условиях, после декомпрессии по завершении процесса формирования/модификации он с высокой степени полноты самопроизвольно покидает полимерный материал/матрицу. Этот аспект особенно важен для тех задач, где требуется высокая степень чистоты получаемых материалов, что включает, например, электрохимию, а также биомедицину. Для сверхкритического флюида, используемого в качестве растворителя для полимерного материала или функционального агента, подлежащего внедрению в полимерную матрицу, следует подчеркнуть дополнительно такие уникальные его свойства, как отсутствие эффектов, обусловленных поверхностным натяжением, что обеспечивает абсолютную смачивающую способность по отношению к пористым структурам (нет противодействующих капиллярных сил), а также (по той же причине) щадящий режим ухода растворителя (востребованный, например, в широко известном методе сверхкритической сушки). В докладе будут изложены результаты проведенных нами исследований в области создания различных по назначению функциональных покрытий, композитов, пористых матриц, наноструктурированных и наноразмерных материалов.

Благодарность Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-10338.

СОЧЕТАНИЕ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ С МИКРО- И НАНО-ФОКУСНЫМ РАССЕЯНИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Мельников А.П.[1,2], Рычков А.А.[1,2], Родыгин А.И. [1,2], Розенталь М.[3], Бургхаммер М.[3], Иванов Д.А.[1,2,4]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, лаборатория инженерного материаловедения, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва, РФ
[2] Московский физико-технический институт (государственный университет), лаборатория функциональных, органических и гибридных материалов, Институтский переулок, д.9, 141701, г. Долгопрудный, МО, РФ
[3] European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France
[4] Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse - IS2M, CNRS UMR7361, 15 Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France
E-mail: dimitri.ivanov.2014@gmail.com

В докладе будут представлены результаты исследований полимерных систем с помощью метода, сочетающего синхротронную микро- или нано-фокусную дифракцию рентгеновских лучей и сверхбыструю калориметрию на чипе, или нанокалориметрию [1]. Данный метод позволил впервые провести одновременные измерения структурных и термодинамических характеристик полимерных образцов весом в единицы нанограммов при скоростях нагрева/охлаждения от 1000 К/с и выше, т.е. в температурных режимах, характерных для индустриального процессинга полимеров. В докладе будут рассмотрены технические возможности разработанного метода [2], а также аспекты, связанные с его интеграцией в измерительные комплексы микро- и нано-фокусных синхротронных линий. Будут приведены примеры исследований наноструктурированных гибридных систем [3], энергетических материалов, характеризующимися быстропротекающими процессами структурообразования и разложения [4], и будет описано явление так называемого множественного плавления частично-кристаллических полимеров [5]. Проведенные эксперименты дают возможность лучше понять этапы процессов кристаллизации и плавления полимеров и проанализировать их термодинамику.

Ссылки

1. "Design of an in-situ setup combining nanocalorimetry and nano- or micro-focus X-ray scattering to address fast structure formation processes", M. Rosenthal, et al. In: Fast Scanning Calorimetry edt. by C. Schick and V. Mathot, *Springer International Publishing, Switzerland* ***2016***, ISBN 978-3-319-31327-6
2. M. Rosenthal, et al. *Journal of Synchrotron Radiation 21* (**2014**) 223-228.
3. C. Riekel, et al. *Langmuir 31* (**2015**) 529–534.
4. D. Doblas, et al. *Journal of Crystal Growth and Design 16(1)* (**2016**) 432-439.
5. A.P. Melnikov, et al. *European Polymer Journal 81* (**2016**) 598-606.

МАГНИТОАКТИВНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Степанов Г.В.[1,2], Наджарьян Т.А.[1], Макарова Л.А.[1], Алехина Ю.А.[1], Сорокин В.В.[1], Казимирова Е.Г.[1], Перов Н.С.[1], Крамаренко Е.Ю.[1]

[1]Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г.Москва, Ленинские горы, д.1 стр.2
[2]Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, 111123, г. Москва, Шоссе Энтузиастов 38
E-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – композитные полимерные материалы, состоящие из «мягкой» полимерной матрицы с диспергированными в ней магнитными микро- и/или наночастицами. Благодаря низкому модулю упругости полимерной матрицы магнитные частицы могут структурироваться внутри матрицы под действием внешнего магнитного поля, образуя агрегаты, ориентированные вдоль линий магнитного поля. Обратимое изменение внутренней структуры материала, контролируемое внешним магнитным полем, приводит к изменению его физических свойств, зависящих от этой структуры, в частности, реологических, деформационных и электромагнитных. Таким образом, появляется возможность управления этими свойствами посредством внешних магнитных полей, что открывает широкие перспективы практического применения МАЭ. Первые работы в области создания МАЭ появились в конце 90-х годов прошлого века, в настоящее время наблюдается лавинообразный рост публикаций по этой теме. На сегодняшний день обнаружен целый ряд новых эффектов, в частности, магнитореологический [1,2], магнитодеформационный [3], магнитострикционный [3], эффект памяти формы [2], магнитодиэлектрический [4] эффект и др.

В докладе представлен анализ современных достижений в области создания МАЭ, теоретического и экспериментального изучения их свойств, а также продемонстрированы новые пути его практического применения. Основное внимание уделено разработке на основе МАЭ нового устройства для офтальмологии, а именно, двухкомпонентного фиксатора сетчатки глаза, а также созданию высокогидрофобных покрытий с регулируемой магнитным полем текстурой.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-15-00208).

Ссылки
[1] Sorokin V.V., Stepanov G.V., M. Shamonin, Monkman G.J., Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu, *Polymer*, **2015**, *76*, 191.
[2] S. Abramchuk, E. Kramarenko, G. Stepanov, L.V. Nikitin, G. Filipcsei, A.R. Khokhlov, M. Zrinyi. *Polym. Adv. Technol*. **2007**, *18*, 883.
[3] G.V. Stepanov, E.Yu. Kramarenko, D.A. Semerenko, *J. Phys.: Conf. Series*. **2013**, *412*, 012031.
[4] A.S. Semisalova, N.S. Perov, G.V. Stepanov, E.Yu. Kramarenko, A.R. Khokhlov. *Soft Matter*, **2013**, *9*, 11318.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Люлин С.В.

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31, Россия
E-mail: s.v.lyulin@gmail.com

В настоящее время наиболее перспективными полимерными связующими для производства полимерных композитов с контролируемыми свойствами являются термопласты. Среди них полиимиды, в том числе разрабатываемые в ИВС РАН, отличаются наибольшей термостойкостью и допускают вторичную переработку и производство композитов по расплавной технологии. Другой популярный термопласт – полимолочная кислота – наиболее перспективное связующее при разработке новых медицинских материалов и 3D печати. Большинство макроскопических характеристик полимерных композитов и нанокомпозитов определяются не только свойствами самой полимерной матрицы, но и свойствами и количеством введенного в матрицу наполнителя, а также характером взаимодействия между матрицей и наполнителем. Поэтому атомистическое компьютерное моделирование, детально учитывающее особенности химической структуры компонентов композиционных материалов, является одним из наиболее эффективных методов предсказания свойств новых полимерных композитов.

В работе представлены результаты моделирования полимерных нанокомпозитов на основе термопластичных полимеров методом молекулярной динамики на микросекундном масштабе времен. Рассмотрены основные проблемы, возникающие при моделировании полимерных композитов с учетом детальной химической структуры компонентов. Разработанная схема моделирования позволила изучить структуру межфазной области и особенности структуры молекул, привитых к поверхности нанонаполнителя. Длительное моделирование позволяет исследовать начальные процессы упорядочения кристаллизующихся термопластов, инициируемые введением углеродных нанонаполнителей. Установлена взаимосвязь между механическими и теплофизическими свойствами исследуемых полимеров и их локальной ориентационной подвижностью. Введение углеродных нанотрубок и графена, в том числе с модифицированной поверхностью в кристаллизующиеся полимеры, содержащие гетероциклы, приводит к возникновению вблизи поверхности наполнителя ориентационного упорядочения плоских фрагментов полимерных цепей, что приводит к изменению механических свойств полимера вблизи поверхности наночастиц. Проведено исследование подвижности фуллеренов в полимерном расплаве слабоперепутанных макромолекул термопластичных полимеров.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке мегагранта Правительства Российской Федерации (Госконтракт № 14.Z50.31.0002). Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, суперкомпьютеров МГУ “Ломоносов-1” и “Ломоносов-2”, а также суперкомпьютера МВК НИЦ “Курчатовский

ДЕНДРИМЕРЫ, СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, НАНОГЕЛИ – СВОЙСТВА И КРИТЕРИАЛЬНЫЕ РАЗЛИЧИЯ

Татаринова Е.А.[2], Мешков И.Б.[1,2], Папков В.С.[1], Крамаренко Е.Ю.[1,3], Васильев В.Г.[1], Музафаров А.М.[1,2].

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
[2]Институт синтетических полимерных материалов тм. Н.С.Ениколопова РАН
[3]Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
E-mail: aziz@ineos.ac.ru

Дендримеры, нерегулярные сверхразветвленные полимеры и наногели, относящиеся к особой группе полимерной классификации макромолекулярных нанообъектов, имеют множество качественных характеристик собственно и предопределивших их отнесение к этой группе на ранних этапах развития. Эйнштейновское поведение в растворах, наличие определенной формы и размеров и целый ряд других характеристик были предметом обобщения на начальных этапах развития. Различия в регулярности молекулярной организации представлялись не самыми принципиальными, по сравнению с рядом общих свойств упомянутых выше.

С накоплением экспериментальных данных по исследованию разбавленных растворов этих объектов появилась возможность предложить феноменологическую модель «макромолекул-частиц»[1], которая на качественном уровне, позволила провести разграничения между макромолекулами и частицами уже внутри этой группы.

Наконец, накопление экспериментальных данных по исследованию свойств образцов вышеупомянутых разновидностей макромолекул-частиц, в частности, исследование реологии их расплавов, позволило получить количественные данные характеризующие различия в регулярности сверхразветвленных систем[2], а также провести мониторинг влияния внутримолекулярной полициклизации при переходе от сверхразветвленной системы к наногелю.

Таким образом, в докладе будут обобщены современные данные, характеризующие не только общность исследуемых объектов, но и их принципиальные различия. В тоже время, впервые неразрывная связь полимерных и коллоидных объектов прослежена в рамках молекулярных структур идентичной или близкой химической структуры. Сделанные обобщения будут иметь принципиальное значение при выборе областей практического применения для обсуждаемых объектов и их последующего развития.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 16-13-10521).

Ссылки

[1] N.V. Voronina, I.B. Meshkov, V.D. Myakushev, T.V. Laptinskaya, V.S. Papkov, M.I. Buzin, M.N. Il'ina, A.N. Ozerin, A.M. Muzafarov. Journal of Polymer Science: Part A, 2010, Vol. 48, 4310–4322
[2] Н.А. Шереметьева, В.Г. Васильев, В.С.Папков, Г.Г Пак, В.Д. Мякушев, Е.Ю. Крамаренко, Музафаров А.М. Известия РАН. Серия химическая. 2015. № 9. С. 2145–2151

УСПЕХИ В СОЗДАНИИ АРКТИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Новаков И.А., Ваниев М.А.

Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград, пр-кт им. В.И. Ленина, д. 28
president@vstu.ru

Тематика работы связана с актуальным направлением полимерного материаловедения, ориентированного на решение задач «Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2020 года». Одной из ключевых задач Стратегии является освоение ресурсов нефтегазовых месторождений арктического шельфа. В этой связи в докладе акцентируется внимание на том, что в условиях воздействия экстремально низких температур, солнечной радиации высокой интенсивности, повышенной концентрации озона в атмосфере и других факторов, надежность оборудования и техники будет детерминироваться работоспособностью используемых материалов. Поскольку во многом это зависит и от эксплуатационных качеств резинотехнических изделий, то обосновывается необходимость создания эластомеров, которые наряду с морозостойкостью должны обладать стойкостью к действию углеводородных сред, высоким уровнем УФ- и озоностойкости, физико-механических и других свойств.

Представлены результаты исследований по разработке новых резин с использованием каучуков специального назначения на основе циклических α-оксидов и гидрированных сополимеров бутадиена, нитрила акриловой кислоты и этиленоксида. Изучены особенности влияния ряда ингредиентов на морозостойкость резин и установлено, что в зависимости от рецептуры разработанные материалы характеризуются областью температуры стеклования минус 60 ÷70 ^{o}C и показателями температуры хрупкости в пределах минус 56 ÷ 75 ^{o}C. Значения коэффициентов морозостойкости при таких температурах изменяются в пределах 0,25 ÷ 0,64, что соответствует нормативным требованиям. При этом определяющим фактором является достигаемый баланс между низкотемпературными характеристиками, тепло-, масло-, и топливостойкостью, а также физико-механическими свойствами эластомеров.

Для развития объектов социальной инфраструктуры северных регионов также необходимы морозостойкие полимерные материалы с высокими динамическими свойствами и улучшенной атмосферостойкостью. В связи с этим, часть доклада посвящена разработанным эластичным полиуретанам на основе олигомеров диеновой природы. Температура стеклования таких материалов находится в пределах от минус 60 до минус 80 ^{o}C. Установлено, что до этой области температур уровень упруго-релаксационных и амортизационных свойств (модуль упругости и тангенс угла механических потерь) сохраняется. Это свидетельствует о способности материала покрытия эксплуатироваться в условиях холодного климата, благодаря чему были обустроены спортивные объекты в гг. Якутск, Норильск, Нефтеюганск и др.

Исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ № НК 15-03-00437.

НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА «ОБЫЧНЫХ» ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ

Р. А. Гумеров, А. М. Румянцев, А.А. Рудов, И.И. Потёмкин

Кафедра физики полимеров и кристаллов, физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы д. 1 кор. 2, Москва 119991.
E-mail: igor@polly.phys.msu.ru

Под полимерными нано- и микрогелями обычно подразумевают полимерные цепочки, ковалентно сшитые друг с другом в единый пространственный каркас (сетку) размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон, содержащий растворитель. Как и в случае макроскопических гелей, наиболее ярким свойством микрогелей является их способность сильно набухать и коллапсировать при изменении качества растворителя (при изменении температуры, pH и др.). Однако отклик подобных систем на изменение внешних условий является существенно более быстрым, чем в случае макрогелей, что, безусловно, относит их к весьма перспективным материалам для многих приложений.

В данной работе излагаются недавние (2015-2017) результаты по теории и компьютерному моделированию особенностей набухания и коллапса полиэлектролитных [1] и полиамфолитных [2] микрогелей, микрогелей со структурой типа ядро-оболочка и полых микрогелей [3,4]. Будут представлены результаты по образованию интерполиэлектролитных комплексов микрогелей с коллоидными частицами, а также продемонстрирован эффект кулоновской ловушки. Наряду с растворами, будут представлены результаты о поведении микрогелей на жидких межфазных границах [5-8]. Работа велась в тесном сотрудничестве с экспериментаторами, поэтому многие теоретические результаты сравниваются с экспериментальными.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-13-00124. Моделирование проводилось на суперкомпьютере «Ломоносов» (МГУ).

Ссылки

[1] A. M. Rumyantsev, A. A. Rudov, I. I. Potemkin, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 171105.
[2] R. Schroeder, A. A. Rudov, L. A. Lyon, W. Richtering, A. Pich, I. I. Potemkin, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5914-5927.
[3] A. J. Schmid, J. Dubbert, A. A. Rudov, J. S. Pedersen, P. Lindner, M. Karg, I. I. Potemkin, W. Richtering, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 22736.
[4] W. Richtering, I. I. Potemkin, A. A. Rudov, G. Sellge, Ch. Trautwein, *Nanomedicine (Future Medicine)* **2016**, *11*, 2879–2883.
[5] K. Geisel, A. A. Rudov, I. I. Potemkin, W. Richtering, *Langmuir* **2015**, *31*, 13145-13154.
[6] A. Mourran, Y. Wu, R. A. Gumerov, A. A. Rudov, I. I. Potemkin, A. Pich, M. Möller, *Langmuir* **2016**, *32*, 723-730.
[7] R. A. Gumerov, A. M. Rumyantsev, A. A. Rudov, A. Pich, W. Richtering, M. Moeller, I. I. Potemkin, *ACS Macro Letters* **2016**, *5*, 612-616.
[8] A.M. Rumyantsev, R. A. Gumerov, I. I. Potemkin, *Soft Matter* **2016**, *12*, 6799—6811.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЁВ

Г.Б. Сухоруков

Queen Mary, University of London, Mile End Road, E1 4NS, London, United Kingdom
Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского, Астраханская, 83410012, Саратов, Россия
E-mail: g.sukhorukov@qmul.ac.uk

Будущее терапии в области здравоохранения и медицины в значительной степени зависит от достижений в создании микро- и наноразмерных биологически активных материалов, центральное место среди которых занимает конструирование носителей биологически активных веществ с с возможностью управления и способностью реагировать на химические И физические факторы . Например, значительная часть современных научных исследований посвящена созданию «умных» материалов, способных не только инкапсулировать требуемое вещество, но и контролируемо высвобождать его в ответ на действующий стимул в условиях живой системы.

Предполагается, что созданные системы должны доставлять вещество в необходимое место организма и высвобождать его в заданное время и место.

Послойная адсорбция протовоположно заряженных полиэлектролитов и наночастиц позволяет создавать структуры обладающие несколькими функциональностями. В частности, мультислойные микрокапсулы, оболочка которых состоит из адсорбированных реакционно способных полиэлектролитов и/или наночастиц также становятся способны реагировать как капсула в целом. Например, капсулы могут реагировать на кислотность среды или температуру если составляющие её полимеры чувствительны к этим факторам. Особую значимость приобретают методы дистанционного управления капсулами с случае использования магнитных частиц в оболочке т.к. капсулы содержащие такие частицы могут направляться магнитным полем. Использование в оболочке металлических наночастиц серебра или золота делает капсулы способными реагировать на световое излучение. Наночастицы поглощают свет в определенном диапазоне и капсула разрывается из-за локального нагрева в результате чего содержимое капсулы высвобождается. Композитные капсулы сделанные из органических и неорганических составляющих получаются чувствительные к ультразвуку.

В докладе демонстрируется создание, свойства и применение таких структур на клеточном уровне и на живых организмах, в частности показываются возможности доставки в определенные участки инкапсулированных веществ магнитным полем, а также их высвобождение светом или ультразвуковым воздействием.

POLYMER GENOME FOR STRATEGIC DESIGN OF TISSUE-LIKE MATERIALS

Sergei S. Sheiko

Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, North Carolina, 27599-3290, USA
Email: sergei@email.unc.edu

Soft elastic materials enable the creation of implants, substrates, and haptic robotic digits with mechanical properties matching those of biological tissues.

Biological tissues exhibit unique mechanical properties: soft yet simultaneously strong, tough, and flexible – a combination difficult to replicate. The current design strategies for mimicking these characteristics predominately follow an *Edisonian* approach – exploratory mixing of different polymers, crosslinking schemes, and solvents, which is both inflexible in application and imprecise in property control. For example, polymer gels are frequently used to make soft and elastic biomedical implants; however, the constituent solvent leaks upon deformation and may trigger adverse inflammatory responses. Herein, we have developed a universal materials design platform that encodes targeted mechanical behaviors via precision engineering of brush-like polymer network architecture. Within single chemical-component systems, we can vary rigidity from 10^9 to 10^2 Pa, (increase from the trivial 2-fold extension of conventional elastomers to an unprecedented 100-fold, and regulate toughness through strain-adaptive hardening. Specifically, we have created polydimethylsiloxane elastomers that are superelastic (λ=1-12) and supersoft (G=10^2 – 10^5 Pa), even in the absence of solvent [1]. The brush-like architecture causes an increase in the diameter of individual polymer molecules, but unlike typical filaments, the molecules remain flexible. This facilitates disentanglement of polymer chains, thereby reducing the rigidity limit by 1000 times and enabling the creation of solvent-free implants, substrates, and haptic robotic digits with mechanical properties matching those of biological tissues [2]. The brush-like architecture offers three independently controlled parameters – side-chain length, grafting density, and crosslink density - that allow for combinatorial variations of elastomer mechanical properties impossible for conventional linear chain elastomers, e.g. simultaneously increasing rigidity and elasticity. Furthermore, this architecture affords many chain-ends that are amendable for chemical modifications and enhance molecular mobility, which directly affects vital physical properties ranging from glass transition and crystallization temperatures to adhesion and permeability.

This work has been supported by the National Science Foundation (DMR-1407645, and DMR-1436201)

References

[1] Daniel, W.F.M.; Burdyńska,J.; Vatankhah-Varnoosfaderani, M.V.; Matyjaszewski, K.; Paturej, J.; Rubinstein, M.; Dobrynin, A.D.; Sheiko, S.S. *Nature Materials* **2016**, *15*, 183-189.

[2] Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Daniel, W.F.M.; Zhushma, A.P.; Li, Q., Morgan, B.J.; Matyjaszewski, K.; Armstrong, D.P.; Spontak, R.J.; Dobrynin, A.V.; Sheiko, S.S. *Advanced Materials* **2016** (in press) DOI: 10.1002/adma.201604209

ПОЛИМЕРНАЯ ШКОЛА АКАДЕМИКА В.А. КАРГИНА

Шибаев В.П.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет
lcp@genebee.msu.ru

Академик Валентин Алексеевич Каргин – выдающийся советский ученый внес основополагающий вклад в становление и развитие научных и прикладных исследований в области физико-химии высокомолекулярных соединений в нашей стране и за рубежом. Многие идеи В.А. Каргина и его подходы к объяснению целого ряда явлений в физической химии полимеров намного пережили своего автора и до сих пор не утратили своей актуальности.

Главная заслуга В.А. Каргина заключается в том, что он первым в нашей стране стал рассматривать высокомолекулярные соединения как единую самостоятельную область в науке, объединенную едиными принципами и законами поведения длинных полимерных цепей – макромолекул. Именно В.А. Каргин, впервые в отечественной литературе, начал широко использовать термин «Наука о полимерах», понимая под ним как реакции образования и химические превращения макромолекул, закономерности структурно-физических и механических свойств высокомолекулярных соединений, а также процессы их переработки для создания полимерных материалов – волокон, пленок, пластиков и эластомеров.

В.А. Каргин внес фундаментальный вклад в развитие теории и термодинамики растворов полимеров, сформулировал представления о взаимосвязи надмолекулярной организации полимеров и их физико-механическими свойствами. Следует отметить его оригинальные работы в области изучения структуры и процессов самоорганизации макромолекул аморфных и полукристаллических полимеров. Именно в работах В.А. Каргина и его учеников было впервые показано, как при полимеризации и химических реакциях макромолекул идет формирование надмолекулярных структур, которые в свою очередь оказывают влияние на кинетику и механизмы этих процессов, а также на молекулярное строение полимеров. Эти важные работы послужили основой для их использования при создании полимерных стекол для авиации, разработки новых эластомеров для отечественной резиновой и шинной промышленности, а также индустрии синтетических волокон. Десятки его разработок нашли широкое применение в оборонной и атомной областях. Каргинская концепция единства структуры и свойств синтетических и природных полимеров получила всемирное признание.

Большая часть научной жизни В.А. Каргина была связана с Научно-исследовательским физико-химическим институтом им. Л.Я. Карпова; параллельно с проводимыми там работами Валентин Алексеевич руководил и консультировал научные исследования в Институте нефтехимического синтеза АН СССР, Всесоюзном институте искусственного волокна, в лабораториях Всесоюзного научно-исследовательского кинофотоинститута и в Государственном научно-исследовательском институте хлор-органических продуктов и акрилатов в г. Дзержинске (ныне НИИ химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина)

В начале 50-х годов В.А. Каргин высказал идею о необходимости введения полимерного образования в университетах и предложил организовать кафедру высокомолекулярных соединений (ВМС) на химическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова. Это предложение было активно поддержано тогдашним ректором МГУ академиком И.Г. Петровским и на химическом факультета появилась новая кафедра ВМС, а ее заведующим был назначен академик В.А. Каргин. В основу новой кафедры В.А. Каргиным была положена стратегическая концепция, интегрирующая химию, физическую химию и физику полимерных веществ в единую научную область. Эта же концепция послужила основой первой университетской образовательной программы, разработанной В.А. Каргиным, который стал не только основателем российской полимерной школы, но и распространил свое влияние и на другие университеты ближнего и дальнего зарубежья.

Уже в 1956 году, вновь образованная В.А. Каргиным кафедра ВМС выпустила своих первых четырех дипломников, трое из которых (В.А. Кабанов, Н.А. Платэ и Н.Ф.Бакеев) впоследствии сами были избраны действительными членами АН СССР, заложив тем самым основы полимерной школы, названной впоследствии Каргинской. Распространяя идеи В.А. Каргина о целостности и многообразии «науки о полимерах» ученики Валентина Алексеевича активно развивали Каргинские представления о полимерной науке на кафедрах ВМС в Университетах Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Нижнего Новгорода, Твери, а также в лабораториях и университетах бывших республик Советского Союза.

Важная роль принадлежит В.А. Каргину в научной подготовке знаменитого Майского Пленума ЦК КПСС (1958) по химии и ускорению развития химической промышленности, на котором была поставлена важнейшая народнохозяйственная задача – повысить роль химии для нашей страны, и, в первую очередь, направить значительные усилия на развитие химии синтетических полимерных материалов. Именно В.А. Каргин в содружестве с академиками Н.Н. Семеновым и А.В. Топчиевым были фактически соавторами основного доклада, с которым на Пленуме выступил Н.С. Хрущев. Решения Пленума в значительной степени стимулировали создание новых химических институтов, лабораторий и заводов, началось инвестирование немалых государственных средств в науку, образование и в промышленность синтетических полимерных материалов. Результатом решения Пленума явилось и строительство лабораторного корпуса «А» для кафедры ВМС в Московском Университете.

В 1961 году В.А. Каргин входит в состав коллегии Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и техники, возглавив Научный совет по проблеме «Полимерные материалы в народном хозяйстве». В этот период предложения В.А. Каргина сыграли опережающую роль в программировании и координации научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по получению и применению стеклопластиков и пластмассовых труб в сельском хозяйстве и строительстве, по созданию термостойких каучуков, по производству стабилизаторов для полимерных материалов, а также разработке новых типов высокопрочных и термостойких синтетических волокон.

Возглавив в 1963 году Научный Совет по ВМС АН СССР В.А. Каргин, выступил инициатором создания новых научно-исследовательских учреждений,

специализирующихся в области полимеров – таких как, например, Институт механики полимеров АН Латвийской ССР в Риге, Институт механики металлополимерных систем АН Белорусской ССР в г. Гомеле, Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР в Киеве. По его предложению были организованы крупные полимерные отделы в Институте физической химии АН СССР и в Институте химической физики АН СССР, а также лаборатории по полимерам в Институте нефтехимического синтеза АН СССР и Институте органической химии АН СССР. Активную поддержку В.А. Каргина в организации полимерных лабораторий получили Институты Академии Наук Узбекистана, Казахстана и Азербайджана.

По инициативе В.А.Каргина, начиная с 1959 года, начинает издаваться журнал «Высокомолекулярные соединения», и инициатор его издания назначается главным редактором.

В.А. Каргин выступил инициатором проведения Международного Симпозиума по полимерам ИЮПАК, который впервые прошел в Москве в 1960 г и В.А. Каргин был его председателем. Симпозиум продемонстрировал успех советской полимерной школы, в которой принимали участие российские и зарубежные именитые ученые из 25 стран, а также широко была представлена научная молодежь. Фактически Каргин показал мировому полимерному сообществу, что в Советском Союзе есть талантливые ученые, работы которых вполне соответствуют мировому уровню.

В дальнейшем В.А. Каргин неоднократно выступал с лекциями и докладами в зарубежных университетах и научных центрах, возглавлял делегации советских ученых на полимерных симпозиумах ИЮПАК: Монреаль (1961), Париж (1963), Прага (1965), Торонто (1968), а также на конгрессе ИЮПАК в Сиднее (1969). В.А. Каргин был первым советским ученым избранным в качестве титулярного члена Комиссии по макромолекулярной химии ИЮПАК.

Огромные заслуги В.А. Каргина в развитии научных исследований в области физической химии были высоко оценены государством и правительством. В.А. Каргин – лауреат Ленинской премии (1962), Государственной премии СССР (1969), трех Сталинских премий (1943, 1947, 1950), премии им. А.Н. Баха (1949, 1954), В 1966 г. Каргину присвоено звание Герой Социалистического Труда. Он награжден тремя орденами Ленина (1954, 1961, 1966), двумя орденами Трудового Красного Знамени (1943) и медалями.

В настоящем докладе будут представлены некоторые биографические сведения об этом замечательном ученом с кратким описанием его научно-организационной деятельности. Мы также рассмотрим, как научные идеи В.А. Каргина и принципы подготовки специалистов-полимерщиков, высказанные им более пятидесяти лет тому назад, нашли и находят свое подтверждение в реалиях сегодняшнего дня. Через прошлое мы попытаемся заглянуть в настоящее время, сверяя новые направления в области физико-химии полимеров с идеями В.А. Каргина, высказанными им более полувека назад.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00379)

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: РАЗРАБОТКА, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

В.Е.Юдин

ФГБУН ИВС РАН, 199004 Санкт-Петербург, В.О. Большой проспект, 31
E-mail: yudin@hq.macro.ru

Одним из наиболее перспективных и востребованных классов материалов для современной промышленности являются полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые уникальным образом совмещают в себе свойства входящих в их состав компонентов. Типичными представителями ПКМ являются углепластики - армированные углеродными волокнами полимеры. На основе синтезированных в ИВС РАН полиимидных (ПИ) матриц, а также гидросиликатных и углеродных наночастиц с различной морфологией (нанотрубки, нановолокна, диски и сферы) получены полимерные нанокомпозиты, которые, в свою очередь, являются матрицами углепластиков. Углепластики на основе таких «нанокомпозитных» ПИ матриц характеризуются более высоким значением вязкости межслоевого разрушения (параметр G_{1C}), который сопоставим с уровнем G_{1C} углепластиков на основе известных термопластов типа PEEK при одновременно более высоких значениях теплостойкости разрабатываемых ПИ. Таким образом, получение структурированных полимерных матриц может являться перспективным направлением по разработке теплостойких волокнистых композиционных материалов с высокой вязкостью разрушения.

ПКМ находят всё большее применение и в биомедицине. Такие полимерные материалы должны обладать биосовместимостью, прогнозируемой резорбцией, отсутствием токсичности как самих материалов, так и продуктов их разложения. Для модификации свойств полимерных материалов в этом случае могут быть использованы биосовместимые наполнители, например нанофибриллы хитина или частицы гидроксиапатита кальция. Структура таких нанокомпозитных матриц обеспечивает хорошую адгезию клеток, их эффективную пролиферацию. В лекции рассматриваются основы технологии получения одно-двух-и трехмерных тканеинженерных конструкций на основе наномодифицированных полимерных матриц, содержащих стволовые, соматические клетки животных. Будут показаны основные параметры процесса формования из этих полимеров волокон по коагуляционному методу, нановолокон методом электроформования, трехмерных пористых матриц методом лиофилизации или соосаждения, оптимальные режимы культивации и пролиферации стволовых и соматических клеток на полученных матрицах. Особый интерес представляет исследование структуры нанокомпозитов в ориентированном состоянии, роли наночастиц наполнителя в формировании структуры полимерной матрицы. Дальнейшее развитие разрабатываемых технологий может служить основой при получении трехмерных тканеинженерных конструкций для использования их в качестве имплантатов органов или их частей, как для животных, так и для человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 14-33-00003.

МУЛЬТИЛИПОСОМАЛЬНЫЕ КОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Ярославов А.А.

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1-3
E-mail: yaroslav@genebee.msu.ru

Обсуждается получение наноразмерных комплексов (наноконъюгатов), состоящих из бислойных липидных везикул (липосом) и полимерных коллоидных частиц. Предагаемый подход включает конструирование наноконъюгатов со структурой «ядро-оболочка», в которых ядро из катионного (со)полимера покрыто монослоем анионных моноламеллярных липосом. Иммобилизованные на поверхности полимерного ядра липосомы могут быть заполнены различными лекарственным веществами, флуорофорами, катализаторами, распределенными в липидном бислое и/или во внутренней водной полости липосом. Это позволяет концентрировать в небольшом объеме несколько десятков липосомальных контейнеров с различным содержимым и контролируемой функциональностью. Полимерное ядро может быть как (био)деградируемым, так и химически стабильным. Варьирование химического состава полимерного ядра и липосом с различными наполнителями делает возможным получение многофункциональных лекарственных средств, (био)сенсоров, катализаторов, диагностических систем.

Секция 1

Синтез и модификация полимеров

Приглашённые доклады

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НОВЫХ ИНИЦИАТОРОВ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ УГЛЕВОЛОКНА

Бадамшина Э.Р., Тарасов А.Е., Грищук А.А.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, пр. Н.Н. Семенова, 1
E-mail: badamsh@icp.ac.ru

Одной из важнейших областей применения полиакрилонитрила (ПАН) является получение на его основе углеволокна. К качеству такого ПАН предъявляются очень жесткие требования. Одним из них является минимальное содержание посторонних примесей, которые могут оставаться в углеволокне в виде нелетучих оксидов, карбидов или нитридов тяжелых элементов в процессе карбонизации ПАН и последующего графитирования. Основой современных коммерческих технологий промышленного производства ПАН является радикальная полимеризация акрилонитрила (АН) и его сополимеризация с различными мономерами в растворах полярных органических растворителей, в водных растворах солей, а также в водной суспензии в присутствии окислительно-восстановительных инициирующих систем. В то же время с 50-х годов прошлого века изучается полимеризация АН под действием разнообразных анионных инициаторов – алкилов, алкоксидов и амидов металлов, третичных фосфинов и фосфитов и их разнообразных комплексов. Анионные процессы имеют ряд преимуществ по сравнению с радикальными – возможность проведения полимеризации с высокими выходами полимера при низких температурах (от комнатной до более низких) с большой скоростью, которую можно легко контролировать.

Нами разработаны новые инициирующие системы на основе бициклических диаминов и оксидов низших олефинов для анионной полимеризации АН, не содержащие в своем составе атомы металла и элементы тяжелее кислорода. Самый простой по структуре и в то же время самый активный бициклический диамин ДАБКО (1,4-диаза-[2,2,2]-бициклооктан), оксиды олефинов – этиленоксид (ЭО) и пропиленоксид – доступны и производятся в промышленных масштабах. Полимеризация АН под действием этих систем в полярной среде (диметилсульфоксид) при комнатной температуре протекает гомогенно в течение нескольких минут, в слабополярном растворителе (тетрагидрофуран) – гетерогенно, в течение нескольких часов. Среднечисленные молекулярные массы получаемых полимеров в зависимости от условий полимеризации составляют от 25·103 до 480·103, индекс полидисперсности – от 1,55 до ~ 3,4. Показано также, что возможно получение сополимеров АН с кислородсодержащими мономерами акрилового ряда, а также с ЭО. При исследовании механизма анионной полимеризации АН методом 1Н ЯМР-спектроскопии установлено, что ЭО медленно и равновесно реагирует с ДАБКО с образованием цвиттерионов, которые далее быстро присоединяют молекулы АН, что приводит к формированию макромолекул ПАН на образованных карбанионах. Предложена схема реакций инициирования полимеризации, подтвержденная результатами квантово-химических расчетов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-04592-а.

НОВЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗАТИНА

Гойхман М.Я., Подешво И.В., Лорецян Н.Л., Гулий Н.С., Валиева И.А., Гофман И.В., Смыслов Р.Ю., Полоцкая Г.А., Т.В. Магдесиева, Якиманский А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

На основе изатина, бис-изатинов и их производных синтезирован ряд новых мономеров для поликонденсации, получены полигетероарилены и исследованы их деформационно-прочностные, термические, спектральные, фотофизические, электрокаталитические, мембранные свойства. При использовании ряда диаминов (4,4/ - диаминодифенилметана, 4,4/ - диаминодифенилового эфира) по реакции Зандмейера был осуществлен синтез бис-изатинов, которые далее были окислены перекисью водорода до бис-антраниловых кислот, используемых при синтезе полибензоксазинонов. Взаимодействвием 5,6 и 7 метил-изатинов с ацетоином по реакции Пфитцингера были синтезированы 6,6/, 7,7/ и 8,8/-диформил-2,2/бихинолины, использованные в качестве исходных соединений для получения двух классов мономеров: Окислением альдегидных групп указанных соединений были синтезированы бихинолиндикарбоновые кислоты. Восстановительным аминированием альдегидных групп по реакции Лейкарта-Валлаха были синтезированы бихинолин-диилдиметанамины. На основе этих мономеров получены сополиамидокислоты и сополиамиды с бихинолиновыми звеньями в основной цепи и их металл-полимерные комплексы (МПК) с Cu(I), Ru(II). Показано, что синтезированные МПК обладают фотопроводимостью, которая значительно возрастает при добавлении сенсибилизаторов, в частности фуллерена C_{60}. Синтезированные МПК могут быть использованы при проведении электрокаталитических реакций окисления гидроксилсодержащих соединений и реакций Сузуки и Соногаширы. Было показано, что МПК с Cu(I) обладают высокими мембранными характеристиками в процессах первапорации (смесь метанол-метил-трет-бутиловый эфир) и газоразделения (O_2/N_2 и H_2/N_2). На основе бис-изатинов синтезированы мономеры антразолинового ряда, получены сополиамиды с антразолиновыми звеньями в основной цепи и исследовано влияние химического строения полимеров на их деформационно-прочностные, термические и фотолюминесцентные свойства.

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОЛОКНА

Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.
E-mail: grishin@ichem.unn.ru

Высокомолекулярные соединения на основе акрилонитрила являются хорошей основой для создания конструкционных материалов, в том числе служат наиболее перспективными прекурсорами (ПАН-прекурсоры) для производства углеродного волокна [1, 2]. При этом определяющее влияние на свойства синтезируемых гомо- и сополимеров акрилонитрила в плане производства углеволокна, как востребованного на мировом рынке стратегического материала с высокими прочностными характеристиками, оказывают молекулярно-массовые параметры ПАН-прекурсора [3, 4]. Известно [5], что наиболее эффективным инструментом целенаправленного синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и свойствами являются методы контролируемой радикальной полимеризации или полимеризации в режиме «живых» цепей.

В данном сообщении проанализированы известные литературные данные и полученными нами оригинальные результаты в области получения гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила в условиях радикального инициирования. Проведен сравнительный анализ эффективности основных методов контролируемого синтеза макромолекул, включая обратимое ингибирование, обратимую передачу цепи и полимеризацию по механизму с переноса атома, для получения (со)полимеров акрилонитрила с высокой молекулярной массой и относительно узким молекулярно-массовым распределением.

Показано, что полимеризация по механизму с переносом атома является наиболее эффективным инструментом направленного синтеза ПАН-прекурсора, востребованного современной промышленностью. Проанализировано влияние атома металла и его лигандного окружения в металлокомплексном катализаторе, а также других факторов и условий проведения синтеза на свойства и характеристики гомо- и сополимеров, получаемых на основе акрилонитрила.

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку проводимых исследований Российскому фонду фундаментальных исследований (проект №17-03-00498) и Совету по грантам Президента РФ (проект МК-1142.2017.3).

[1] Гришин Д.Ф., Гришин И.Д., *Успехи химии,* **2015,** *84,* 712.

[2] Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J. M. and Buchmeiser M. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53,* 5262.

[3] Lutz J.F., Lehn J.M., Meijer E.W., Matyjaszewski K., *Nature Reviews Materials,* **2016**, *1*, 16024.

[4] Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A., *Polym. Degrad. Stab.,* 2007, *92*, 1421.

[5] Гришин И.Д., Гришин Д.Ф., *Журнал прикладной химии,* **2011**, *84,* 1937.

ГРАДИЕНТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА. УСПЕХИ И ПРОБЛЕМЫ

Заремский М.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет. Москва, Ленинские горы.
E-mail: zaremski@mail.ru

Градиентные сополимеры − относительно новый класс сополимеров, состав которых плавно меняется от "головы" к "хвосту" цепи. Число публикаций посвященных синтезу и изучению свойств градиентных сополимеров растет с каждым годом, существенно расширился их круг благодаря успехам псевдоживой радикальной сополимеризации. Обнаружены некоторые уникальные физико-химические свойства таких объектов. Однако закономерности синтеза и специфика структуры и свойств градиентных сополимеров остаются наименее изученными, по сравнению с их ближайшими "родственниками" − статистическими и блок-сополимерами.

В настоящем докладе обобщены наши и литературные данные в области получения различных градиентных сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации, прежде всего − с участием нитроксильных радикалов. Обсуждаются критерии формирования градиентных структур и особенности кинетики и механизма их получения, доказательство композиционной однородности градиентных сополимеров.

На ряде примеров показано, как состав и химическая природа влияет на структуру образующихся градиентных сополимеров и некоторые физико-химические свойства (прозрачность, прочность, стеклование). Представлены примеры макромолекулярного дизайна на основе градиентных сополимеров − получение диблок- и триблок-градиентных амфифильных структур, и их необычное поведение в водном растворе.

Теоретически рассмотрены возможности получения различных градиентных структур в тройной псевдоживой полимеризации в зависимости от активности мономеров и констант псевдоживого равновесия. Представлено экспериментальное подтверждение данной концепции на примере нитроксильной терполимеризации стирола, ММА и акрилонитрила.

Особое внимание уделяется основному "уязвимому звену" в исследовании градиентных сополимеров − анализу распределения звеньев в макромолекулах и доказательству их градиентного строения.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-13-00683

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В СВЕРХПРОЧНЫЕ И СВЕРХМОДУЛЬНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Иванчев С.С.

Санкт-Петербургский филиал ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО
E-mail:ivanchev@SM2270.spb.edu

Нами рассмотрена проблема реализации технологии получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и переработка его в изделия со сверхпрочными и сверхмодульными свойствами как единая технологическая задача получения базового полимера в виде реакторного порошка (РП) СВМПЭ с улучшенными морфологией и наноструктурой и твердофазной переработкой их в пленку и пленочные волокна со сверхпрочными и сверхмодульными свойствами.

Для решения этой проблемы нами была подготовлена и реализована программа совершенствования технологии получения РП СВМПЭ с учетом ряда дополнительных технологических условий:

1) использование только моноцентровых каталитических систем, работающих по механизму «живой» полимеризации,

2) использование оптимальной каталитической системы,

3) соблюдение условий проведения полимеризации, обеспечивающее оптимальные скорости генерирования растущих полимерных цепей (давление этилена, концентрация катализатора, длительность процесса полимеризации, соизмеримость скорости образования макроцепей и упорядоченное их вхождение в кристаллиты.

Экспериментально исследованы 5 каталитических систем с различным лигандным окружением из числа феноксииминных титангалоидных комплексов и были определены условия, обеспечивающие формирование морфологии и нужной дисперсности и плотности получаемых РП СВМПЭ. Была протестирована прочность и модульные характеристики получаемых пленок и волокон при твердофазной переработке специально полученных РП СВМПЭ. Полученные волокна характеризовались прочностью 3,3-3,6 Гпа и модулем 120-150 Гпа, что соизмеримо с образцами, полученными методом гель-формования.

С использованием реактора объемом 1,5 л нами были наработаны партии РП СВМПЭ в количестве 1,5 кг. Испытания по переработке укрупненной партии подтвердили ранее полученные нами данные по прочности и модульным характеристикам получаемых пленочных волокон.

Твердофазная переработка РП СВМПЭ с получением сверхпрочных и сверхмодульных изделий в производстве до настоящего времени нигде не реализована. Кроме нас такая проблема разрабатывается в Голландии (DSM и группа С. Растоги) и международной группой компаний с головным офисом в Японии (Teijin).

Работа защищена тремя патентами РФ.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ И КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ В ЦЕПНЫХ И СТУПЕНЧАТЫХ ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА

Кузнецов А.А., Каминский В.А..

ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им.Н.С.Ениколопова РАН, 117393 Москва, Профсоюзная ул.,70, e-mail: kuznets24@yandex.ru

В докладе продемонстрированы примеры прогнозирования микроструктуры цепи и композиционной неоднородности бинарных сополимеров, получаемых по цепному или ступенчатому механизму, на основании данных о реакционной способности исходных мономеров или отдельных реакционных групп и о режиме их введения. Использование стандартного математического компьютерного обеспечения для численного решения систем кинетических уравнений существенно упрощает решение подобных задач, которое ранее было весьма трудоемким и требовало специальной математической подготовки. Так, для цепной сополимеризации, имея константы сополимеризации и используя достаточно простой алгоритм, можно быстро рассчитать зависимость от конверсии мгновенного, интегрального состава и параметра композиционной неоднородности. Перечень рассмотренных задач для поликонденсационных систем включает автополиконденсацию несимметричного мономера, поликонденсацию симметричного и несимметричного мономера, идеальную интербиполиконденсацию двух однотипных сомономеров разной реакционной способности при разном введении интермономера, сополиконденсацию мономеров с зависимыми группами (вторая группа становится менее активной после реакции первой группы). Рассмотрено применение подхода к более сложному процессу, включающим не одну, а несколько реакций, в частности, к синтезу полиимидов методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации диаминов и диангидридов в каталитически активном растворителе. Для указанного процесса разработана математическая модель [1]. Для разных режимов добавления интермономера получено хорошее совпадение значений коэффициентов микрогетерогенности цепи Km, рассчитанных с использованием независимых кинетических данных, с экспериментальными значениями (ЯМР ^{13}C). Подход позволяет проследить эволюцию микроструктуры цепи растущих олигомеров в процессе синтеза, оценить влияние на Km и среднюю длину блока времени загрузки интермономера, проследить изменение во времени концентраций всех функциональных групп. В некоторых случаях возможно решение обратной задачи – расчет эффективной реакционной способности по данным микроструктуры цепи. Рассмотренные примеры показывают, что использование стандартного математического обеспечения делает доступным для широкого круга химиков проведение полноценного кинетического анализа различных реакций образования полимеров.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-03-01119

[1] Батуашвили М.Р., Кузнецов А.А. и др. *Изв. РАН,сер.хим,* 2014, №12, с.2711-2719.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПРИВИТЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДАМИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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

Волгоградский государственный технический университет, 400005, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, e-mail: navrotskiy@vstu.ru

Поиск путей контролируемого синтеза привитых полимеров на поверхности материалов различной природы является актуальным направлением современной химии поверхности. Привитые полимеры определяют свойства на границе раздела фаз, т.е. придают функциональность, а физико-механические свойства материала в целом определяются природой субстрата.

В работе предложены подходы к синтезу привитых полимеров на основе метакриловых мономеров на поверхности алюминия, ITO (оксид индия-олова на стекле), целлюлозных материалов с использованием подходов «прививка от» и «прививка к». В качестве якорных соединений использовались низкомолекулярные агенты: силаны, фосфорорганические и карбоновые кислоты, глицидол, а также высокомолекулярный полиглицидилметакрилат. Синтез полимеров осуществлялся методами радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) или свободно-радикальной полимеризации.

Показаны возможности управления лиофильными свойствами модифицированных поверхностей в широком диапазоне за счет варьирования химического строения привитых полимерных цепей и предварительного текстурирования подложек. Установлена возможность получения как супергидрофильных поверхностей с углами смачивания менее 15º, так и супергидрофобных покрытий, характеризуемых контактными углами до 165° и способных сохранять свои свойства при длительных контактах с водными средами и органическими растворителями.

Предложены подходы для синтеза привитых редокс-полимерных покрытий на поверхности ITO, которые могут рассматриваться как перспективные объекты для производства катодо-активных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-00717, 16-29-05364.

НАНОПОЛИСАХАРИДЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

С.Ш. Рашидова

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУз
100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7б
e-mail:carbon@uzsci.net

Особый интерес к полимерным наноструктурам связан с их уникальными физико-химическими свойствами. Установление фундаментальных аспектов влияния природы полимеров и условий их модификации на свойства полимерных наносистем является актуальной проблемой, поскольку открывает перспективу создания фундаментальных предпосылок для создания нового класса полимерных материалов, обладающих уникальными свойствами.

Одной из актуальных задач является получение экспериментальных данных о взаимосвязи биологически активных свойств и механизма действия веществ, полученных на основе природных полисахаридов и их наноструктурированных форм, на различные системы организма с условиями синтеза и модификации.

В данной работе впервые использован метод ионотропного гелеобразования для получения нанохитозана со средним размером частиц 100-150 нм. Изучена чувствительность хитозана и нанохитозана к различным микроорганизмам и установлено, что нанохитозан оказывает воздействие как на грамположительную, так и на грамотрицательную флору. Синтезированы N,O-замещенные образцы карбоксиметилхитозана и изучено их влияние на рост и развитие семян овоще-бахчевых культур. Получены высокозамещенные образцы сульфат хитозана на основе очищенного хитозана и исследована их противомикробное действие в условиях in vitro.

Впервые синтезированы полимерметаллокомплексы на основе биополимера – хитозана *Bombyx mori* с ионами Cu^{2+} и Co^{2+}, рассчитаны их константы устойчивости и равновесия. Установлены особенности комплексообразования хитозан/Me^{2+} и выявлены оптимальные параметры синтеза для получения подобных комплексов. Предложен возможный механизм взаимодействия хитозана с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} и установлен предполагаемый состав металлокомплексов. Разработана лабораторная технология синтеза полимерметаллокомплекса хитозан/Cu^{2+} с заданным содержанием ионов меди, который предложен в качестве фунгицида для профилактики и подавления развития грибковых заболеваний плодовых культур – монилиоза и вилта хлопчатника.

Таким образом, изменяя структурные показатели наночастиц (размер, форму, состав, соотношение ядро-оболочка, расположение частиц в матрице), можно в определенной степени влиять на их комплекс свойств. Особенно актуально применение в этих целях природных полимеров, в частности, хитозана в качестве полимерных матриц, который будучи биосовместимыми и биодеградируемым создает уникальные возможности для использования их в разработке нанокомпозиций специального назначения.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ В ПРИСУТСТВИИ СИММЕТРИЧНЫХ ТРИТИОКАРБОНАТОВ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Сивцов Е.В.[1,2], Черникова Е.В.[3], Гостев А.И.[1,2]

[1] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
[2] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. ВО, 31
[3] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3
E-mail: pjeka@yahoo.fr

Развитие различных техник контролируемой радикальной полимеризации на рубеже XX и XXI веков в корне изменило отношение к направленному синтезу полимеров заданного строения (ММ, ММР, микроструктуры, архитектуры цепей). Но наибольшие успехи и ожидания относятся прежде всего к контролируемой полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ или RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) в англоязычной литературе). Это связано с тем, что ОПЦ полимеризация, обладая всеми преимуществами "псевдоживого" процесса, отличается предельной простотой практической реализации и универсальностью по отношению к большинству винильных мономеров. Среди передатчиков цепи – ОПЦ агентов, особое место занимают симметричные тритиокарбонаты (R–S–C(=S)–S–R) благодаря высокой эффективности по отношению к широкому ряду мономеров, относительной простоте их синтеза, возможности варьирования строения уходящей группы и способности приводить к образованию более изощренных структур, чем в присутствии монофункциональных передатчиков цепи.

Нами на многочисленных примерах показано, что общепринятая схема ОПЦ полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов часто усложняется. В первую очередь это относится к возможности нарушения роста цепей с одинаковой скоростью по обе стороны от тритиокарбонатного фрагмента, что приводит к получению концевой или асимметричной микроструктуры с расположением CS3 группы на конце макромолекул или ближе к одному из них. Понятно, что это может иметь ключевое значение в случае дальнейшей функционализации полимера, удаления тритиокарбонатного фрагмента, получения градиентных и блок-сополимеров.

В усложненной схеме полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов присутствуют два типа полимерных агентов ОПЦ: моно- и дизамещенные тритиокарбонаты. С помощью спектроскопии ЯМР иногда удается напрямую исследовать изменение их концентрации в ходе синтеза и оценить значение константы передачи цепи на исходный и монозамещенный тритиокарбонат.

Направления практической реализации ОПЦ полимеризации слишком многочисленны, чтобы хотя бы упомянуть о них в кратком сообщении. Нами она с успехом была использована для решения таких прикладных задач, как синтез композиционно однородных сополимеров из разноактивных мономеров, получение полимерных нанокомпозитов, синтез блок-сополимеров, в том числе способных к самоорганизации.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЩЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСАЗОЛИНОВ

Теньковцев А.В., Филиппов А.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
E-mail: avt@hq.macro.ru

Последние три десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают так называемые “умные полимеры” (smart polymers), что обусловлено широкими возможностями их применения. Особое место среди них занимают термочувствительные полимеры сложной архитектуры - многолучевые звезды, сверхразветвленные полимеры и молекулярные щетки. Введение в архитектуру полимера фрагментов, готовых к эффективному связыванию мизкомолекулярных соединений, является новой стратегией конструирования супрамолекулярных коллоидных структур, что позволяет моделировать процессы, протекающие в живой природе. В докладе рассматриваются синтетические подходы к звездообразным поли-2-алкилоксазолинам с каликсареновым центральным ядром. Изучено влияние структуры инициатора, его концентрации и природы растворителя на строение и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Рассмотрено влияние строения лучей (гомо-, блок- и градиентные структуры) на термочувствительность полиоксазолинов. Продемонстрирована способность полимеров к комплексообразованию с низкомолекулярными соединениями. Рассмотрены также методы синтеза полиэфир-g-оксазолинов. Описан синтез мультицентровых алкиленароматических и ароматических полиэфирных инициаторов для катионной полимеризации оксазолинов, а также полимерных щеток на их основе. Показано, что полученные полиэфиры могут быть использованы в качестве инициаторов катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов. Установлено, что привитые сополимеры образуют водные мицеллярные растворы с узким распределением частиц по размерам и демонстрируют в них наличие нижней критической температуры растворимости.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОТОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННОГО СТРОЕНИЯ АНИОННОГО ТИПА

Шевченко В.В.[1], Стрюцкий А.В.[1], Королович В.Ф.[2], Клименко Н.С.[1], Гуменная М.А.[1], Цукрук В.В[2].

[1]*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, Украина*
School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA
E-mail: valshevchenko@yandex.ru

Ионные жидкости, представляющие собой жидкие или низкоплавкие органические соли, содержащие органический катион, обладают рядом уникальных свойств [1]. Синтезированные на их основе полимерные аналоги позволили объединить в себе эти свойства с макросвойствами полимерных систем. Особый интерес представляют полимерные ионные жидкости сверхразветвлённого строения (СРП-ИЖ). Высокая плотность концевых функциональных групп в этих глобулярных соединениях открывает большие возможности целенаправленного изменения их строения, структуры и свойств [2]. Нами развивается направление создания супрамолекулярных СРП-ИЖ, способных к отклику на действия различных внешних факторов [3].

Представлен синтез СРП-ИЖ с различным количеством концевых карбоксильных или сульфоновых групп на основе сверхразветвлённого полиэфирполиола (32 ОН группы) с последующей их нейтрализацией органическими аминами с различной физической функцией. Предложены два пути регулирования их амфифильных характеристик. Первый основан на введении алкилуретановых фрагментов с последующей нейтрализацией кислотных групп пятичленными азотистыми гетероциклами, а второй связан с различной степенью нейтрализации кислотных групп поли(N-изопропилакриламидом) с M_n 2500 г/моль, содержащим одну концевую аминогруппу.

Исследованы теплофизические свойства СРП-ИЖ и их протонная проводимость в безводных условиях, а также особенности строения их самоассоциированных образований в растворе и на межфазной поверхности, а также изменение структуры под действием pH и ионной силы среды, температуры. Рассмотрены области возможного применения СРП-ИЖ.

Данное исследование выполнено при поддержке National Science Foundation DMR 1505234 and CBET 1402712 projects (USA).

Ссылки

[1] *Hayes R., Warr G.G., Atkin R. Chem. Rev*. **2015**, *115*, 6357-6426.
[2] Xu, W.; Ledin, P. A.; Shevchenko, V. V.; Tsukruk, V. V. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, *7*, 12570−12596.
[3] Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A.V., Shevchenko V.V., Sobko O., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. *Macromolecules*, **2016**, *49*, 8697−8710

Устные доклады

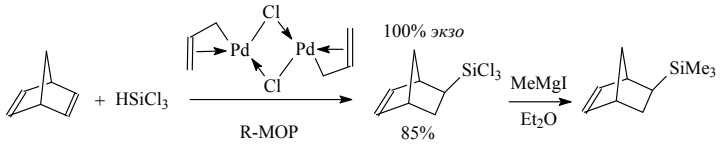
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *ЭКЗО*-5-ТРИМЕТИЛСИЛИЛНОРБОРНЕНА

Алентьев Д.А., Бермешев М.В., Старанникова Л.Э., Бермешева Е.В., Филатова М.П., Крутько Е.Б., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш.

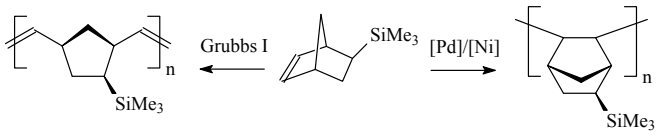
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Исследование влияния структуры мономерного звена метатезисных и аддитивных полинорборненов и их аналогов на газотранспортные свойства показало, что введение триметилсилильного заместителя в мономерное звено приводит к увеличению газопроницаемости [1]. Газотранспортные свойства указанных полимеров также зависят и от положения заместителей в мономерном звене. Необходимо отметить, что ранее изученные триметилсилилнорборнены (Me_3Si-ПНБ) были получены полимеризацией смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров Данная же работа посвящена стереоселективному синтезу 5-триметилсилилнорборнена, содержащего заместитель исключительно в *экзо*-положении, его метатезисной и аддитивной полимеризации и исследованию газоразделительных свойств полученных полимеров.

Синтез мономера осуществляли в две стадии. Первая стадия – реакция гидросилилирования норборнадиена трихлорсиланом. Вторая стадия – исчерпывающее метилирование полученного продукта метилмагнийиодидом.



Метатезисную полимеризацию осуществляли в присутствии катализатора Граббса первого поколения, аддитивную – под действием каталитических систем на основе палладия и никеля.



Полученные нами высокомолекулярные Me_3Si-ПНБ представляют собой стеклообразные, аморфные полимеры. Для них были определены удельная поверхность (методом низкотемпературной адсорбции азота), свободный объём (методом аннигиляции позитронов), а также газотранспортные характеристики.

Найдено, что ориентация заместителя в мономерном звене действительно влияет на газотранспортные свойства полимера: газопроницаемость Me_3Si-ПНБ, содержащих заместитель исключительно в *экзо*-положении, существенно выше, чем образцов, полученных полимеризацией смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (14.W01.16.8160-МК).

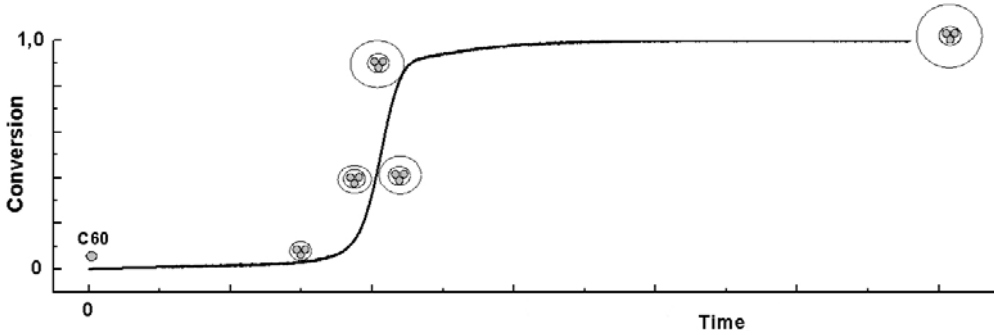
Ссылки

[1] Е.Ш. Финкельштейн, М.В. Бермешев, и др. *Успехи химии,* **2011**, *т.80*, с.362-383.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЦЕНТРОМ ВЕТВЛЕНИЯ НА ФУЛЛЕРЕНЕ C_{60} ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Е.Г. Атовмян, Е.Ф. Шека

Институт проблем химической физики РАН, 142432 г.Черноголовка, проспект академика Н.Н. Семенова д. 1, e-mail: atovmyan@icp.ac.ru



На примере радикальной (инициатор АИБН) жидкофазной полимеризации *N*-изопропилакриламида в присутствии фуллерена C_{60} показано, что формирование звездообразных полимеров (ЗП) происходит в две стадии [1]. В периоде индукции полимеризации, обусловленном наличием в реакционном растворе C_{60}, весь фуллерен расходуется на образование ядер будущих ЗП. Ядра представляют собой химические соединения сложного состава. В них входят одна, реже несколько, молекул C_{60} и 5-6 радикалов инициатора в расчете на одну молекулу C_{60}. Эти радикалы связаны либо с атомами углерода C_{60}, либо с концами коротких полимерных цепей, присоединенных к фуллерену. Формирование ЗП начинается после периода индукции и продолжается до завершения полимеризации путем постепенного нарастания полимерного слоя на ядра. Полагаем, что увеличение размеров «звезды» происходит за счет удлинения лучей, а не увеличения их числа в процессе дополнительного присоединения макрорадикалов к ядру. Основанием для такого предположения являются результаты квантово-химического расчета энергий последовательного присоединения радикалов инициатора к фуллерену (Е) [2]. Они показали, что после присоединения 6-ти радикалов (в периоде индукции) Е резко уменьшается. Это означает, что энергия связи седьмого и последующих радикалов мала и, следовательно, может быть лабильной. Если это так, то «сильно замещенный» фуллерен может вести себя как полифункциональный «стабильный радикал» в регулируемой радикальной полимеризации, когда удлинение полимерных цепей происходит в результате встраивания молекул мономера по связи макрорадикал – фуллерен. Такой механизм оправдан и с точки зрения стерических препятствий, создаваемых полимерными лучами вокруг ядра.

1. Е.Г. Атовмян, А. А. Грищук, Г. А Эстрина, Я. И. Эстрин. Формирование звездообразных водорастворимых полимерных структур в процессе радикальной полимеризации N-изопропилакриламида в присутствии C_{60}. Известия АН РАН. Серия химическая. 2016, № 8, с. 2082-2086.

2. Е.Г. Атовмян. О зависимости реакционной способности C_{60} от степени его «замещенности». Известия АН РАН. Серия химическая. 2017, № 3, с.

ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Бабкин А.В.[1], Сулимов А.В.[2], Булгаков Б.А.[1]

[1] Химический факультет МГУ, кафедра ХТиНМ, Ленинские горы д.1 стр. 11
[2] Факультет наук о материалах МГУ, Ленинские горы д.1 стр. 73
E-mail: ababkin@inumit.ru

Современное развитие авиакосмического сектора требует применения материалов с высокими удельными характеристиками прочности. Для обеспечения температуры эксплуатации при температурах до 350-400°С, которые могут достигаться в камерах компрессора реактивных двигателей и в сверхзвуковых летательных аппаратах, актуально создание технологичных легких полимерных композиционных материалов, способных выдерживать указанные условия. Таким высоким требованиям могут удовлетворять полимерные матрицы на основе фталонитрилов (ФН). Основными недостатками существующих на сегодняшний день полимерных матриц на основе фталонитрилов являются высокая температура отверждения и узкий интервал перерабатываемости, так как исходные ФН мономеры обладают высокой температурой плавления, что ограничивает их применение для получения ПКМ на их основе. Для практического использования наибольший интерес представляют ФН мономеры с минимальной температурой стеклования. Для обеспечения минимальной температуры стеклования были выбраны новые мономеры, содержащие в своем составе фрагменты O-Si-O или O-P-O [1] синтезированные по схеме приведенной на рисунке 1. Данные структурные фрагменты обуславливают подвижность молекул мономеров, приводят к понижению температуры стеклования и расширению технологического интервала.

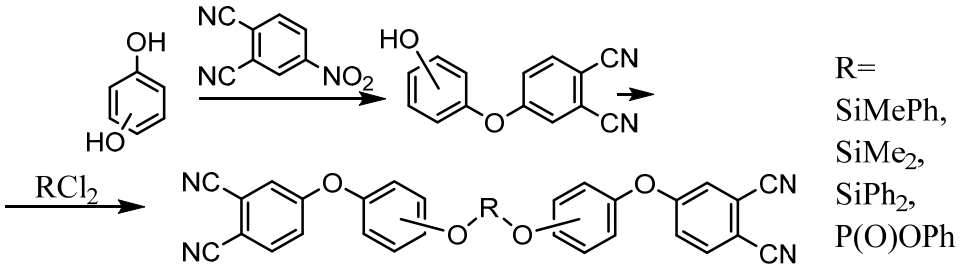


Рисунок 1. Схема синтеза фталонитрильных мономеров

В результате был синтезирован ряд из 10 мономеров, с температурами стеклования от -1 до 50°С, изучен процесс отверждения. На основании полученных данных для перспективных мономеров были изучены физико-механические характеристики полимерных матриц и методом вакуумной инфузии получены полимерные композиционные материалы (ПКМ) на их основе. Для полученных ПКМ был определен комплекс физико-механических характеристик в широком диапазоне температур 25-400°С. При 25°С предел прочности при межслоевом сдвиге (τ_{12}) составил 36МПа при 400°С τ_{12} составил 38 МПа. Кислородный индекс для ПКМ превышает 80%.

Ссылки

[1] Bulgakov B.A. et al.// *Eur. Polym. J.* **2016**., *84*, 205–217.

СИНТЕЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КАРДОВЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ПОКРЫТИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВЕТОВОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Байминов Б.А. [1], Сапожников Д.А.[1], Попова Н.А. [1], Алексеева Д.Д. [1], Семёнов С.Л. [2], Косолапов А.Ф. [2], Пластинин Е.А.[2] Выгодский Я.С. [1]

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

[2] *Научный центр волоконной оптики РАН, г. Москва ул. Вавилова 38, 119333*

E-mail: archery-strelok@mail.ru

Для современных высокотехнологичных оптических световодов, эксплуатируемых в условиях агрессивных сред и высоких температур (нефте-, газодобывающие скважины) требуются специальные полимерные покрытия. Кардовые полигетероарилены, сочетающие повышенные тепло- и термостойкость с хорошей растворимостью в широком спектре органических растворителей, позволяют создавать материалы, отвечающие данным требованиям. Для некоторых типов датчиков также необходима оптическая прозрачность наносимого полимерного покрытия. Известно, что введение атомов фтора и хлора в цепь полиимидов (ПИ) и полиамидов (ПА) способствует снижению окраски пленок, формируемых из указанных полимеров.

Нами осуществлен синтез (со)полиимидов и (со)полиамидов на основе недорогих отечественных хлорзамещенных сомономеров (рисунок 1) и изготовлены покрытия световодов на их основе.

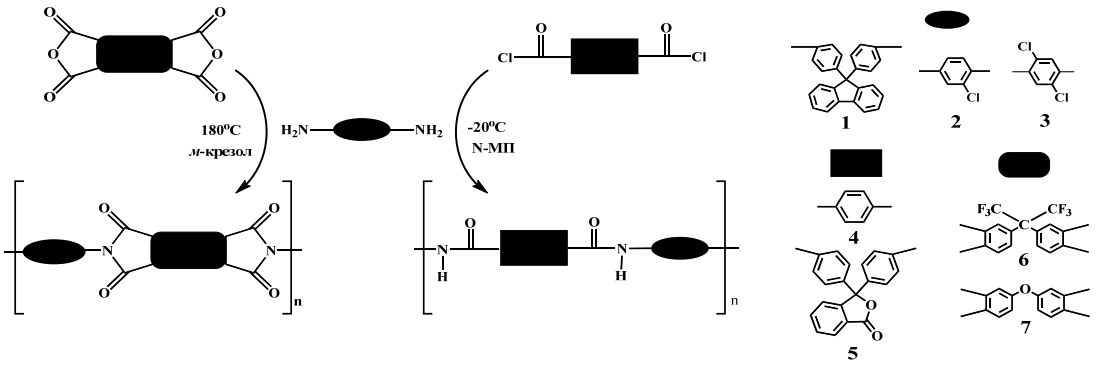


Рисунок 1. Схема синтеза (со)полиимидов и (со)полиамидов.

Полученные полимеры имеют широкий диапазон молекулярных масс ($\eta_{лог}$=0,3÷1,8 дл/г) и термических характеристик: 285°C<$T_{ст}$<390°C; 420°C<$T_{10\%}$<565°C (на воздухе). Плёнки из таких полиимидов имеют высокую разрывную прочность (85÷140 МПа) и модуль упругости (1100÷2800 МПа). Выявлена склонность ПА на основе **1**, **2** и **4** к ориентированию, что приводит к формированию геля в N-МП, чувствительного к температуре. Из лаков синтезированных (со)полимеров в N-МП были изготовлены покрытия оптических световодов. Выдержка световодов при 200°C (72 ч) и 250°C (1 ч) снижает их прочность на изгиб не более чем на 10 %.

Работа выполнена при поддержке РНФ (Грант № 14-13-01273). Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору Вулаху Евгению Львовичу за предоставленние хлорированных мономеров.

ИЗОБУТИЛАЛЮМОКСАНЫ И АРИЛОКСИДЫ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ – НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ АКТИВАТОРЫ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

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

Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1
E-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru

В докладе будут представлены два новых класса активаторов металлоценовых комплексов IVB группы эффективных в гомополимеризации этилена, пропилена и синтезе двойных (этилен/пропилен) и тройных сополимеров этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен, альтернативных традиционному полиметилалюмоксану (МАО).
Первый класс – изобутилалюмоксаны, получаемые гидролизом триизобутилалюминия (ТИБА). Изобутилалюмоксаны различного состава синтезировали гидролизом ТИБА на кристаллогидрате $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, а также водой в виде охлажденного льда или паров. Гидролиз ТИБА на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ является селективным способом синтеза алюмоксанов. В частности, при мольном отношении $Al_{ТИБА}/H_2O=2$ основным продуктом является тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО), а при $Al_{ТИБА}/H_2O=1$ гидролиз происходит преимущественно с образованием полимерного алюмоксана $[-(^{i}BuAl\text{-}O\text{-})_n]$. Показано, что ни тот, ни другой не являются активаторами. При соотношении $Al_{ТИБА}/H_2O=4$ продуктом реакции является ТИБАО, ассоциированный с ТИБА. Гидролиз ТИБА на частицах льда и парами воды значительно менее селективен и при мольном отношении $Al_{ТИБА}/H_2O=2$ приводит к образованию олигомерных алюмоксанов (АО). Анализ данных ^{1}H ЯМР, полимеризационной активности и молекулярно-массового распределения полимеров позволяет предположить, что в случае изобутилалюмоксанов существует два основных типа структур, способных формировать каталитические центры. К первым относятся АО. Ко вторым – комплексы ТИБАО с ТИБА.
Другим классом активаторов являются индивидуальные моно- и диарилоксиды изобутилалюминия (АОИБА), получаемые в реакциях соответствующих фенолов с ТИБА.
По активирующей способности новые сокатализаторы соответствуют ряду: АО ≥ МАО > ТИБАО·ТИБА > АОИБА.
^{13}C ЯМР анализ и теплофизические характеристики сополимеров, полученных на системах с новыми активаторами, позволили выявить специфику этих систем.
Поскольку изобутилалюмоксановые структуры, получаемые гидролизом, не могут быть выделены в виде индивидуальных соединений, то подходы к исследованию их свойств базировались на изучении модельных реакций с донорными субстратами (ТГФ, 2,5-Me_2ТГФ, галогениды щелочных металлов). Проведенные исследования показали перспективность таких подходов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-02307-а).

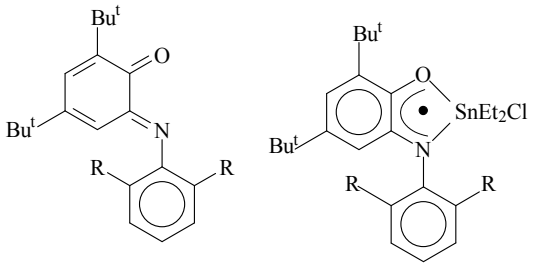
N-(АРИЛ)-О-ИМИНОХИНОНЫ И КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА(IV) НА ИХ ОСНОВЕ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ваганова Л.Б.[1], Лизякина О.С.[1], Чегерев М.Г.[2], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[2]

[1] Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail: vaganova_lb@mail.ru
[2] Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Разработка эффективных регулирующих агентов для синтеза полимерных продуктов с заданным комплексом свойств и характеристик является приоритетной задачей химии высокомолекулярных соединений.

Цель данной работы - изучение и сравнительный анализ процессов полимеризации метилметакрилата (***ММА***), инициируемых динитрилом азоизомасляной кислоты, с участием *о*-иминохинонов ***1а-в*** и *о*-иминосемихинолятов олова(IV) (***2а-в***).



1а-в ***2а-в***

R = Me ***(а)***, Et ***(б)***, Pr^i ***(в)***

Установлено, что и *о*-иминохиноны ***1а-в***, и комплексы ***2а-в*** при 70-90°С снижают общую скорость полимеризации ММА. Время достижение предельных конверсий мономера при эквимольном соотношении [добавка / инициатор] увеличивается с увеличением размера радикала **R** как для комплексов, так и для *о*-иминохинонов в индивидуальном состоянии. Полимеризация ММА с участием ***1а-в*** протекает с более высокой скоростью, чем с участием соответствующих комплексов ***2а-в***.

Зависимость значений среднечисленных молекулярных масс (***ММ***) полиММА, синтезированного с участием ***1а-в***, линейно возрастает с увеличением степени превращения ММА. При использовании ***1б-в*** коэффициенты полидисперсности (***КП***) полиММА сохраняются на уровне 1.4-2.0. В случае ***2а-в*** линейный рост ММ полиММА с увеличением конверсии наблюдается вне зависимости от концентрации и состава комплекса. Величины КП при использовании ***2а-б*** составляют ~ 1.4-2.1, а для ***2в*** ~ 1.3-1.6 вплоть до максимальных конверсий мономера.

Согласно данным, полученным методом спектроскопии ЭПР, промежуточные аддукты, ответственные за обратимое взаимодействие с растущими радикалами, диамагнитны как в случае ***1а-в***, так и при использовании ***2а-в***.

Таким образом, и использование *о*-иминохинонов ***1а-в***, и парамагнитных комплексов олова ***2а-в*** при определенных условиях позволяет провести процесс полимеризации ММА, инициируемый ДАК, в режиме обратимого ингибирования. При этом комплексы олова более эффективны с точки зрения синтеза узкодисперсного полиММА.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №17-03-00498).

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГО- И ПОЛИХЛОРФОСФАЗЕНОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Горлов М.В., Есин А.С., Бредов Н.С., Киреев В.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: michaelgorlov@gmail.com

Одной из наиболее перспективных методик синтеза линейных хлорфосфазенов и их органопроизводных является живая катионная полимеризация фосфораниминов общей формулы $Cl(R_2)P{=}NSiMe_3$ под действием кислот Льюиса, в частности пентахлорида фосфора PCl_5 [1-3].

Разработанный нами ранее метод синтеза фосфоранимина путем взаимодействия доступных гексаметилдисилазана (ГМДС) и пентахлорида фосфора [4] был положен в основу одностадийного процесса получения линейных хлорфосфазенов, который иллюстрируется следующей схемой (рисунок 1):

$$(3+m)PCl_5 + 4HN(SiMe_3)_2 \xrightarrow[2.\ 20°C]{1.\ -55°\rightarrow 0°} [Cl(PCl_2{=}N)_n{-}PCl_3]^+PCl_6^- + 8ClSiMe_3 + NH_4Cl$$

, где m – доля PCl_5, инициирующего полимеризацию; n = 3*2/m

Рисунок 1. Одностадийный синтез линейного хлорфосфазена общей формулы $[Cl(PCl_2{=}N)_n\text{-}PCl_3]^+PCl_6^-$, где n=1÷2500, путем взаимодействия ГМДС и PCl_5

Активность инициирующей способности PCl_5 контролировали исключительно температурой процесса. Исключение стадии выделения высоко реакционноспособного фосфоранимина позволило значительно увеличить воспроизводимый выход целевого продукта, который составляет не менее 91%. Молекулярно-массовое распределение получаемых полимеров находится в интервале 1.01÷1.10.

Нами показана возможность направленного получения низкомолекулярных фосфазеновых солей общей формулы $[Cl(PCl_2{=}N)_n\text{-}PCl_3]^+PCl_6^-$ с точным регулированием интервала распределения числа звеньев в цепи, изучены возможные побочные реакции.

С целью получения стабильных алкокси- и арилокси- производных модельных соединений для их последующего анализа провели замещение атомов хлора на трифторэтокси- и фенокси- фрагменты в полученных линейных хлорфосфазенах. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ^1H, ^{31}P ЯМР спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, ГПХ с детектором светорассеяния.

Ссылки

[1] Honeyman C.H., Manners I., Morrissey C.T., Allcock H.R., *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, *V. 117, № 26*, 7035

[2] Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Nelson J.M., Reeves S.D., Honeyman C.H., Manners I., *Macromolecules*, **1996**, *V. 29, № 24*, 7740

[3] Suárez Suárez S., Presa Soto D., Carriedo G.A., Presa Soto A., Staubitz A., *Organometallics*, **2012**, *V. 31, № 7*, 2571

[4] Gorlov M.V., Bredov N.S., Esin A.S., Kireev V.V., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2016**, *V. 818*, 82

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОГО КВАТЕРНИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА

Горшкова М.Ю.[1] Волкова И.Ф.[1,] Алексеева С.Г[2]., Казаков С.И.[2], Крутько Е.Б.[1]

[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,*
[2]*АО «Институт пластмасс» Москва, Россия*
mgor@ips.ac.ru

Комплекс полезных свойств хитозана: биосовместимостимость, биоразлагаемость, нетоксичность, обусловливает его широкое применение в биологии и медицине, в том числе, для разработки систем направленной доставки лекарств и генетического материала. Однако, ограниченная растворимость хитозана в воде, а так же склонность к образованию водородных связей и макромолекулярных ассоциатов, существенно препятствует его практическому использованию и определяет актуальность поиска способов получения растворимых производных этого полисахарида. Использование глицидилтриметиламмоний хлорида в качестве модифицирующего агента обеспечивает селективное и исчерпывающее алкилирование первичных аминогрупп хитозана. Как было показано в [1-3] продукты, полученные данным методом, характеризовались однородностью структуры и были использованы для получения растворимых полиэлектролитных комплексов с синтетическими поликислотами, а также с нуклеиновыми кислотами. При этом полиплексы на основе модифицированного хитозана обеспечивали большую эффективность трансфекции, по сравнению с системами на основе хитозана. Однако при таком способе модификации утрачивается реакционно-способная первичная аминогруппа, наличие которой желательно как с точки зрения проведения дальнейших модификаций полисахарида, так и для повышения стабильности комплексов на его основе. Целью настоящей работы явилось получение с использованием глицидилтриметиламмоний хлорида водорастворимых производных хитозана, содержащих как четвертичные, так и первичные аминогруппы. Модификация осуществлялась в две стадии: на первой получали полу-продукт с защищенной первичной аминогруппой, затем проводили модификацию глицидилтриметиламмоний хлоридом по гидроксильным группам и снимали защиту. Методами ЯМР- и ИК-спектроскопии исследована структура полученных продуктов и показано, что изменяя условия проведения реакции, удается получать продукты с различным соотношением четвертичных и первичных аминогрупп в модифицированных звеньях. Методом потенциометрического титрования выявлено различие в кислотно-основных свойствах образцов, модифицированных по амино- и гидроксильным группам.

1 . М.Ю. Горшкова, И.Ф. Волкова, и др. *Высокомолек. соед. А*., **2011**, 53, 1.
2. V. Izumrudov, I. Volkova, M. Gorshkova. *Eur. Polym. Journal*, **2013**, 49, 3302.
3. E. Faizuloev, A. Marova, A. Nikonova, I. Volkova, M. Gorshkova, V. Izumrudov. *Carbohydr. Polym.,* **2012**, 89**,** 1088.

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В РЕАКЦИЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Гостенин В.Б., Грицкова И.А., Жигарёва А.П.

Московский технологический университет (кампус МИТХТ), Москва, пр-т Вернадского 86
E-mail: flik7@mail.ru

В настоящее время монодисперсные полимерные суспензии с большим диаметром частиц, обладающие агрегативной устойчивостью, являются перспективными системами для создания диагностических препаратов (тест-систем) в медицине, используются для калибровки приборов, в качестве модельных коллоидных дисперсий, при исследовании процессов фагоцитоза и др. В связи с этим, получение полимерных суспензий с заданными свойствами, а также поиск экологически чистых способов синтеза полимерных суспензий, позволяющих исключить стадию очистки воды от ПАВ (в основном бионеразлагаемых), до сих пор является актуальной задачей. Для ее решения особый интерес представляют нерастворимые в воде поверхностно-активные мономеры (ПАМ), способные ковалентно связываться с основным мономером. В этом случае отсутствие десорбции ПАМ с поверхности полимерно-мономерной частицы (ПМЧ) должно привести к существенному увеличению агрегативной устойчивости реакционной системы в процессе полимеризации.

В данной работе в качестве таких ПАМ были синтезированы и охарактеризованы полидиметилсилоксаны, содержащие винильные группы по краям и внутри силоксановой цепи. Были исследованы коллоидно-химические свойства синтезированных соединений, и показано, что они понижают поверхностное натяжение достаточно сильно, и могут быть использованы для синтеза полимерных суспензий методом гетерофазной полимеризации. Сополимеризацию синтезированных ПАМ с основным мономером проводили при T=80ºC, объемное соотношение мономер (стирол, метилметакрилат)/вода было равно 1/9 соответственно. Концентрация персульфата калия ($K_2S_2O_8$), который использовался в качестве инициатора, 1 масс.% в расчете на мономер. Концентрация ПАМ 1 - 3масс.% в расчете на мономер.

Устойчивые полимерные суспензии удалось получить только при концентрации ПАМ 3 масс.% в расчете на мономер (однако, это в разы меньше, чем необходимая концентрация обычных ПАВ), как в случае стирола в качестве основного мономера, так и при сополимеризации с метилметакрилатом. Характеристики полученных суспензий были оценены методом динамического светорассеяния по размеру и ζ-потенциалу. Поверхностное натяжение водной фазы было равно 72 мН/м, что позволяет предполагать, что в водной фазе поверхностно-активных компонентов не содержится.

Было показано, что применение кремнийорганических ПАМ позволяет синтезировать устойчивые полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам, средний диаметр которых больше (более 1 мкм в случае стирола), чем средний диаметр частиц полимерных суспензий, полученных в присутствии обычных ПАВ.

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РУТЕНАКАРБОРАНОВ

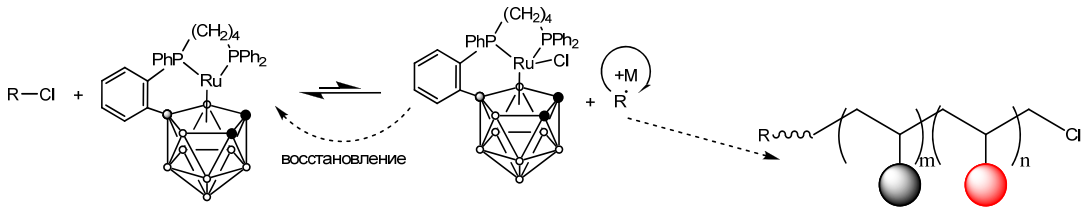
Гришин И.Д., Симанская К.Ю., Грушин П.Н.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23
E-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Важным и актуальным направлением развития современной химии высокомолекулярных соединений является разработка методов получения полимеров с заданными значениями молекулярной массы, составом и свойствами для применения в конкретных областях промышленности. Существенного прогресса в указанной области удалось добиться благодаря развитию методологий контролируемого синтеза полимеров, в частности контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома.

В представленной работе каталитические системы на основе комплексов рутения и меди были успешно применены в контролируемом синтезе гомо- и сополимеров на основе ряда метакриловых мономеров, потенциально применимых в качестве основы для фоторезистивных композиций и присадок к экологически чистым дизельным топливам.

Показано, что системы на основе карборановых комплексов рутения могут быть успешно применены для синтеза статистических и блок-сополимеров метакриловых мономеров, таких как метил-, этил-, изоборнил- и трет.-бутил-, 2-гидроксиэтил-, стеарилметакрилат, а также сополимеров с винилацетатом и акрилонитрилом.



Полимеризация протекает в контролируемом режиме и сопровождается линейным увеличением молекулярной массы полимера с ростом степени превращения мономеров. Образование сополимеров подтверждено методами гель-проникающей хроматографии и времяпролетной масс-спектрометрии с источником МАЛДИ.

Изучено влияние температуры, состава мономерной смеси, концентрации катализатора и активатора на процесс контролируемой радикальной полимеризации. Установлены наиболее перспективные катализаторы проведения процесса и условия, позволяющие проводить синтез полимеров с наибольшими скоростями при минимально возможных концентрациях металлокомплексного катализатора.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект МК-1142.2017.3).

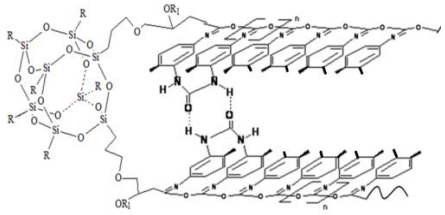
ДИЗАЙН НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ АЦЕТАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ

Давлетбаева И.М.[1,3,4], Мазильников А.И.[3], Давлетбаев Р.С.[2], Гумерова О. Р.[4], Воротынцев И.В.[4]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68
[2]Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, 420111 Карла Маркса 10
[3] Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, 420008 Кремлевская 18
[4]Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, 603950 Минина 24
davletbaeva09@mail.ru

Основная проблема получения полиизоцианатов как ацетальной, так и амидной природы (N-полиизоцианатов) связана с предотвращением их последующей деполимеризации. При обычных условиях формирование N-полиизоцианатов сопровождается деполимеризацией и образованием циклических изоциануратных структур. В отличие от полиизоцианатов амидной природы О-полиизоцианаты и их блок-сополимеры в настоящее время практически не изучены.

В представленной работе установлена способность макроинициаторов анионной природы, представляющих собой калий-замещенные полиоксипропиленгликоли и их блок-сополимеры с полиоксиэтиленгликолями инициировать полиприсоединение 2,4-толуилендиизоцианата по карбонильной составляющей с последующим формированием О-полиизоцианатных блоков. Показано, что мочевина, образованная в результате реакций изоцианатных групп ТДИ *орто*-положения формирует мостики между соседними О-полиизоцианатными блоками, приводя к их стабилизации и сегрегации как за счет химического, так и физического связывания. Симметричность, выстраивание в одной плоскости О-полиизоцианатов в сочетании с амфифильностью гибкоцепной составляющей лежат в основе ячеистой геометрии надмолекулярной структуры блок-сополимеров и формирования наноразмерных пустот. Способность О-полиизоцианатных блоков создавать каркасные структуры и существование оксанионов в качестве основной составляющей активного центра полиприсоединения явились предпосылкой использования полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов, функционализированных эпоксидной группой (Gl-POSS) в качестве элемента дизайна надмолекулярной структуры в таких полимеробразующих системах.



В результате были получены нанопористые полимеры с регулируемым размером пустот. Полимеры испытаны в качестве высокоселективных газоразделительных мембран и оптически прозрачных подложек для функциональных органических реагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-19-10057.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИГЛИЦИДИЛНИТРАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Михайлов Ю.М., Даровских А.В., Романова Л.Б., Тарасов А.Е.

Институт проблем химической физики, Черноголовка, пр. акад. Семенова, 1
E-mail: avd@icp.ac.ru

В последнее время интенсивно развивается синтез сверхразветвленных полимеров и исследование их свойств. Объясняется это тем, что сверхразветвленные полимеры обладают необычной топологией и рядом уникальных характеристик по сравнению с их линейными или сшитыми аналогами [1–5]. Следует отметить, что разветвленные полимеры могут содержать в своем составе большое количество различных функциональных групп, что делает их интересными объектами для полимераналогичных превращений с целью придания им свойств, отличающихся от свойств исходного полимера или соответствующих линейных аналогов [6].

Примером сверхразветвленных полимеров являются полимеры на основе глицидола – высоко реакционноспособного гидроксиэпоксида, который может вступать в реакцию полимеризации как по катионному, так и по анионному [7, 8] механизмам.

В связи с этим были синтезированы полиглицидилнитраты различного строения. Структура полученных веществ доказана с помощью данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. Для синтезированных веществ определены температура стеклования (T_g), энтальпия образования (ΔH_f) и динамическая (η) и кинематическая (υ) вязкость и плотность (d_4^{20}).

Также были установлены зависимости динамической вязкости полиглицидилнитратов различного строения от скорости сдвига, температуры и молекулярной массы. Для всех исследуемых веществ найдены значения энергии активации вязкого течения (ΔE_γ).

Благодарность

Авторы выражают благодарность Баранову О.В. и Истратову В.В. (ИНЭОС РАН) за предоставленный полиглицидол, Черняку А.В. (ИПХФ РАН) за помощь в регистрации и обработке ЯМР-спектров и Бакешко А.В. (ИПХФ РАН) за определение динамической вязкости образцов.

Ссылки

[1] Wanhatalo M.D., *Menning. Technical report. Swedish Defence Research Agency,* **2003**
[2] Greenland B., Steinke H.G., Widdowson D., Golding P., Trussell S., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2006**, *63*, 896
[3] Frechet J. M. J., Hawker C. J., Glitsov., Leon J. W. J. M. S., *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *33(10)*, 1399
[4] Miller T. M., Neenan T. X., Zayas R., Bair H. E., *J. Am. Chem. Soc.,* **1992**, *114(3)*, 1018
[5] Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С., *Успехи химии*, **1991**, *60(7)*, 1596
[6] Бочкарев М.Н., Каткова М.А., *Успехи химии*, **1995**, *64(11)*, 1106
[7] Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K., Szymanski R., *Academic Press*, **1984**, 139
[8] Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mu1'lhaupt R., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4240

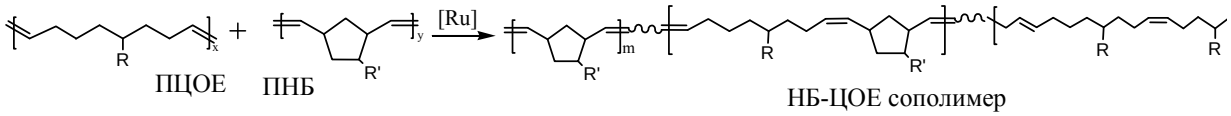
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ КРОСС-МЕТАТЕЗИСА ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИНОРБОРНЕНА И ПОЛИЦИКЛООКТЕНА

Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Роенко А.В., Кренцель Л.Б., Шандрюк Г.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д., Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр., 29
denisova@ips.ac.ru

Метатезисная полимеризация олефинов – быстро развивающаяся область химии полимеров. Современные инициаторы метатезиса толерантны к большинству функциональных групп, что позволяет вовлекать в реакцию практически любые органические молекулы для построения блок-, привитых и других сополимеров сложной архитектуры.

Предложенный нами новый подход к синтезу мультиблок-сополимеров (МБС) по малоизученной реакции кросс-метатезиса макромолекул позволяет получать сополимеры, которые невозможно или сложно синтезировать из мономеров. Таким способом получены новые МБС норборнена (НБ) и циклооктена (ЦОЕ) из их гомополимеров – полинорборнена (ПНБ) и полициклооктена (ПЦОЕ) в присутствии коммерчески доступного катализатора Граббса 1-го поколения [1-3]. Впервые межцепным обменом по реакции кросс-метатезиса полимеров синтезированы и охарактеризованы новые мультиблок-сополимеры на основе О-содержащих ЦОЕ и $SiMe_3$-НБ.



R = H, OH, OAc; R'= H, $SiMe_3$

Методом ЯМР исследованы кинетические закономерности протекания реакции на Ru-карбеновых комплексах Граббса 1-го и 2-го поколения, синтезированы сополимеры с различной степенью блочности, изучены их термические и кристаллические свойства [4]. Разрабатываемый нами новый подход привлекателен простотой синтеза сополимеров и, что особенно важно, возможностью регулировать степень их блочности. Введение Me_3Si-заместителей улучшает газоразделительные свойства, ОН группы придают амфифильные свойства полученным сополимерам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-33-60213

Ссылки

[1] Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Shandryuk G.A., et al . *RSC Adv*. **2015***, 5,* 316;
[2] Denisova Yu.I., Gringolts M.L., et al. *Beilstein J. Org. Chem*. **2015**, *11,* 1796;
[3] Denisova Yu.I., Gringolts M.L., et al. *Polym. Sci., Ser. B*, **2016**, 58, 292;
[4]. Shandryuk G.A., Denisova Y.I., Gringolts M.L., et al. *Europ. Polym. J.,* **2017**, 86, 143.

ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ В РОССИИ

Дмитриев Г.С., Клебанов М.С., Занавескин Л.Н., Махин М.Н., Терехов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, Ленинский проспект, д.29
dmitriev.gs@mail.ru

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры, содержащие эпоксидные группы, которые под воздействием отвердителей способны образовывать сшитые полимеры. Эпоксидные смолы нашли широкое применение для получения лакокрасочных материалов, наливных полов, клеев. Эпоксидные смолы используются в производстве печатных плат для электроники. Эпоксидные углепластики, органопластики и стеклопластики применяют в различных областях техники, например, это корпуса самолетов, кораблей, электрические столбы, лопасти для ветряных мельниц, емкости и оборудование для химической и нефтехимической промышленности и многое другое. Мировые объемы производства эпоксидных смол составляют около 2,8 млн. тонн в год, а потребление с каждым годом растет в среднем на 6,6%. Из всего разнообразия производимых эпоксидных смол около 80% составляют эпоксидно-диановые смолы, получаемые конденсацией бисфенола А и эпихлоргидрина. В России в настоящее время практически отсутствуют производства эпоксидных смол. От существовавших в советское время суммарных мощностей в 55 тыс. тонн в год осталось по сути только одно производство на ФКП «Завод имени Я.М.Свердлова», который производит не более 3 тыс. тонн в год смолы ЭД-20, а также несколько небольших установок, производящих эпоксидную смолу для собственных нужд получения лакокрасочных материалов. При этом потребности предприятий России оцениваются в 40 тыс. тонн в год эпоксидной смолы, которые покрываются за счет импорта. В том числе в зависимости от импорта эпоксидных смол находится и оборонно-промышленный комплекс России. Проблема создания производства эпоксидных смол в России связана и с отсутствием сырья для его производства. С 2010 года существовавшие производства эпихлоргидрина суммарной мощностью 58 тыс. тонн в год выведены из эксплуатации и демонтированы. Что касается второго сырья, бисфенола А, то свободные мощности 40 тыс. тонн в год существуют на ПАО «Уфаоргсинтез», но производство законсервировано в связи с отсутствием сбыта продукта. Таким образом, сложилась ситуация отсутствия взаимосвязанных производств эпихлоргидрина, бисфенола А и эпоксидных смол. Сложившаяся ситуация может быть решена только комплексным подходом к проблеме. Новое и современное производство эпоксидных смол должно создаваться вместе с соответствующей мощностью по получению эпихлоргидрина, который пойдет на синтез смолы. Одновременно с этим возникнет потребность и в выпуске бисфенола А. Необходимо отметить, что в России существуют все необходимые предпосылки для решения этой проблемы и соответствующие технологии. В ИНХС РАН разработаны новые технологии производства эпихлоргидрина и эпоксидных смол, характеризующиеся высокими ресурсо- и энергоэффективностью, высоким уровнем автоматизации и производительности оборудования, сокращением количества сточных вод и отходов и позволяющие получать продукты высокого качества, соответствующего лучшим зарубежным образцам.

«ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ» ИНИЦИАТОРЫ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛОВ

Еделева М.В.[1,2], Пархоменко Д.А. [1,2], Морозов Д.А., [1,2] Живетьева С.И., [1,2] Кирилюк И.А., [1,2] Третьяков Е.В., [1,2] Марк С.Р.А., [1,3] Багрянская Е.Г. [1,2]

[1] *Организация, город, адрес*
[2] *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, ул Пирогова 2.*
[3] [a]*Aix Marseille Université, CNRS, ICR, UMR 7273, case 551, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France.*
edeleva@nioch.nsc.ru:

Радикальная контролируемая полимеризация в присутствии нитроксилов (РКП НР) является одним из перспективных методов синтеза полимеров сложной структуры в мягких условиях. Традиционно инициаторами РКП являются молекулы алкоксиаминов. В 2009 году вышла работа,[1] в которой отмечалось, что протонирование алкоксиамина может оказывать существенное влияние на кинетику гомолиза. В нашей работе описаны имидазолиновые нитроксильные радикалы и алкоксиамины на их основе, способные к протонированию, которое в свою очередь оказывало значительное влияние на гомолиз/реформацию алкоксиамина. В частности, при протонировании происходило увеличение энергии активации гомолиза на 10 кДж/моль. Эффект был положен в основу управления контролируемым режимом полимеризации.

Далее нами было предположено, что кроме протонирования значительный эффект на кинетику гомолиза алкоксиаминов может оказывать образование комплексов с ионами металлов. Были синтезированы комплексы алкоксиаминов на основе нитроксила SG1 () и $Zn(hfac)_2$ и $Cu(hfac)_2$. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что структура комплексов зависит от используемого оптического изомера алкоксиамина. При этом структуры комплексов с цинком и медью одинаковые. Для определения структуры комплекса в растворе был использован метод 1H и 31P ЯМР, значение констант скорости гомолиза измерено методом ЭПР. Было показано, что изменение kd может достигать 20 раз при образовании комплекса. Исследован также потенциал данных комплексов, как инициаторов РКП.

Благодарность
Авторы благодарят Российский Научный Фонд за финансовую поддержку (грант 15-13-20020)

Ссылки
[1] Mazarin M. et al. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1849-1859.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОЛИМЕРА В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПАВ РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

Грицкова И.А. [1], Чалых А.Е. [2], Ежова А.А.[1], Шрагин Д.И. [3]

[1] Московский технологический университет (МИТХТ), г. Москва, пр-т Вернадского д.86,
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, Ленинский пр-т 31, корп. 4,
[3]Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70
anyakaa@yandex.ru

Одним из способов синтеза агрегативно устойчивых частиц с заданным диаметром и узким распределением по размерам, является гетерофазная полимеризация гидрофобных мономеров в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ. В качестве таких ПАВ используют олигодиметилсилоксаны линейного строения, содержащие функциональные группы различной природы (карбоксильные, эпоксидные, аминогруппы). В этом случае формирование межфазного адсорбционного слоя на поверхности полимерных частиц, определяющего устойчивость реакционной системы, происходит путем адсорбции молекул ПАВ из объема мономерной фазы на границу раздела путем принудительного вытеснения молекул ПАВ из-за несовместимости с образующимся полимером. Однако в присутствии олигодиметилсилоксанов линейного строения не удалось получить устойчивые полимерные суспензии с высоким содержанием полимера.

Для получения полимерных суспензий с высоким содержанием полимера было предложено кремнийорганическое ПАВ разветвленного строения с концевыми амино- и карбоксильными группами - α,ω-бис[3-метилсилокси]полидиметилметил-(10-карбоксидецил)силоксан и полиметил(3-аминопропил)диметилсилоксан. Выбор данного типа ПАВ определялся предположением о том, что в его присутствии можно получить устойчивые полимерные суспензии из-за формирования адсорбционных слоев большей толщины. Предварительно в модельных условиях был изучен процесс взаимодиффузии полистирола и полидиметилсилоксана (ПС-ПДМС) и показано, что верхняя температура смешения компонентов находится выше температуры деструкции полимеров и ограниченной взаимной растворимостью.

Для создания рецептуры синтеза агрегативно устойчивых полимерных суспензий с узким распределением по размерам (Dw/Dn=1,01÷1,06) с диаметрами в интервале от 0,4 до 1,5 мкм было изучено влияния массового соотношения углеводородной и мономерной фазы, температуры, концентрации ПАВ и инициатора. Показано, что в присутствие кремнийорганических ПАВ разветвленного строения можно получить полимерные суспензии с содержанием сухого полимера порядка 50%.

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С ТРИАЗОЛЬНЫМИ И ПИРРОЛИДОНОВЫМИ ГРУППАМИ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

А.И. Емельянов*, А.С. Поздняков, А.А. Иванова, Н.П. Кузнецова, Т.Г. Ермакова, Г.Ф. Прозорова

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
**e-mail: emelyanov@irioch.irk.ru*

Создание функциональных полимерных материалов с комплексом ценных свойств является актуальным и перспективным направлением исследований, что обусловлено развитием высоких технологий и медицины. Полимеры 1-винил-1,2,4-триазола и N-винилпирролидона обладают комплексом ценных свойств, таких как гидрофильность, биосовместимость, нетоксичность, термостойкость, химическая стабильность, способность к комплексообразованию. Такие полимеры представляют значительный научный и практический интерес при разработке различных лекарственных препаратов. В данной работе на основе новых сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном были получены полимерные нанокомпозиты с наночастицами серебра, золота, никеля и оксидов железа путем химического восстановления.

Структура и свойства полимерных нанокомпозитов исследованы с использованием различных физико-химических методов анализа: элементного и атомно-абсорбционного анализа, ИК-, УФ-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей микроскопии, РФА, ТГА и ДСК.

Исследованы токсикологические свойства [1] сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном и нанокомпозита с наночастицами серебра на его основе и установлено, что летальная доза (LD_{50}) при внутрижелудочном введении составляет более 5000 мг·кг$^{-1}$.

Исследована антимикробная активность сополимера и полимерного нанокомпозита на его основе с наночастицами серебра в отношении грамотрицательных и грамположительных микроорганизмов. Установлено, что полученный нанокомпозит обладает высокой антимикробной активностью: бактериостатическая концентрация варьируется в интервале от 0.5 до 8 мкг/мл, бактерицидная - от 0.5 до 16 мкг/мл.

Полученные гидрофильные нанокомпозиты являются перспективными для разработки биологически активных материалов с антимикробной, фунгицидной, противоопухолевой и др. активностью.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08295).

Ссылки

Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Fadeeva T.V., Sosedova L.M., Prozorova G.F., *International Journal of Nanomedicine,* **2016**, V. 11, P. 1295.

КОМПОЗИТЫ ПОЛИКАПРОАМИДА С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В РОЛИ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ОПТИЧЕСКОГО СВЕТОВОДА

Забегаева О.Н.[1], Сапожников Д.А.[1], Байминов Б.А.[1], Крестинин А.В.[2], Семенов С.Л.[3], Косолапов А.Ф.[3], Пластинин Е.А.[3], Выгодский Я.С.[1]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28
[2] Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, ул. Академика Семенова, 1
[3] Научный центр волоконной оптики Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 38
E-mail:
Pashkova81@list.ru

Благодаря высокой прочности, эластичности и хорошей адгезии поликапроамид (ПКА) находит широкое применение в качестве различных покрытий. Введение модифицирующих добавок в ПКА позволяет изменять практически все его характеристики и получать материал с заданными свойствами, предназначенный для эксплуатации в различных, порой экстремальных, условиях.

Данная работа посвящена разработке покрытий для оптических световодов на основе нанокомпозитов ПКА с углеродными нанотрубками. Основными предъявляемыми требованиями к защитной полимерной оболочке являются ее высокая адгезия к световоду, эластичность, термическая и механическая стойкость. Композиты ПКА были получены анионной активированной полимеризацией ε-капролактама в присутствии 0,001-0,1 масс. % предварительно модифицированных ароматическими полиимидами одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ). Такая модификация ОСУНТ позволяет добиться их равномерного распределения в полимерной матрице, а также значительно улучшить требуемые характеристики ПКА.

Для модификации ОСУНТ были отработаны два метода: ковалентная и нековалентная функционализация полиимидов к поверхности наночастиц. Полученный таким образом наноматериал, а также синтезированные композиты охарактеризованы элементным анализом, СЭМ, РФЭС и др., изучены их термические и механические свойства.

Из синтезированных нанокомпозитов были приготовлены растворы в муравьиной кислоте, которые были апробированы в качестве покрытия световодов. Установлено, что гладкие однородные покрытия с хорошей адгезией в совокупности с продолжительной (1-3 ч) стабильностью прочностных свойств при 200-250ºС образуются при использовании композитов с ковалентно функционализированными ОСУНТ.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (грант № 14-13-01273) за финансовую поддержку.

ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ СООТНОШЕНИЕМ ЯДРО-ОБОЛОЧКА В ОБЛУЧЕННЫХ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ

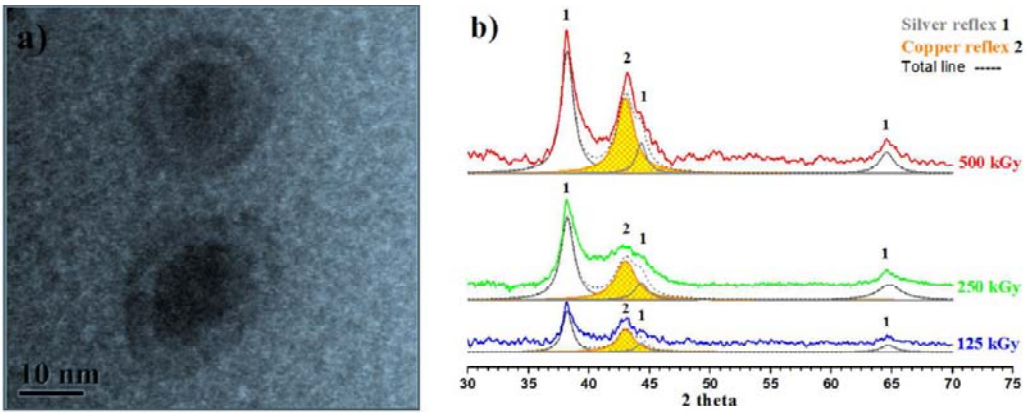
Климов Д.И.[1], Зезин А.А.[1], Абрамчук С.С.[2], Зезина Е.А.[2]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Профсоюзная 70, 117393*

[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, 119991*

Биметаллические наночастицы обладают широкими перспективами использования различных направлениях. Было доказано, что радиационно-химические методы очень эффективны для получения наночастиц, и детально изучены механизмы их формирования [1]. Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЕК) на основе полиакриловой кислоты и полиэтиленимина (ПАК-ПЭИ) являются хорошими прекурсорами для приготовления металлополимерных нанокомпозитов с помощью восстановления металлических ионов как химическими, так и радиационно-химическими методами. [2]

Наночастицы $Cu_{ядро}/Ag_{оболочка}$ и $Cu_{ядро}/Au_{оболочка}$ были синтезированы in situ в облученных пленках интерполиэлектролитных комплексов, содержащих одновременно ионы Ag (или Au) и ионы Cu. Данные HR TEM показали, что полученные наночастицы имеют структуру ядро-оболочка. Данные РСА показали, что облучение приводит к формированию ядер наночастиц серебра или золота на ранних стадиях, в то время как дальнейшее облучение приводит к формированию медной оболочки. На размеры биметаллических частиц и соотношение ядро-оболочка влияют доза облучения и начальная концентрация металлических ионов в ИПЕК. [3]



a) ТЕМ микрографии наночастиц $Cu_{ядро}/Au_{оболочка}$ облученных дозой 250 кГр

b) Рентгенограммы образцов ИПЕК пленок с начальным содержанием 1% масс. ионов Ag и 10% масс. ионов Cu, облученных дозами: 125, 250 и 500 кГр

[1] J. Belloni, Catal. Today. 113 (2006) 141

[2] D.V. Pergushov , A.A. Zezin , A.B. Zezin , A.H.E. Müller, Adv. Polym. Sci. 255 (2014) 173

[3] D. I. Klimov , E. A. Zezina, S. B. Zezin, M. Yang, F. Wang, V. I. Shvedunov, V. I. Feldman, A.A. Zezin, Radiation-induced preparation of bimetallic nanoparticles in the films of interpolyelectrolyte complexes, Rad. Phys. and Chem., In press

ИОННЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ И ПОЛИМОЧЕВИНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И CO_2 СОРБЦИЯ

Морозова С.М.[1], Шаплов А.С[1], Лозинская Е.И.[1], Meccereyes D.[2], Sardon H.[2], Власов П.С.[3], Fabian Suárez-García[4], Выгодский Я.С.[1]

[1]*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), 119991, Москва, ул. Вавилова 28, Россия*

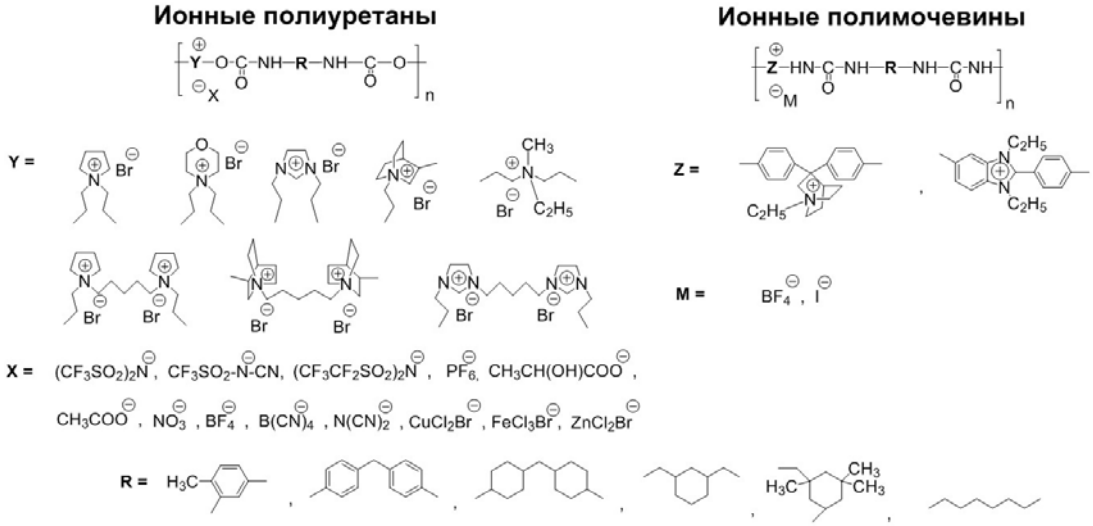
[2]*POLYMAT, University of the Basque Country UPV/EHU, Joxe Mari Korta Center, 20018, San Sebastian, Avda. Tolosa 72, Spain*

[3]*Санкт-Петербургский государственный университет,Университетский просп.26, 198504, Санкт-Петербург, Россия*

[4]*Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 72, 33080 Oviedo, Spain*

E-mail: sofiionova@yandex.ru

Уровень двуокиси углерода в атмосфере постоянно растет, что вносит значительный вклад в глобальное потепление и изменение климата. Таким образом, разработка высокоэффективных технологий по сокращению выбросов CO_2 представляет собой важную задачу. Полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ) являются перспективными CO_2 сорбентами, характеризующимися высокими скоростями сорбции [1].



С целью создания новых ПИЖ с повышенной сорбцией CO_2 были разработаны методы синтеза ионных диолов и диаминов и исследованы условия их конденсации с диизоцианатами. Полученные высокомолекулярные ионные полиуретаны (M_w=9000-80000 (статическое светорассеяние), $\eta_{лог}$=0,18-0,48 дл/г 0,5М $Li(CF_3SO_2)_2N$ в ДМФА) и полимочевины ($\eta_{лог}$=0,28-0,58 дл/г 0,5М $Li(CF_3SO_2)_2N$ в ДМФА) были использованы в качестве CO_2 сорбентов. Показано, что ПУ с анионами BF_4^- и CH_3COO^- демонстрируют самую высокую сорбцию CO_2 (24,7 и 18,3 мг/г (273К, 1бар), соответственно) среди известных ПИЖ [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№16-03-00768) и программы Европейской Комиссии (№ 318873 «IONRUN»).

Ссылки

[1] Zulfiqar S.; Sarwar M. I.; Mecerreyes D., *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 6435-6451.

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ОКСИКИСЛОТ

Мухамедиев М.Г., Махкамов М.А., Гуламова И.Б., Хазраткулова С.М.

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Университетская 4, Химический факультет

Известно, что полимеры на основе природных оксикислот – полигликолид и полилактид находят широкое применение в медицине в качестве безвредных шовных материалов. Использование этих оксикислот для получения синтетических карбоцепных полимеров позволит получить высокомолекулярные соединения с карбоксильными функциональными группами в боковой цепи.

Радикальная полимеризация акриловых производных этих кислот является прямым методом получения таких высокомолекулярных соединений. Для получения синтетических полимеров на основе природных оксикислот были синтезированы ряд акриловых мономеров – акрилоил-(АГК) и метакрилоилгликолевая кислоты (МАГК), акриламидо –N-метилен молочная (АА-N-ММК) и акриламидо –N-метиленгликолевая кислоты (АА-N-МГК).

Для характеристики реакционной способности изучаемых мономеров были определены значения $K_p/K_o^{0,5}$ при различных pH среды которые приведены в таблице. Значения $K_p/K_o^{0,5}$ определялись методом ингибирования с использованием эффективного ингибитора ТЕМПО.

Таблица

Значения скорости инициирования и величины $K_p/K_o^{0,5}$ для акриловых производных оксикислот. ([I]=2,44·10^{-3} моль/л, [M]=0,384 моль/л, T=60^{o}C.)

Среда	$K_p/K_o^{0,5}$, л^{0,5}/моль^{0,5}с^{0,5}			
	АГК	МАГК	АА-N-МГК	АА-N-ММК
pH=2,5	4,1	1,1	0,8	0,5
Вода (pH=6)	1,8	0,5	0,4	0,2
pH=8	2,5	1,2	0,7	0,4
μ=0,1 (pH=6)	2,2	1,0	0,6	0,3

Из приведённых в таблице данных видно, что реакционная способность всех изучаемых мономеров зависит от pH – среды и ионной силы водного раствора.

Следует так же отметить, что реакционная способность мономеров очень сильно зависит от строения заместителя у двойной связи. Мономеры, где заместители связаны через сложноэфирную связь, более активны, чем мономеры имеющие заместители, связанные через амидную связь. При этом мономер на основе гликолевой кислоты более активен, чем мономер на основе молочной кислоты. Кванто-химические расчёты показали, что такое различие в реакционной способности мономеров обусловлено уменьшением плотности электронов и заряда углеродного атом у двойной связи обусловленных электроноакцепторными свойствами заместителей.

ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА ОБРЫВА ЦЕПИ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Никитин А. Н.[1], Hutchinson R. A.[2]

[1] *ИПЛИТ РАН - филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Святоозерская, д. 1, Шатура Московской области, 140700 Россия*

[2] *Department of Chemical Engineering, Dupuis Hall, Queen's University, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada*

E-mail: anatoly_nikitin@mail.ru

При моделировании процессов, протекающих в промышленных реакторах при синтезе полимеров, необходимы точные и надежные кинетические параметры. До конца прошлого столетия такие параметры отсутствовали даже для наиболее изученных мономеров. Например, для полимеризации метилметакрилата значения наиболее важных констант скорости роста и обрыва цепи, определенных при одних и тех же температуре и давлении разными группами исследователей, отличались друг от друга более чем на порядок. Существенное улучшение ситуации с определением кинетических параметров наступило с появлением лазерных методов.

В данной работе разработан лазерный метод определения механизма обрыва цепи. В соответствии с этим методом полимеризация должна осуществляться в условиях, когда радикалы, созданные очередным лазерным импульсом, практически уничтожают созданные предыдущим импульсом радикалы в результате бирадикального обрыва цепи. В этих условиях распределение в левой части от основног пика формируется из-за обрыва цепи путем диспропорционирования и рекомбинации, а в правой части распределение формируется от обрыва цепи только путем рекомбинации. На этой разнице и основывается предложенный метод. При использовании метода учитывается зависимость констант реакции роста и обрыва цепи от длины цепи. Предложены три версии метода; наиболее удачной является версия, разработанная в работе [1], так как она применима при наличии в системе передачи цепи и ингибирования. В этой версии основной экспериментальной характеристикой распределения является отношение площади всего распределения от некоторой точки в левой части от основного пика к высоте распределения в правой части от этого пика. По этому отношению ω механизм обрыва δ (доля обрыва цепи путем диспропорционирования) определяется по соотношению

$$\delta = 1 - \frac{L_0}{\omega - L_0}$$

где L_0 – длина цепи, соответствующая максимуму основного пика.

Предложенный метод успешно применен экспериментально для метилметакрилата и н-бутилметакрилата. Получено, что константа δ для полимеризации метилметакрилата при температуре 25°C равна 0.75, а для полимеризации н-бутилметакрилата при температуре 30°C равна 0.60.

Ссылки

[1] Nikitin A. N., Hutchinson R. A., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2013**, *214,* 2670-2682

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛЕНОК СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Озерин А.Н.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail:mikhailpiskarev@gmail.com

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) характеризуется комплексом ценных свойств, которые определяют его использование во многих областях техники, в том числе при изготовлении искусственных суставов и имплантатов в хирургии и ортодонтии. Однако поверхность полимера является гидрофобной и его контактные и адгезионные свойства требуют существенного улучшения. Одним из наиболее перспективных, технологичных и экологически чистых методов модифицирования поверхности полимерных материалов в настоящее время является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменять свойства наноразмерного поверхностного слоя полимера, не изменяя его объемных характеристик [1, 2]. В работе рассмотрены основные современные методики модифицирования пленок СВМПЭ в низкотемпературной плазме, методы изучения свойств обработанных пленок и их характеристики, важные для использования в различных областях науки и техники. Показано, что обработка в плазме приводит к существенному улучшению их контактных, адгезионных и трибологических свойств. Методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии установлено, что такое изменение поверхностных свойств пленок СВМПЭ связано с изменениями химического состава поверхности полимера и образованием полярных, в том числе кислородсодержащих групп, а также, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, с изменениями морфологии поверхности. Полученные качества оказывают заметное влияние на метаболическую активность биологических объектов, позволяющую широко использовать модифицированные пленки в медицине и биологии.

Приведены экспериментальные данные, полученные авторами по модифицированию пленок СВМПЭ в разряде постоянного тока пониженного давления на аноде в атмосфере рабочего газа воздуха. Величину сопротивления отслаивания (***A***) измеряли методом Т-теста по ASTM 1876-01 для контактов СВМПЭ/СВМПЭ и СВМПЭ/ПТФЭ с адгезивом – клеем марки «Уран» (раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате). Для исходных пленок величина ***A*** составляла 10±1 Н/м, тогда как после обработки в плазме она многократно возрастала – до 470 ± 30 Н/м для контакта СВМПЭ/СВМПЭ и до 280 ± 24 Н/м для контакта СВМПЭ/ПТФЭ.

Ссылки

[1] *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. IV.* / Под ред. Фортова В.Е., **2000,** М.: Наука, 505с.

[2] Friedrich J. *The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design*. **2012,** Weinheim: Wiley, 473 p.

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК СОПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ RAFT-АГЕНТОВ КЛАССА N-(4-ПИРИДИНИЛ)-N-АЛКИЛ(АРИЛ) ДИТИОКАРБАМАТОВ

Полозов Е.Ю., Куликов Е.Е, Зайцев С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: yegor.polozov@mail.ru

Важной тенденцией современного развития химии и технологии полимерных материалов является поиск возможности получения материалов с новыми свойствами на основе заданного сочетания известных полимеров. Одним из наиболее интересных путей в этом направлении является создание блок сополимеров, что позволяет существенно расширить возможности модификации свойств сополимеров. Особое место занимают амфифильные блок сополимеры, которые привлекают большое внимание ученых химиков-полимерщиков благодаря своей способности к самоорганизации в водной среде с образованием мицелл и наноразмерных структур. Такие блок сополимеры могут быть использованы в различных технологиях, начиная с агрохимии и пищевой промышленности, заканчивая медициной и наноэлектроникой. Удобным, простым и эффективным методом для получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и определенной архитектурой является псевдоживая радикальная полимеризация по механизму ОПЦ (в англоязычной литературе обозначаемая как RAFT polymerization, или reversible-addition fragmentation chain transfer radical polymerization). Однако на синтез амфифильных блок сополимеров методом RAFT полимеризации накладываются определенные ограничения, связанные с подбором условий для конкретного мономера или мономеров, а в особенности это касается синтеза блок сополимеров, составленных из звеньев активных (например, стирол и метилметакрилат) и неактивных (винилацетат, N-винилпирролидон) мономеров. Новый класс RAFT-агентов, получивших в иностранной литературе название «switchable RAFT-agents» (переключаемые RAFT-агенты), показал свою эффективность в синтезе амфифильных блок сополимеров. Особенность таких RAFT-агентов заключается в том, что в зависимости от условий полимеризационной среды, они могут быть успешно применены для полимеризации активных или неактивных мономеров, что открывает широкие возможности синтеза амфифильных блок сополимеров. Целью данной работы явилось изучение контролируемой радикальной полимеризации ряда активных и неактивных мономеров в присутствии RAFT-агентов названного выше класса. Определены оптимальные условия для получения узкодиспесрных гомо и блок сополимеров. Изучено влияние условий полимеризационной среды (температура, природа растворителя и т.д.) на устойчивость апробированных RAFT-агентов и полученных на их основе макро-RAFT-агентов.

МОДИФИКАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ОЛЕФИНОВ И СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ С ПРИРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Попов А. А.

ФГБУН «ИБХФ им. Н.М. Эмануэля» РАН, Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail: anatoly.popov@mail.ru

К числу перспективных способов создания биоразлагаемых полимерных материалов относится модификация полимеров природными наполнителями. Для выявления факторов, влияющих на способность к биодеструкции, проведено сравнение структуры и свойств, включая биоразложение, наполненных композиций на основе сополимеров олефинов и на основе смесей полиолефинов.

Природными наполнителями служили добавки растительного и животного происхождения, являющиеся, в основном, отходами различных производств. К факторам, определяющим их эффективность как наполнителей, придающих биоразлагаемую способность, относятся помимо химической природы и содержания, размерные параметры частиц наполнителя (фракционный состав, асимметрия, ворсистость) и наличие низкомолекулярных компонентов, растворимых в полиолефине [1].

Введение в основную цепь полиолефина второго мономера повышает биоразлагающую способность наполненной композиции за счёт формирования более дефектной кристаллической структуры сополимера по сравнению гомополимером, что показано на примере сополимеров пропилена с этиленом [2], причём, статистический характер распределения более эффективен по сравнению с блочным. В отличие от сополимеров, добавка второго полиолефина к основному полиолефину может приводить к более совершенной надмолекулярной организации, что показано на примере смесей ПЭНП/ПП [3]. Важной особенностью смесей полиолефинов является широкое варьирование фазовой структуры при изменении состава композиции. Наблюдается экстремальный характер зависимости различных свойств от состава. Так, ранее были обнаружены аномально высокие скорости озонного окисления смесей ПЭВП/ПП и ПЭНП/ПП в диапазонах малого состава второго компонента (20±10%, масс.), что связано с повышенной свободной энергией [4]. Аналогичные экстремальные зависимости наблюдаются и для других свойств как ненаполненных двойных (ПЭНП/ПП), так и наполненных тройных композиций (ПЭНП/ПП/наполнитель), включая для последних наибольшую степень биоразложения [3]. Именно в этих диапазонах основной полимер образует непрерывную фазу (дисперсионная среда), а второй – дисперсную фазу. Поверхность раздела фаз, а, следовательно, и поверхностная энергия в данном случае максимальны.

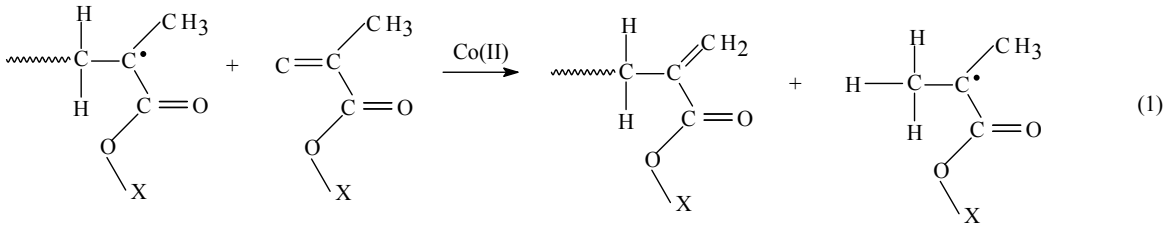
[1] Pantyukhov P., Kolesnikova N. and Popov A., Polymer composites, 2016, 37, 1461-1472.
[2] Луканина Ю. К., Попов А. А. и др., Пластические массы, 2010, 11, 56-59.
[3] Mastalygina E. E., Popov A. A. et al., Int. Journal of Plastics Technology, 2015, V 19, 1, 68-83.
[4] Попов А. А., Руссак А. В. и др., Высокомолек. соединения А и Б, 1986, 28, 1836-1841.

РЕАКЦИЯ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА МАКРОМОНОМЕР В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ, КОНТРОЛИРУЕМОЙ КАТАЛИЗАТОРОМ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Рощупкин В.П., Березин М.П., Кирюхин Д.П.

Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1
E-mail: vrosh@icp.ac.ru

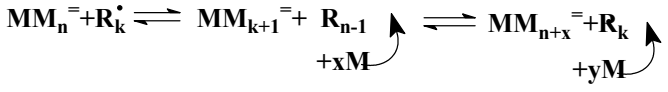
В докладе представлены новые данные о механизме радикальной полимеризации метакрилатов в присутствии катализатора передачи цепи Co(II) на мономер M



(1)

$R^{\bullet}_n$ M $MM_n^{=}$ $R^{\bullet}_1$

При исследовании эволюция молекулярно-массового распределения макромономеров $MM_n^{=}$, образующихся по ходу радиационной полимеризации ММА, обнаружен рост степени полимеризации макромономеров n. По мнению авторов, он обусловлен реакцией обратимой передачи цепи на макромономер с β-отщеплением концевого звена и переходом процесса в режим псевдоживой полимеризации по механизму “addition-fragmentation” (2)



(2)

Для описания зависимости молекулярной массы макромономеров n от конверсии предложена формула, учитывающая суперпозицию реакций каталитической передачи цепи на мономер (1) и обратимой передачи цепи на макромономер (2)

$$n^{-1} = n_0^{-1} + C_k[Co(II)](1+\acute{\alpha}C_m)^{-1}[M]^{-1},$$

где C_k – константа каталитической передачи цепи на мономер M, C_m – константа передачи цепи на макромономер $MM_n^{=}$, $\acute{\alpha}$ – мольная доля макромономеров, n_0 – степень полимеризации макромономеров при [Co(II)]=0.

На примере сополимеризации ММА с диметакрилатом триэтиленгликоля в присутствии Co(II) [1] установлена важная роль реакции (2) в формировании молекулярно-массовых характеристик и архитектуры образующихся разветвленных полимеров.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0013).

[1]. Рощупкин В.П., Березин М.П., Кирюхин Д.П., *Химия высоких энергий*, **2017**, *51*, №1.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ, СТИРОЛА И ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА ИХ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ПАРАМЕТРЫ И СТРОЕНИЕ

Семенычева Л.Л., Валетова Н.Б.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23
E-mail: llsem@yandex.ru

Модификация свойств полимерных материалов путем подбора условий синтеза в случае радикальной полимеризации используется часто в силу чувствительности процесса формирования макромолекул к подобным переменам.

Целью работы является получение композиционно-однородных ди- и терполимеров виниловых мономеров с небольшими значениями молекулярной массы (ММ) от 15 до 100 кДа, которые могут найти применение как загустители смазочных масел, устойчивые к деструкции.

Для выполнения поставленной цели выбран компенсационный способ синтеза в кипящем растворителе (мономере). В этом случае не требуется вакуумирование мономерной смеси для удаления следов кислорода. Таким способом при инициировании динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) удалось получить сополимеры алкил(мет)акрилатов (АМА), винилалкиловых эфиров (ВАЭ), стирола, однородные по составу с небольшими значениями ММ. Однако, если в случае сополимеров АМА с ВАЭ, АМА со стиролом образуются макромолекулы преимущественно чередующегося строения, то из мономерных пар стирол-ВАЭ такой сополимер получается лишь при очень большом разбавлении стирола растворителем.

На примере мономерной пары бутилакрилат-винилбутиловый эфир осуществлен синтез как при инициировании ДАК, так и двухкомпонентных композиций с включением триалкилборанов. Показано, что при использовании различных инициаторов можно констатировать идентичность состава и строения сополимеров, в то же время проследить влияние инициатора на их молекулярно-массовые характеристики. Это связано с образованием в процессе окисления триалкилборанов радикалов различного строения, в том числе бороксильных. Методом компенсационной сополимеризации осуществлен синтез композиционно однородных терполимеров ВАЭ, стирола и АМА с соизмеримым соотношением всех компонентов. Экспериментально установлено, что состав сополимеров определяется природой и соотношением исходных мономеров.

Новые сополимеры выделены и охарактеризованы методами ^{1}H, ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопии, ГПХ. Синтетические и минеральные основы смазочных масел растворяют синтезированные ди- и терполимеры виниловых мономеров, при этом последние могут быть рекомендованы как ресурсосберегающие загустители.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013г. № 02.B.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИЕ (СО) ПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И СВОЙСТВА

Н.А. Сивов, А.И. Мартыненко, Н.И. Попова, М.Р. Меняшев, Н.А. Клещева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, sivov@ips.ac.ru

В последние годы в Лаборатории химии полиэлектролитов и медико-биологических полимеров ИНХС РАН проводятся работы по созданию полимеров различного строения с широким набором практически полезных свойств, в том числе биоцидных. Исследование (со) полимеризации в различных растворителях позволяют синтезировать новые классы гуанидинсодержащих полимеров и сополимеров, содержащих ковалентно связанные гуанидиновые группы разного строения, на основе синтезированных нами новых гидрофильных акрилатных производных метакрилоилгуанидина и его солей и известных мономеров (МАК, ММА, стирол и др.).

Исследование процессов (со) полимеризации показало, что ДМСО единственный растворитель, в котором гомополимеризация новых гидрофильных акрилатных производных метакрилоилгуанидина (МГУ), а также его солей протекает гомогенно. Также гомогенно протекает сополимеризация новых гидрофильных акрилатных производных метакрилоилгуанидина ацетата и трифторацетата (МГАц и МГТФА) с ММА в ДМСО. Единственной сополимеризационной системой из исследованных, в которой процесс в ДМСО протекает гетерогенно, оказалась сополимеризация МГАц и МАК.

Были синтезированы гомополимеры МГУ, МГАц, МГТФА, метакрилоилгуанидин гидрохлорида (МГГХ), также сополимеры МГАц с ММА и МАК, а также МГТФА с ММА, стиролом, МГГХ. Структура новых соединений определена ЯМР-спектроскопией. Предварительные исследования показали высокую биоцидную и фунгицидную активность синтезированных (со) полимеров.

РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА

Фризен А.К., Сигаева Н.Н., Колесов С.В.

Уфимский Институт химии Российской академии наук, г. Уфа, 450054, пр.Октября, 71
E-mail: gip@anrb.ru

Полимеризация стирола и метилметакрилата, инициируемая пероксидом бензоила, ДАК или УФ-облучением и проводимая в присутствии каталитических количеств металлоценовых соединений (ферроцена, титаноцендихлорида, цирконоцендихлорида, и некоторых замещённых производных данных металлокомплексов), характеризуется рядом особенностей (нетипичное для свободно-радикальной полимеризации конверсионное изменение молекулярно-массовых характеристик – молекулярных масс и кривых ММР – полимеров; длительная постполимеризация после кратковременного УФ-облучения, идущая до полного исчерпания мономера; способность полимеров возбуждать полимеризацию новых порций мономера; сглаживание или вырождение гель-эффекта при определённых соотношениях компонентов и условий проведения процесса). С помощью экспериментальных исследований процессов полимеризации стирола и метилметакрилата в описанных выше условиях, а также на основании результатов квантово-химического моделирования элементарных актов таких процессов предложена концепция нового механизма полимеризации – радикально-координационной полимеризации. Суть этого механизма заключается в том, что в процессе радикально инициированной полимеризации стирола или метилметакрилата в присутствии координационно насыщенных металлоценов наряду с основным каналом формирования макромолекул существует канал роста цепи в координационной сфере атома металла (координационный рост цепи). Координационные активные центры (АЦ) полимеризации формируются при условии высвобождения вакансий в координационной сфере металла за счёт реакций с радикалами роста и молекулами мономера. Механизм реакции роста цепи в координационном АЦ («координация – внедрение» или «координация – присоединение») и величина энергетического барьера данной реакции определяются видом мономера, участвующего в полимеризации. В случае стирола (мономер, не содержащий полярных функциональных групп) рост цепи на координационном АЦ происходит посредством внедрения мономера по связи металл-углерод. В случае ММА (полярный мономер) рост цепи на координационном АЦ происходит посредством присоединения мономера к растущей цепи; при этом и мономер, и растущая полимерная цепь координированы по атому металла своими функциональными группами. Поскольку, как показано с помощью квантово-химических расчётов, практически все стадии, ведущие к образованию координационных центров полимеризации, эндотермичны, их образование происходит постепенно *in situ*. Количественное соотношение между координационными и свободно-радикальными АЦ полимеризации определяется условиями проведения процесса и природой металлоцена.

ПОЛИСТИРОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРОКСИДНЫЕ ГРУППЫ, КАК МАКРОИНИЦИАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Силантьев М.А., Перепелицина Е.О., Курочкин С.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т Ак. Семенова, 1
E-mail: masil@icp.ac.ru

Синтез блок-сополимеров осуществляют путем взаимодействия отдельно синтезированных блоков или последовательным наращиванием блоков друг за другом. В последнем случае используют живую ионную полимеризацию или различные варианты радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи (ATRP, RAFT, NMP). Узкое молекулярно-массовое распределение (ММР) образующихся сополимеров и возможность точного контроля их состава являются неоспоримыми преимуществами данных методов. Однако эти методы требуют использования дорогостоящих исходных соединений. Поэтому актуальной задачей является поиск способов синтеза блок-сополимеров, которые не требуют использования специально синтезируемых соединений.

Мы предлагаем использовать для получения блок-сополимеров макроинициаторы, полученные радикальной полимеризацией в присутствии кислорода. Известно, что в процессе радикальной полимеризации винил(иден)овых мономеров O_2, растворенный в реакционной массе, способен встраиваться в растущую полимерную цепь с образованием пероксидных групп. Такие полимеры можно использовать в качестве макроинициаторов при получении блок-сополимеров.

В данной работе радикальной полимеризацией стирола при непрерывном барботировании кислородно-азотными смесями, содержащими от 1 до 10 об.% O_2, были синтезированы полимеры с различным содержанием пероксидных групп ([O-O] = (1.7 – 6.6) × 10^{-3} моль/г). Полученные полимеры исследованы при помощи ИК- и ЯМР-спектроскопии, ТГА/ДСК-анализа и эксклюзионной хроматографии. Ингибиторным методом определены константы инициирования. Показано, что константа инициирования возрастает с уменьшением содержания пероксидных групп в макроинициаторе. Проведена полимеризация н-бутилакрилата в присутствии окисленных полистиролов. Исследована кинетика процесса, а так же структура и состав образующихся полимерных продуктов. Полученные полимерные продукты характеризуются широким ММР (M_w = 50 000 – 100 000) и содержат стирольные и бутилакрилатные звенья, а также небольшое число пероксидных группы. По данным динамического рассеяния света они образуют истинные растворы в толуоле и хлороформе. При растворении в ацетоне (7 мг/мл) – термодинамически хорошем растворителе для полибутилакрилатного блока – происходит образование мицеллоподобных частиц с гидродинамическим радиусом 200 – 300 нм. Методом атомной силовой микроскопии получены изображения этих частиц.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-31997 мол_а).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ 1H ЯМР IN SITU КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОТОНИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ РЯДА ДИАЛЛИЛАММОНИЯ: ВЛИЯНИЕ СТАНДАРТНЫХ ПРИМЕСЕЙ СОЛЕЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Ю.А. Симонова, М.П. Филатова, Л.М. Тимофеева

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Ленинский пр.,29
E-mail: simonova@ips.ac.ru

В наших предыдущих работах были получены на основе протонированных диаллиламмониевых (ДАА) мономеров вторичные и третичные катионные полидиаллиламины (ПДАА) с относительно высокой молекулярной массой, исследован механизм полимеризации [1,2]. Решающим условием получения ПДАА является создание в полимеризационной среде подавляющего количества мономера в протонированной форме, в результате чего конкурентоспособность побочной реакции передачи цепи на мономер уменьшается, а аллильный радикал передачи трансформируется в радикал роста [1,2].

Для сохранения протонного равновесия в процессе полимеризации одним из наиболее важных факторов является отсутствие солевых примесей в водном растворе. В настоящей работе исследовано влияние стандартных примесей солей в дистиллированном водном растворе на протекание химических процессов с участием протонированных форм. В результате исследований методом 1H ЯМР ***in situ*** кинетики радикальной полимеризации протонированных мономеров ряда ДАА в практически бессолевой водной среде (бидистиллят) и в присутствии стандартных примесей электролитов 10^{-2} -10^{-4} М (дистиллированная вода) установлены скорости полимеризации при нескольких ***T*** и константа передачи цепи на мономер (30°C). Показано, что в бессолевой среде скорость полимеризации незначительно (1.5 раза) выше, чем в присутствии примесей, однако константа передачи цепи на мономер (3.8×10^{-3}) в три с лишним раза ниже, чем в присутствии примесей (12.2×10^{-3}). Эти результаты согласуются с установленными ММ полимеров: их величины в бессолевой среде в 2.5-3 раза превышают значения ММ, полученных в дистилляте. Т.о., показано, что стандартные для дистиллированной воды примеси электролитов 10^{-2} -10^{-4} М, сопоставимые с концентрацией активных ионов водорода в растворе (*pH* 2-3), нарушают протонное равновесие в системе, приводя к уменьшению доли протонированного мономера. В результате этого увеличивается вероятность побочной реакции передачи цепи на мономер и, соответственно, константа передачи цепи.

Ссылки

[1] Timofeeva L., Vasilieva Y., Kleshcheva N., Gromova G., Topchiev D. *Int. J. Quantum. Chem.*, **2002**, *88*, 531.

[2] Timofeeva L., Kleshcheva N., Vasilieva Y., Gromova G., Timofeeva G., Filatova M. *Polym Sci Ser A* 2005, *47*, 273.

ТЕРПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА: СИНТЕЗ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И СВОЙСТВА

Томс Р.В.[1], Прокопов Н.И.[1], Черникова Е.В.[2,3], Скворцов И.Ю.[3], Дуфлот В.Р.[4]

[1] *Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий (МИТХТ), Москва, проспект Вернадского, д.86*
[2] *МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3*
[3] *ИНХС РАН имени А.В.Топчиева, Ленинский проспект, 29*
[4] *АО "Государственный научный центр РФ – НИФХИ им. Л.Я. Карпова" (г. Обнинск)*
E-mail: toms@mirea.ru

Получение высококачественного прекурсора углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) требует контроля множества параметров, включая архитектуру и длину полимерной цепи. Традиционные методы синтеза (со)полимеров АН основаны на использовании классической радикальной полимеризации. В этом случае не удается избежать таких недостатков, как широкое ММР и высокая композиционная неоднородность, а также появление разветвлений цепи. Возможным решением этих проблем является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения – фрагментации, т.к. это единственный метод, толерантный к функциональным группам мономеров и протекающий в широком интервале температур.

Цель данной работы – разработка метода контролируемого синтеза терполимеров на основе АН, метилакрилата (МА) и итаконовой кислотой (ИТК) в условиях ОПЦ-процесса и изучение свойств полученных продуктов.

Впервые проведено систематическое исследование закономерностей ОПЦ-терполимеризации АН/МА/ИТК в ДМСО в широком интервале температур (20–80^{o}C) с использованием как вещественного, так и радиационного инициирования под действием низкомолекулярного и полимерных симметричных тритиокарбонатов. Найдены условия для синтеза относительно узкодисперсных терполимеров с M_n = 60-80 кДа с конверсией выше 80 %, характеризующихся низкой степенью разветвленности цепи, нерегистрируемой спектральными методами. Использование нового растворителя – N-метилморфолиноксида позволило разработать метод синтеза узкодисперсного олигомерного ПАН (M_n = 1-2 кДа), в котором частичная циклизация протекает непосредственно в ходе полимеризации. Методами ИК-НПВО спектроскопии и ДСК изучено термическое поведение полученных терполимеров на воздухе и в инертной атмосфере в динамическом и изотермическом режимах. При сравнении терполимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией, с терполимерами, синтезированными в условиях классической радикальной полимеризации, установлено, что применение ОПЦ-полимеризации и снижение температуры синтеза приводит к уменьшению энергии активации процессов, протекающих в ходе термоокислительной стабилизации. Результаты реологических исследований растворов синтезированных терполимеров позволяют сделать вывод об эффективности данного подхода с целью повышения качества ПАН-прекурсора.

ВЛИЯНИЕ ИЗОЦИАНАТНЫХ УДЛИНИТЕЛЕЙ ЦЕПИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИАЛКИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ, АРМИРОВАННЫХ КОРОТКИМ СТЕКЛОВОЛОКНОМ

Шевченко В.В., Дубровский В.В., Песецкий С.С.

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель, 246050, ул. Кирова, 32а
E-mail: mpri.shevchenko@gmail.com

Введением коротких стекловолокон (СВ) в полиалкилентерефталаты и, прежде всего, в ПЭТ, ПБТ их смеси, а также смесевые композиты с полиэфирными термоэластопластами (ПТЭП) могут быть созданы конструкционные материалы, не имеющие аналогов по технико-экономическим характеристикам [1]. Химическое модифицирование ПАТ адгезионно-активными изоцианатными удлинителями цепи (УЦ) влияет на уровень межфазной адгезии и свойства наполненных композитов.

На примере смесей ПЭТ/ПБТ, армированных СВ, установлено, что при компаундировании в расплаве в экструзионном реакторе-смесителе с добавками диизоцианатного УЦ последний способствует повышению вязкости расплава, однако в меньшей степени, чем в случае смесей, не содержащих СВ. Следовательно часть изоцианатных групп УЦ в стеклоармированных композитах расходуется не на реакции с концевыми группами макромолекул, приводящие к росту молекулярной массы полиэфиров, а на взаимодействие с поверхностью СВ, следствием чего является рост межфазной адгезии связующего к наполнителю. Кристаллизация полиэфирных компонентов в стеклоармированных смесях замедляется при добавлении УЦ. Однако степень кристалличности, вопреки ожиданию, не только не снижается по сравнению с композитами, не содержащими УЦ, но даже несколько ее превосходит. Причиной этого является чрезмерно большое число центров кристаллизации, инициируемых СВ в композитах, не содержащих УЦ, и ограничение роста кристаллов из-за пространственных затруднений. Добавки УЦ в композитах ПЭТ/ПБТ/СВ существенно улучшают комплекс показателей их механических характеристик, что характерно также для стеклоармированных гомополиэфиров и вторичного сырья на их основе.

Проанализированы особенности структуры, релаксационных и механических свойств стеклоармированных смесей ПЭТ/ПТЭП/СВ с различной фазовой структурой. Установлено, что добавки УЦ приводят к увеличению средней длины коротких СВ композитах, что может быть одной из причин улучшения показателей механических характеристик. Второй и, видимо, главной причиной является интенсификация межфазной адгезии. Это подтверждено экспериментально на основании микромеханического анализа сдвиговой прочности межфазного контакта волокно-матрица. Полученные данные свидетельствуют о широких возможностях получения стеклоармированных композитов с комплексом улучшенных прочностных и реологических свойств при модифицировании полиэфиров диизоцианатными УЦ.

Ссылки

[1] Pesetskii, S.S.; Shevchenko, V.V.; Dubrovsky, V.V. In: *Multifunctionality of polymer Composites*; Friedrich, K; Breuer, U. Ed; Elsievier: Oxford, **2015**; *Ch.9*, pp 302-337.

МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИОННЫХ МОНОМЕРОВ НА МИЦЕЛЛАХ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПАВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ

Шулевич Ю.В.[1], Духанина Е.Г.[1], Захарова Ю.А.[2], Мотякин М.В.[3], Вассерман А.М.[3], Навроцкий А.В.[1], Новаков И.А.[1]

[1]Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, пр. Ленина 28,
[2]МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Воробьевы горы 1
[3]Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, 119991 Москва, ул. Косыгина 4
E-mail: shulevich@vstu.ru

Перспективным способом полимеризации, позволяющим контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров, является матричная полимеризация. При этом целесообразным представляется использование мицелл ПАВ в качестве матрицы. Целью настоящей работы является синтез и исследование свойств полиэлектролитов, полученных радикальной матричной полимеризацией ионных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ.

Исследование взаимодействия четвертичных солей диметиламиноэтилметакрилата с мицеллами противоположно заряженных ПАВ методами ЭПР-спектроскопии спиновых зондов, ротационной, вибрационной и капиллярной вискозиметрией показало, что при связывании мономеры локализуются на поверхности мицелл, причем высокие концентрации компонентов (вплоть до 2,5 М мономера и 0,5 М ПАВ) не препятствуют связыванию, а уменьшение длины алкильного фрагмента ПАВ приводит к ослаблению связывания мономера с мицеллами.

Изучение закономерностей полимеризации исследуемых мономеров в мицеллярных растворах октил-, децил- и додецилсульфата натрия в широком интервале концентраций ПАВ и мольных соотношений мономер/ПАВ показало, что полиэлектролиты, синтезированные в условиях, способствующих полимеризации на мицеллах ПАВ по матричному механизму, имеют высокую среднемассовую молекулярную массу, причем увеличение концентрации мономера способствует росту ММ, в то время как рост относительного содержания ПАВ в полимеризационной среде при постоянной концентрации мономера приводит к некоторому уменьшению ММ образующегося полимера. Анализ диаграмм Зимма, распределений частиц по размерам, характера зависимостей $1/\tau$ от q^2, а также сравнение значений гидродинамических радиусов частиц, рассчитанных методами регуляризации и кумулянтов, косвенно указывают на то, что рост содержания ПАВ в реакционной среде вызывает сужение молекулярно-массового распределения образующихся полимеров. Действительно, оценка полидисперсности синтезированных полиэлектролитов по методу Yang показывает, что коэффициент полидисперсности полиэлектролитов, полученных в условиях эквимольного соотношения компонентов, составляет 1,3 – 1,4, что в 3 – 4 раза меньше, чем полидисперсность полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной полимеризацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-03-00889).

Стендовая сессия

ПОРООБРАЗОВАНИЕ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ В РАСТЯНУТЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

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

Филиал Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Семенова, 1
emil@binep.ac.ru

Исследовано порообразование, газопроницаемость и структура пористых пленок ПТФЭ (~125 мкм), растягиваемых до разных степеней растяжения (ε) на воздухе, в толуоле, изопропиловом спирте и в CCl_4. Проницаемость растянутых пленок ПТФЭ определяли по методу испарения жидкости через пористую пленку; пористость - по увеличению физического объема пленки при растягивании; особенности порообразования - по микрофотографиям поверхности и поперечных срезов пористых образцов. Установлено, что пористость пленок ПТФЭ растет практически линейно с увеличением ε, а проницаемость – как экспонента. Проницаемость пленок, растянутых в жидкостях, почти на 2 порядка выше, чем для пленок, растянутых на воздухе при сравнимых значениях степени растяжения и пористости (рис. 1).

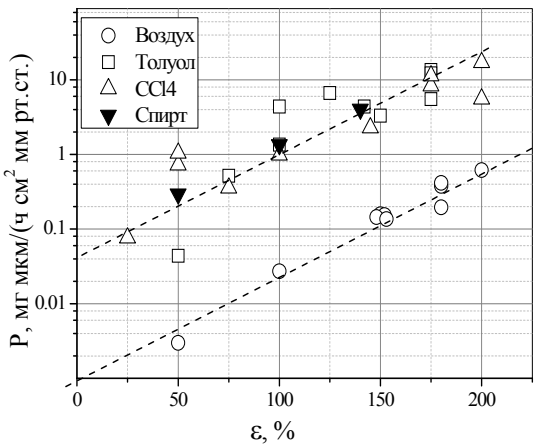


Рис. 1. Зависимость проницаемости паров метанола (P) через пленки р-ПТФЭ от степени их растягивания на воздухе, в толуоле, CCl_4 и изопропиловом спирте.

Исследование структуры образцов свидетельствует о заметном различии в расположении пористых областей в пленках ПТФЭ, растянутых на воздухе и в жидкостях (рис. 2). Активное «прорастание» пористых областей от поверхностей к центру пленки при растяжении в жидкостях может служить объяснением существенно более высокой газопроницаемости таких пленок. Высокая проницаемость пленок, растягиваемых в жидкостях, и наблюдаемые отличия их структуры позволяют сделать вывод об активном участии жидкостей в формировании транспортной сети в направлении, перпендикулярном растягиванию.

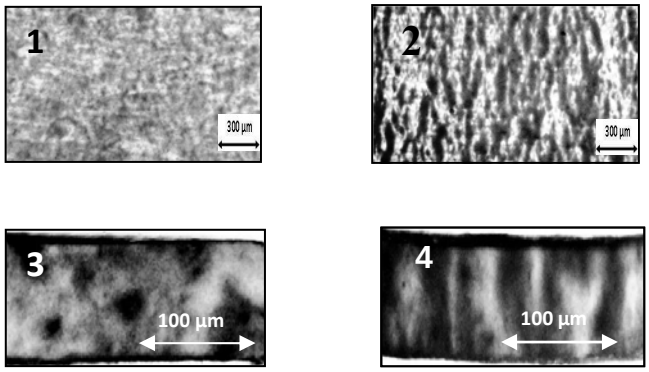


Рис.2. Микрофотографии поверхности (1, 2) и срезов (3, 4) пленок ПТФЭ, растянутых на воздухе (1, 3) и в CCl_4 (2, 4) до ε= 100%. Толщина срезов около 60 мкм. Направление растягивания – вдоль стрелок.

ПОСТРАДИАЦИОННАЯ ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ ФТОРОПЛАСТОВ – НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Аллаяров С.Р.,[1] Толстопятов Е.М.,[2] Гракович П.Н.,[2] Калинин Л.А.,[2] Иванов Л.Ф.,[2] Диксон Д.А.[3]

[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432, Проспект академика Семенова, 1,
[2]Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, 246050, ул. Кирова, 32а
[3]Алабамский университет, Химиеский факультет, Таскалууса, AL 35487-0336, США
E-mail: sadush@icp.ac.ru

В результате последовательного воздействия ионизирующего (γ – излучения ^{60}Co, ускоренных частиц) и лазерного излучений на фторопласты и полиолефины разработаны новые способы получения лазерно-радиационных модификатов - наноструктурированных порошков и защитных покрытий. Впервые исследовано комбинированное действие ионизирующего и ИК – лазерного излучений на семь промышленных термопластов (поливинилиденфторид (ПВДФ), политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), сополимер этилена и пропилена (СЭП), чередующийся сополимер этилена с монооксидом углерода и пропиленом (ПОК)). Обнаружена отличительная особенность поведения ПВДФ - экстремальный характер зависимости скорости его абляции излучением CO_2 лазера от дозы предварительного γ – облучения: доза 300 кГр приводит к сорокакратному снижению скорости абляции по сравнению с необлучённым полимером. Доза радиации 300 кГр может быть использована для повышения устойчивости изделия из ПВДФ к излучению ИК - лазера. Среди фторопластов наиболее устойчивым к лазеру на неодимовом стекле является ПТФЭ, а к излучению CO_2 лазера – ПВДФ. Установлены оптимальные условия пострадиационного абляционного процесса получения волокон и наноструктрированных порошков из ПТФЭ, ПОК и ПВДФ. Таким образом, предложено и начало реализовываться (пока на этапе исследований) новое направление в переработке полимеров, основанное на целенаправленных физико-химических процессах комбинированного действия лазерного и ионизирующего излучений. Ранее такие работы в мире не проводились, и они являются пионерскими.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований № 1.8П Президиума РАН «Физико-химические проблемы поверхностных явлений».

ВЛИЯНИЕ УСКОРЕННЫХ ПРОТОНОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО - ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ

Аллаяров С.Р.,[1] Ольхов Ю.А.,[1] Шаймухаметова И.Ф.,[2] Голодков О.Н.,[1] Белов Г.П.,[1] Богданова С.А.[2]

[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432, Проспект академика Семенова, 1
[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015, К. Маркса, 68
E-mail: sadush@icp.ac.ru

Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена (ФЭП) обладает комплексом свойств, предъявляемых к материалам, используемым в атомной промышленности, космической и авиационной технологиях. Однако его применение ограничено в изделиях, работающих в условиях воздействия γ – излучения из – за низкой к нему стойкости. Вследствие этого, несмотря на высокую химическую и термическую стабильность, практическое использование ФЭП остается предметом острых дискуссий. Для разрешения этой проблемы в настоящем сообщении проведено исследование молекулярно – топологического строения и поверхностных энергетических характеристик облученного ускоренными протонами сополимера ТФЭ и ГФП марки "FEP".

Воздействие ускоренных 1 - 4 МэВ протонов на ФЭП в вакууме сопровождается выделением газообразных продуктов и снижением его термической стабильности. В ходе протонной бомбардировки, наряду с отрывом атомов фтора и водорода с образованием H_2 и HF, происходит преимущественный разрыв боковых C-CF_3 - связей с выделением CF_3- частиц. Топологическое диблочное строение ФЭП с суммарной весовой долей кристаллических структур 0.07 после облучения ускоренными протонами трансформировалось в полностью аморфную матрицу псевдосетчатого строения. В ней вместо кристаллических узлов разветвления (как в необлученном) возникли кластерные структуры. Протекание окислительных и деструкционных процессов в ходе бомбардировки протонами приводит к значительной функционализации поверхности ФЭП, что подтверждается данными по изменению кислотно - основной составляющей поверхностной энергии облученного сополимера, которая характеризует возможность участия поверхностных активных центров в донорно-акцепторных взаимодействиях. При этом незначительные превращения молекулярно – топологических параметров при протонной бомбардировки ФЭП согласуется с постоянством дисперсионной составляющей СПЭ при его облучении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований № 1.8П Президиума РАН «Физико-химические проблемы поверхностных явлений».

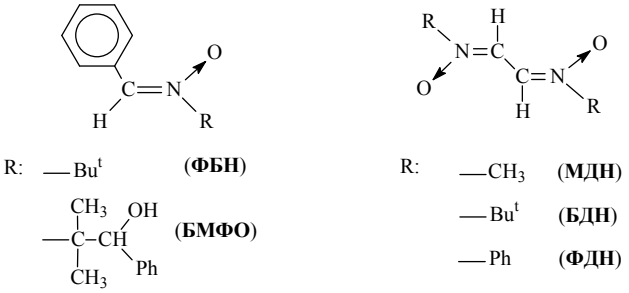
МОНО- И ДИНИТРОНЫ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИСТИРОЛА

Алыева А.Б., Колякина Е.В., Сазонова Е.В., Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5
E-mail:kelena@ichem.unn.ru

Применение нитронов в контролируемом синтезе открыло широкие перспективы синтеза макромолекул с различной структурой, молекулярно-массовыми характеристиками и топологией [1, 2]. Кроме того, использование различных подходов синтеза полимеров на базе нитронов позволяет получать как мультиблок-сополимеры и звездообразные полимеры, так и целенаправленно проводить модификацию концевых звеньев полимерной цепи [3].

Нами исследована полимеризация стирола (СТ) в присутствии нитроксильных радикалов, формируемых in situ на основе нитронов различного строения:



Процесс радикальной полимеризации СТ проводили в широком температурном интервале (70–130°С) при инициировании динитрилом азоизомасляной кислотой (ДАК). Полученные данные свидетельствуют о том, что на полимеризацию СТ оказывают влияние как строение, так и температурный режим полимеризации. Показано, что контролируемый процесс полимеризации в присутствии мононитронов осуществляется с наилучшими закономерностями при более низких температурах (90°С), в отличие от динитронов (110–130°С). Наличие двух акцепторных групп в динитронах позволяет получить полистирол (ПС) с более высокой молекулярной массой. Отметим, что полимеры, полученные в присутствии нитронов, содержащих трет.бутильную группу, характеризуются наиболее низкими значениями полидисперстности. Показано, что образующиеся in situ нитроксильные радикалы как на основе моно-, так и динитронов способны к осуществлению постполимеризации СТ.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-03-00498).

Ссылки

[1] V. Sciannamea V., R. Jérôme R., C. Detrembleur C., *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 1104.
[2] Колякина Е.В., Гришин Д.Ф., *Успехи химии,* **2009**, *78*, 579.
[3] Wong E. H. H., Junkers T. Barner-Kowollik C., *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 1008.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ НА БАЗЕ ФОСФОЛИПИДНОГО КОНЦЕНТРАТА НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНА

Аристова А.А., Рахматуллина А.П.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, ул. Карла Маркса, 68,
stasya161@mail.ru

В последние годы все большую популярность приобретает направление по улучшению физико-механических показателей резиновых смесей посредством использования углеродных нанотрубок (УНТ). Перспективно это направление и в области получения резин на базе такого востребованного эластомера, как полиизопрен. Однако эффективность применения УНТ во многом определяется качеством их диспергирования в полимерных композициях [1]. При этом известно, что наличие в полимерной композиции фосфолипидов, содержащих фосфатные группы, облегчает распределение как наполнителей в целом [2], так и УНТ [3].

В данной работе, показана возможность использования крупнотоннажного продукта переработки растительных масел – фосфолипидного концентрата (ФЛК) в рецептурах резин на основе синтетического полиизопрена (на примере марки СКИ-3), включающих одностенные УНТ TUBALL™. Используемый для диспергирования нанотрубок ФЛК представляет собой смесь триглицеридов жирных кислот (34-37 % мас.) и фосфолипидов (63-67 % мас.).

Предварительно приготовленную композицию ФЛК с УНТ вводили в резиновую смесь на стадии ввода пластификатора на традиционном оборудовании. Содержание ФЛК в резиновой смеси – 0,3 мас.ч., УНТ – 0,05 мас.ч на 100 мас.ч каучука.

Установлено, что добавка на основе ФЛК с УНТ значительно повысила физико-механические свойства вулканизатов: условную прочность при разрыве – в 1,8 раза, сопротивление раздиру – в 2,4 раза, относительное удлинение при разрыве – на 110 % (абс.). Такое улучшение свойств можно связать с равномерным распределением и диспергированием углеродных нанотрубок в полимерной среде в присутствии фосфолипидного концентрата до индивидуальных первичных частиц [1, 3].

Литература:

[1]. Le H.H., Abhijeet S., Ilisch S., Klehm J., Henning S., Beiner M., Sarkawi S.S., Dierkes W., Das A., Fischer D., Stockelhuber K.-W., Wiessner S., Khatiwada S.P., Adhikari R., Pham T., Heinrich G., Radusch H.-J., *Polymer*, **2014**, 55, 4738.

[2]. Цыганова М.Е. *Модификация синтетического изопренового каучука фосфолипидами: автореф. дис. канд. тенх. наук.,* **2012**,19.

[3]. Гришин Б.С., *Теория и практика усиления эластомеров состояния и направления развития,* **2016**, 316.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ РЕКТИФИКАЦИИ СТИРОЛА

Байгускарова Э.Ш., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А.

ФГБОУ ВО «КНИТУ», 420015, г.Казань, ул. К.Маркса,68, achra108@rambler.ru

Получение нефтеполимерной смолы (НПС) методом термической полимеризации требует проведения процесса при высоких температурах и давлениях, в результате чего продукт характеризуется неудовлетворительными свойствами.

Метод катионной полимеризации позволяет проводить процесса при низких температурах и атмосферном давлении, с высокой скоростью и более высокой конверсией мономеров.

В качестве катализатора был использован жидкий комплекс Густавсона, получаемый на основе хлорида алюминия, пропилхлорида и толуола($AlCl_3$: C_3H_7Cl : $C_6H_6CH_3$= 1 : 0,5 : 2,5, мольн.), получаемый при температуре 60-70°С в течение 360 мин.

Исходным сырьем для синтеза НПС являлась пиролизная фракция C_9 – кубовые остатки ректификации бензола (КОРБ), представляющие собой смесь насыщенных или ненасыщенных алкилароматических углеводородов.

Подобраны оптимальные условия синтеза НПС: температура 70-80°С, концентрация каталитического комплекса (по $AlCl_3$) 2 % мас., время реакции 90-120мин.

Дезактивация $AlCl_3$ осуществлялась путем перевода его в соединение, не обладающее кислыми свойствами и неспособное к продуцированию хлористого водорода. В качестве дезактивирующих агентов были использованы эпоксидированное соевое масло и оксид пропилена. При дезактивации реакционный массы эпоксидированным соевым маслом было обнаружено, что дезактивация каталитического комплекса проходит полностью, но НПС получается неоднородной и пластичной.

Поэтому в качестве дезактивирующего агента каталитического комплекса на основе хлорида алюминия был выбран оксид пропилена.

Изучено влияние мольного соотношения ОП к хлориду алюминия. Показано, что с увеличением его увеличивается степень дезактивации каталитического комплекса. Подобраны оптимальные условия дезактивации каталитической системы на основе хлорида алюминия: мольное соотношение [$AlCl_3$]:[оксид пропилена] =1:5; температура 70-80°С; время реакции – 40-60 мин.

Легколетучие соединения из готового продукта удаляли методом вакуумной отгонки при температуре 180-190°С, остаточном давлении 10 мм.рт.ст.

Полученная НПС представляла собой твердое хрупкое вещество темно-желтого цвета (цвет по йодометрической шкале 250 мг йода/100 $см^3$) и имела следующие характеристики: $Т_{размягчения}$ 100-110°С, йодное число 64,3 г I_2/100 г, массовая доля летучих веществ 0,5 %.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТАНА - ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ, ГИДРИРОВАНИЕМ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А., Сагитова Д.В.

ФГБОУ ВО «КНИТУ», 420015, г.Казань, ул. К.Маркса,68, achra108@rambler.ru

Циклопентан является экологически чистым пенообразователем для производства полиуретанов, применяемых в производстве холодильной техники. В настоящее время Российские производители холодильников покупают циклопентан у импортных производителей. В то же время циклопентан можно получать гидрированием циклопентадиена, содержащегося во фракции C_5 пиролиза. Для синтеза чистого циклопентадиена известны технологии мономеризации дициклопентадиена, получаемого в качестве побочных продуктов на установках пиролиза нефтяного сырья. Получаемый мономеризацией дициклопентадиена циклопентадиен может быть подвергнут гидрированию в циклопентан.

В качестве катализаторов гидрирования были использованы промышленные гетерогенные катализаторы: палладиевый катализатор КПШ-1,5 ($Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$), платиновый катализатор марки НО-35 (Pt/Al_2O_3), сплав никеля с алюминием (дробленный) марки ПМ – НЮ50Т3.

Было установлено, что протекает последовательное гидрирование циклопентадиена в циклопентен, а затем в циклопентан. В продуктах неполного гидрирования присутствует значительное количество дициклопентадиена, за счет протекания реакции димеризации циклопентадиена, а также продукты гидрирования дициклопентадиена – дициклопентен и дициклопентан. Сплав Ni-Al дробленного проявил невысокую каталитическую активность, палладиевый и платиновый катализаторы продемонстрировали приблизительно равную активность, однако из-за более низкой стоимости палладиевого кататализатора выбор остановили на нем.

При гидрировании циклопентадиена в присутствии 10% мас.$Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$, при температуре 25^0С конверсия циклопентадиена составила 100%, при селективности по циклопентану 96,1 %. Основным побочным продуктом являлся дициклопентадиен, содержание которого в реакционной массе составило 4,75% мас.

Методом газохроматографического анализа показано, что циклопентан, выделенный из реакционной массы гидрирования имеет чистоту 100%.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

Шарифуллин И.Г., Ахметов И.Г., Кубанов К.М., Софронова О.В., АлексееваА.П.

ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, Татарстан
E-mail:AhmetovIG@nknh.ru

В НТЦ ПАО «Нижнекамскнефтехим» проводятся исследования по разработке каталитической системы, предназначенной для синтеза полидициклопентадиена (ПДЦПД) методом метатезисной полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД). Изучены подходы к формированию компонентов каталитической системы с целью создания процесса получения полимера методом реакционно-инжекционного формования – RIM-технологии (от англ. Reaction Injection Molding technology) с использованием собственного сырья ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Целью настоящей работы являлось изучение влияния состава вольфрамсодержащего катализатора на процесс полимеризации дициклопентадиена и свойства образующегося полимера. В качестве компонентов катализатора использовались: гексахлорид вольфрама нонилфенол и этилацетат, роль сокатализатора выполнял триизобутилалюминий. Исследования по подбору оптимального состава катализатора проводились исходя из представлений о карбеновой природе активных центров, образующихся в процессе получения ПДЦПД. Об активности каталитической системы при проведении полимеризации ДЦПД судили по величине индукционного периода, соответствующего времени «дыма», по максимальной температуре реакции, по которой можно судить о глубине конверсии процесса, и времени достижения максимальной температуры, соответствующего времени завершения реакции. Указанные данные получали при анализе термограмм процесса.

Установлено, что в качестве оптимальных можно рассматривать катализаторы с со следующим мольным соотношением компонентов: нонилфенол:этилацетат:вольфрам равным 2:2:1 и 2:3:1. С учетом полученных закономерностей в пилотных условиях выпущены партии компонентов А и Б для синтеза ПДЦПД и с положительным результатом испытаны в производственном процессе получения изделий методом реакционно-инжекционного формования на литьевой машине Canon A 100 в ОАО «РИАТ». Показано, что лучшими прочностными показателями и при этом достаточно высокой ударной вязкостью обладают изделия, полученные при использовании катализатора с мольным соотношением нонилфенол:этилацетат:вольфрам равным 2:3:1. Поскольку применение данного состава позволяет получить приемлемые для используемой технологии скоростные параметры, он и был выбран для дальнейших исследований по оптимизации исходных компонентов для синтеза ПДЦПД.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИММУНОРЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Байгильдин В.А.[1,2], Лаишевкина С.Г.[2], Лавров Н.А.[2], Панкова Г.А.[1], Шевченко Н.Н.[1]

[1]*Институт Высокомолекулярных Соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31*

[2] *Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26*

E-mail: sir.vadim21-07@yandex.ru

В последние несколько десятилетий жидкие полимерные дисперсии, полученные в процессе гетерофазных полимеризаций, нашли широкий интерес в области иммунологии как носители биологически активных веществ (БАВ). Большинство ранее сообщенных работ рассматривают частиц с отрицательным поверхностным зарядом, в то время как положительно заряженные частицы остаются менее изученными. Перспективность использования катионных частиц обусловлена высокой агрегативной устойчивостью в физиологических растворах и лучшей способности сорбировать БАВ по сравнению с анионными латексами.

В связи с этим изучена безэмульгаторная эмульсионная сополимеризация метилметакрилата с 2-аминоэтилметакрилат гидрохлоридом (АМГХ) и сшивающим агентом N,N-метиленбисакриламидом. Установлено, что конверсия мономеров во всех синтезах достигала 98 %. При этом содержание коагулюма не превышало 0.4 %. Размер полученных катионных частиц варьировался 130 до 300 нм и среднеквадратичным отклонением не более 3 %.

Возможность использования частиц в среде физиологических растворов изучена путем определения ζ-потенциала и диаметра частиц в зависимости от pH среды. Оказалось, что частицы устойчивы в кислой и нейтральной области pH, при этом инверсия знака заряда ζ-потенциала с положительного на отрицательное происходит при pH=9.

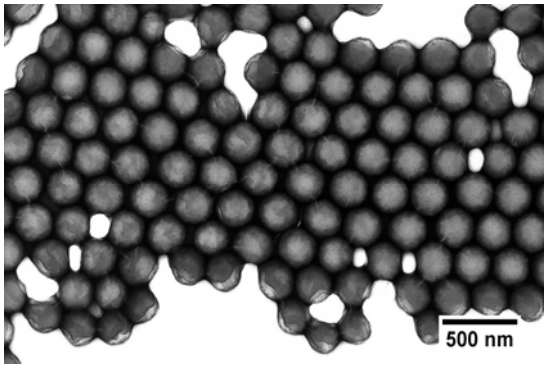


Рисунок 1. Электронная микрофотография синтезированных частиц.

Синтезированные частицы апробированы в качестве диагностической тест-системы при постановке реакции латекс-агглютинации на выявление иммуноглобулинов IgM и IgG in vitro. Проведенный анализ показал, что полимерные частицы позволяют быстро (менее чем за 10 минут), надежно и с минимальными затратами реагентов определить наличие иммуноглобулинов в сыворотке крови человека.

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ЧАСТИЦ

Лаишевкина С.Г.[1], Байгильдин В.А.[1,2], Лавров Н.А.[1], Панкова Г.А.[2], Шевченко Н.Н.[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой проспект 31, Санкт-Петербург, 199004, Россия E-mail: sir.vadim21-07@yandex.ru

На сегодняшний день интерес к полимерным латексам неуклонно растет. Они используются как в промышленности, так и в научных исследованиях: как модельные коллоиды, твердофазные носители в катализе, используются при разделении клеток или для целенаправленной доставки лекарств. Перспективным направлением их использования является также иммунодиагностика и создание тест-систем. Такое широкое применение полимерных частиц возможно благодаря их специфическим свойствам: возможность направленно регулировать размер, узкое распределение частиц по размерам, наличие поверхностных функциональных групп и стабильность поверхностной структуры.

Хорошо изучен вопрос получения частиц с поверхностными группами, обеспечивающие отрицательный заряд: карбоксильными, гидроксильными, сульфо- и хлорсульфоновыми группами. Однако наибольший интерес приобрели частицы с положительным поверхностным зарядом, поскольку обладают высокой агрегативной устойчивостью при сорбции биологически активных веществ (БАВ) на их поверхность.

В связи с этим методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации были получены частицы на основе метилметакрилата с 2-аминоэтилметакрилатом гидрохлоридом (АМГХ) и сшивающим агентом – диметакрилатом этиленгликоля. Для инициирования использовался 2,2’-азо-бис[2-(2-имидозалин-2-ил)пропан] дигидрохлорид. При варьировании условий синтеза, были получены частицы размером 200 – 400 нм со средним квадратичным отклонением не более 5%.

Размер микросфер, полученных при концентрации АМГХ 1 масс. %, составил 310 нм, при увеличении количества сомономера до 3 масс. % размер уменьшился до 250 нм, благодаря более эффективной электростатической стабилизации полимер-мономерных частиц. При дальнейшем увеличении концентрации АМГХ до 5 масс. % происходило полная коагуляция латекса. При увеличении температуры реакционной среды до 80°С диаметр частиц закономерно уменьшался до 205 нм.

Показано, что частицы устойчивы в диапазоне pH от 2 до 10. Инверсия знака заряда ζ-потенциала происходит в щелочной области, что говорит о преобладании в поверхностном слое аминогрупп над карбоксильными группами. Установлено, что концентрация поверхностных COOH-групп и NH_2–групп составляет 1.0 и 1.2 μмоль/м^2.

Для использования полученных частиц в качестве носителей БАВ с люминесцентными свойствами была проведена сорбция модельного белка – бычьего сывороточного альбумина на поверхность микросфер до и после их модификации люминоформ флуоресцеин-5(6)-изотиоцианат. Показано, что такая модификация незначительно влияет на сорбцию БСА на поверхность частиц.

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СВЕТОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Баранец И.В., Курлянд С.К.

ФГУП «НИИСК», 198035, г.Санкт-Петербург, ул.Гапсальская, д. 1,
e-mail: baranets@mail.ru

Проведение модификации полимеров, синтез сополимеров, формирование полимерных композиций требует действенных методов контроля эффективности присоединения модификаторов, локализации их местоположения и наличия сегментальных взаимодействий в системе. В настоящее время прямым методом исследования морфологии материалов признана микроскопия.

Развитие в последние годы оптической, цифровой, компьютерной техники и программных разработок привели к возможности создания комплексов, позволяющих сочетать преимущества формирования изображений посредством взаимодействий света с материалами и фиксацию, сохранение, анализ информации с помощью цифровой камеры и компьютерной станции.

Использование галогенного осветителя, имеющего спектр излучения в диапазоне от 200нм до 1200нм, приближенный к диапазону солнечного света, включающего ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное излучение, снижает дифракционные ограничения в определении размеров структурных элементов по сравнению с традиционной световой микроскопией и существенно повышает детализацию изображений полимеров.

При прохождении потока света через препарат происходят сложные взаимодействия электромагнитных волн с веществами: поглощение, преломление (двулучепреломление), рассеяние света. Все процессы являются функциями длины волны света и оптических свойств материала, зависящих от химической структуры звеньев макромолекул, их конформационного положения, межмолекулярных взаимодействий в конденсированном состоянии. Квантово-механический подход рассматривает в этих случаях возбуждение электронных оболочек атомов и изменение межатомных расстояний, что влечет изменение окраски фрагментов макромолекул. Применение цифровой камеры высокого разрешения и компьютерной техники позволяет уловить до 4096 полутонов (против 50 – 60 уровней яркости света, различаемых человеческим глазом) и сделать их доступными для восприятия на изображении.

Рассмотрены результаты проведенных с помощью аналитического комплекса на базе оптического микроскопа, цветной цифровой камеры высокого разрешения и компьютерной станции исследований по обнаружению локальных изменений конформаций цепей макромолекул, сегментальных взаимодействий на границе фаз разнородных полимеров, эффективности проведения сополимеризации.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Истратов В.В., Баранов О.В., Крупина Т.В., Васнев В.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, ул. Вавилова д.28.
E-mail: lab-hetcp@mail.ru

По представленной схеме нами получены новые поверхностные модификаторы на основе производного сверхразветвленного полиглицерина и триэтоксисилилпропилизоцианата. Полимеры были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, ЯМР- спектроскопии и ГПХ. Для них были оценены физикохимические и поверхностные свойства, установлены закономерности, связывающие состав и свойства сополимеров.

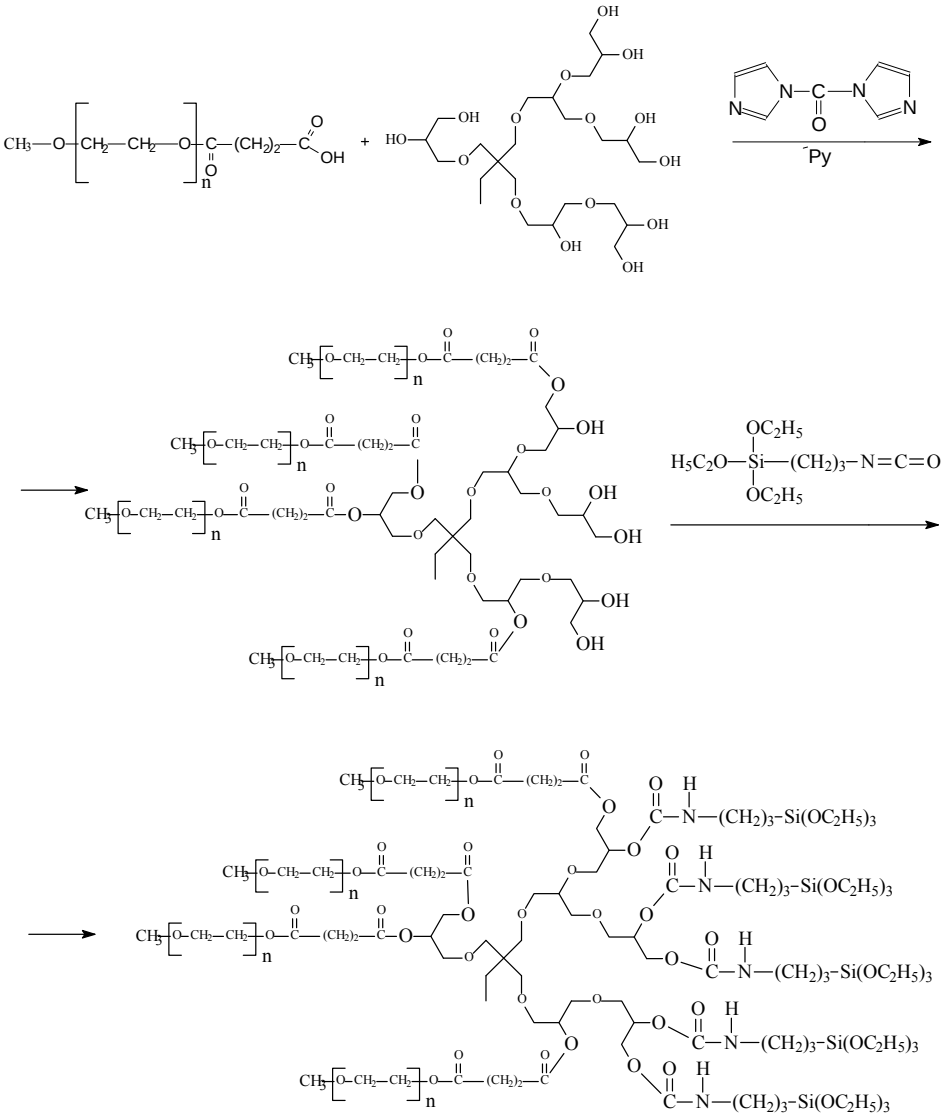


Схема. Получение поверхностных модификаторов на основе разветвленных полиорганосилоксанов

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 17-03-01089

СИЛАТРАН-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИГЛИЦЕРИНЫ

Истратов В.В., Баранов О.В., Крупина Т.В., Васнев В.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, ул. Вавилова д.28.
E-mail: lab-hetcp@mail.ru

Нами получены новые силатран-содержащие производные сверхразветвленного полиглицерина Полученные полимеры были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, ЯМР- спектроскопии и ГПХ. Для них были определены физикохимические свойства.

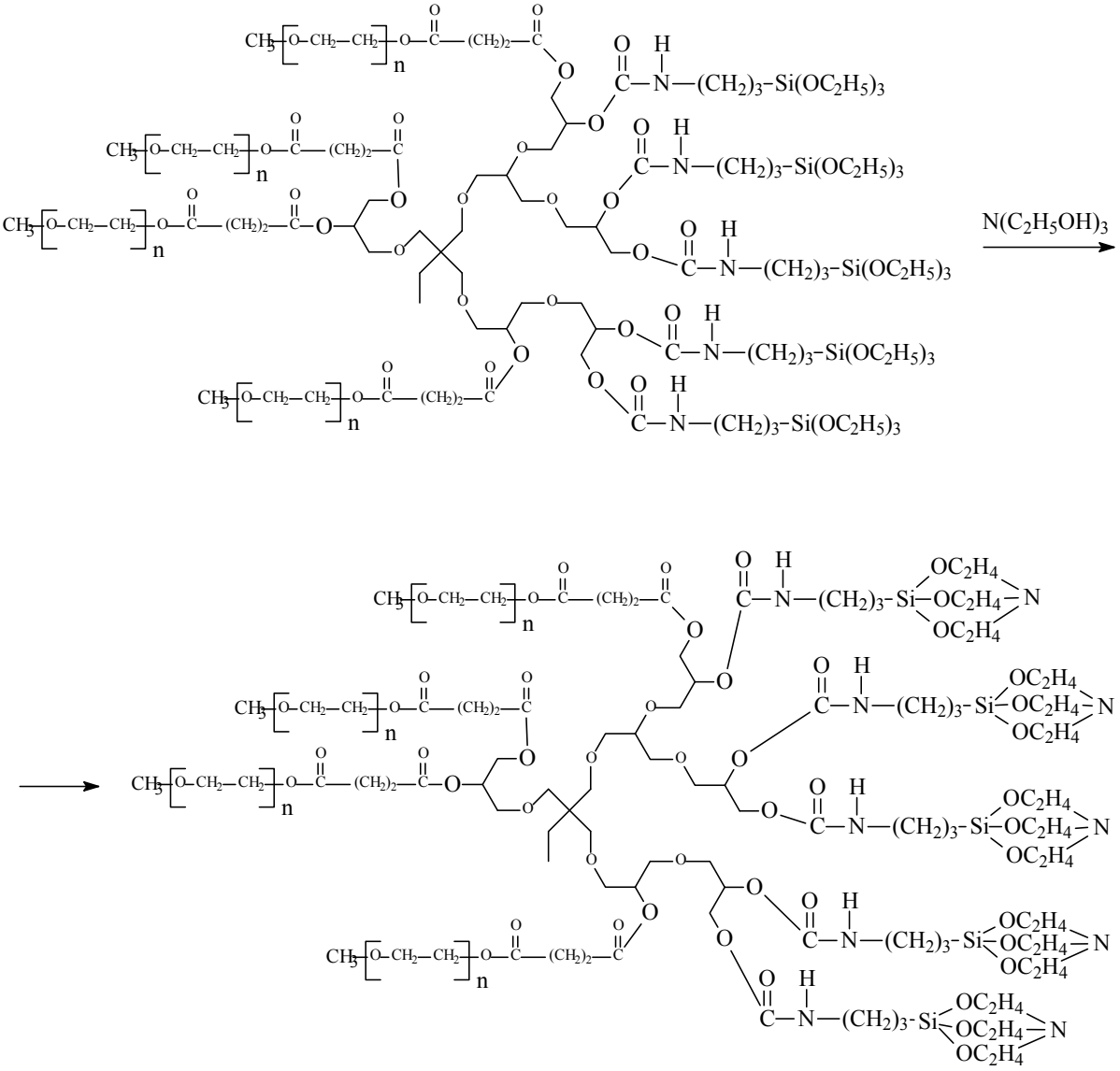


Схема. Получение силатран-содержащих производных полиглицерина

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 17-03-01089

СИНТЕЗ МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЯ

Безбожная Т.В.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70
E-mail: b.t.v@i.ua

Современный промышленный синтез мочевиноформальдегидных олигомеров (МФО), которые находят широкое применение в деревообрабатывающей промышленности как связующие компоненты, основа клеев, - это многостадийный процесс, где в качестве растворителя используется вода, а конечной стадией является ее отгонка. В настоящей работе предложен экологически чистый одностадийный метод синтеза мочевиноформальдегидного олигомера, исключающий образование формальдегидсодержащих стоков. Метод основан на использовании твердых исходных компонентов параформа (F) и мочевины (U), взятых в мольном соотношении 4:1, без добавок растворителя. Олигомер представляет собой вязкую жидкость, растворимую в воде.

Изучена кинетика связывания формальдегида и накопления метилольных групп в процессе синтеза. Продукт описан методом ИК-спектроскопии. Олигомер характеризуется высоким содержанием метилольных групп (до 30 %),. количество NH-связанных групп значительно выше NH_2-групп, в структуре смолы есть циклические фрагменты типа уроновых циклов.

В отличие от известных МФО, используемых в настоящее время в деревообрабатывающей промышленности, этот олигомер характеризуется высокой устойчивостью во времени: при хранении при комнатной температур не переходит в отвержденное состояние, по крайней мере, в течение года. Экспериментальные образцы древесно-стружечных плит, полученные с использованием этого олигомера, не уступают по прочности на изгиб образцам, полученным с использованием промышленных смол КФ-МТ и КФ-М, а по водопоглощению, разбуханию по толщине имеют даже лучшие показатели.

Олигомеры, полученные с начальным мольным соотношением $F : U < 3$ – твердые продукты, практически нерастворимые в воде, при $3 < F : U < 3{,}5$ – вязкие жидкости, которые при комнатной температуре в течение нескольких дней переходят в отвержденное состояние. При увеличении соотношения F : U до 6 растворение олигомера в воде сопровождается выделением непрореагировавшего параформа.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АМОРФНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Беканова М.З.[1,2], Шандрюк Г.А.[2], Черникова Е.В.[1,2], Литманович Е.А.[1], Тальрозе Р.В.[2]

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

[2] Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: bkmarianna@yandex.ru

Квантовые точки (КТ) на основе селенида кадмия привлекают внимание многих исследователей благодаря их уникальным оптическим свойствами. В последние два десятилетия достигнут заметный прогресс в направленном синтезе КТ и функционализации их поверхности. Достижения в этой области способствовали развитию применения КТ и композитов на их основе в биологии, биосенсорике и оптоэлектронике. При этом для стабилизации КТ все активнее используют не низкомолекулярные, а полимерные лиганды на основе макромолекул с подходящими функциональными концевыми или боковыми группами.

В настоящей работе в качестве полимерного лиганда КТ использован аморфный полимер – полиметилметакрилат (ПММА), полученный радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации и подвергнутый пост-модификации. В результате получен и охарактеризован набор аморфных полимеров разных молекулярных масс (от 2 до 50 кДа) с двумя типами концевых групп: 1) карбоксильной группы и восстановленной до тиольной дитиобензоатной группы; 2) цианоизопропильной группы и восстановленной до тиольной тритиокарбонатной группы.

На примере олигомерного ПММА с помощью спектральных методов анализа проанализировано влияние метода пост-модификации (восстановление боргидридом натрия или аминолиз) на полноту реакции превращения тиокарбонильной группы в тиольную.

Методом динамического светорассеяния исследовано взаимодействие узкодисперсного олигомерного ПММА (M_n = 2 – 10 кДа) с квантовыми точками (средний гидродинамический радиус 3 нм) в растворе толуола, который является изорефрактивным для полимера. Показано, что происходит частичная агрегация квантовых точек, стабилизированных тиолированным ПММА. Изучено влияние типа концевых групп в олигомерном ПММА на связывание КТ.

В работе обсуждаются результаты синтеза тиолированных полимеров разных молекулярных масс на основе ПММА, их взаимодействие с квантовыми точками и характеристики полученных композитов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 16-03-00523.

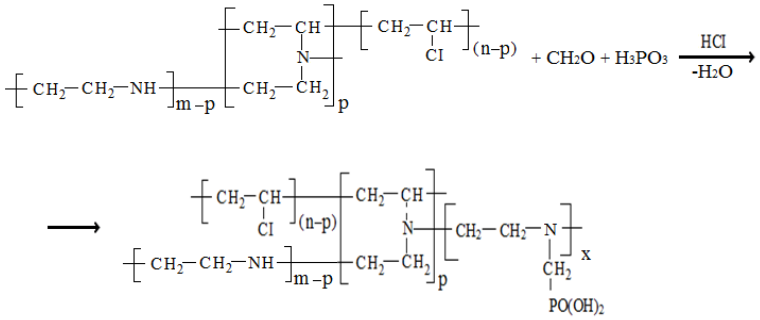
ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАМФОЛИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Бекчанов Д.Ж., Жураев М.М., Мухамедиев М.Г.

НУУз им. Мирзо Улугбека, г Ташкент, ул Университетская 4.
E-mail: bekchanov100987@mail.ru

С целью получения азот- и фосфор содержащего полиамфолита полиамфолита изучена кинетика процесса модификации по реакции Чичибабина полученного на основе гранулированного поливинилхлорида анионита ППЭ-1 и в качестве сравнения анионитов МДА-1 и МДА-6 фосфитовой кислотой в присутствии формальдегида а также физико-химические свойства полученных полиамфолитов.

Сравнительный анализ ИК-спектров исходного анионита и полиамфолита полученного модификацией анионита фосфитовой кислотой в продукте фосфолирирования появляются новые полосы поглощения в области 916 и 1075см$^{-1}$ соответствующие $P(O)(OH)_2$ группам и 1172см$^{-1}$ характерезитующие валентные колебания ≡P=O групп. При этом уменьшается интенсивность полос поглощения при 2850 ва 2820см$^{-1}$ соответствующих деформационным колебаниям =N−H групп. Потенциометрическое титрование полученного продукта, определение СОЕ как покислотным так и по основным группам а также результаты элементного анализа показывают, что в итоге фосфорилирования анионита ППЭ-1 получен сорбент имеющий в своём составе два типа функциональных групп с различными свойствами. Из приведённого ниже строения продукта модификации видно, что в составе сорбента одновременно содержатся как аминные так и фосфитовые группы. Наличие в составе как кислотных так и основных групп свидетельствует о полиамфолитном характере полученного сорбента. Наличие в его составе как ионообменных так и комплексообразующих групп видно из нижеприведённой схемы:



Исследовано влияние различных факторов таких как продолжительность реакции, температура и концентрация фосфитовой кислоты на процесс фосфолирирования анионита и выявлены закономерности протекания этой реакции. Расчитаны скорость реакции получения полиамфолита и порядок реакции по фосфорной кислоте. При фосфолирировании анионита ППЭ-1 с увеличением концентрации фосфитовой кислоты скорость реакции возрастает, порядок реакции по фосфитовой кислоте равен 1,4. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс подчиняется закономерностям гетерогенных реакций первого порядка, а уравнение скорости реакции фосфолирирования имеет следующий вид $V= K\cdot[H_3PO_3]^{1,4}$.

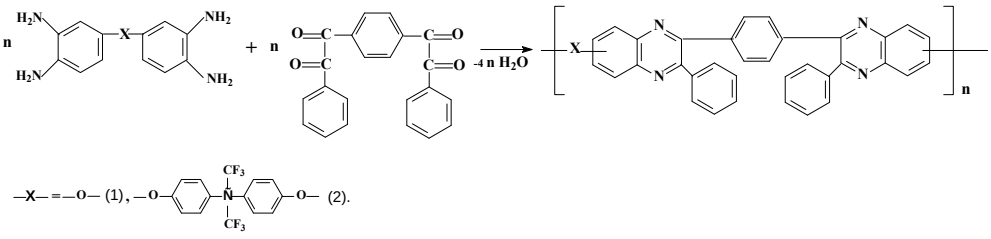
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ИХ СИНТЕЗА

Н. М. Беломоина[1], Е. Г. Булычева[1], Р. С. Бегунов[2], Л. Н. Никитин[1], Л. А. Вассерман[3]

[1]Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, 28,
[2]Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
150003, г. Ярославль, ул. Советская, д.14,
[3]Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.
E-mail:bel@ineos.ac.ru

В последнее время предприняты успешные попытки синтеза некоторых представителей полигетероариленов в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO_2). Представлялось актуальным и своевременным применить данный подход для получения полифенилхиноксалинов (ПФХ). Для их синтеза были развиты новые подходы, заключающиеся в замене химически опасных растворителей (фенолы, хлорированные углеводороды и т.д.) экологически благоприятным СК-CO_2.

ПФХ получали взаимодействием различных тетрааминов с 1,4-бис(фенилглиоксалил)-бензолом в растворе и в среде СК-CO_2 при использовании в качестве катализаторов этилового, бензилового спиртов и бензойной кислоты (Т. 50°С, Р. 15 МПа, 20 часов):



Полученные пленкообразующие ПФХ были изучены методом динамического лазерного светорассеяния в растворе N-МП ($C_{пол.}$ = 0.1 масс. %). ПФХ-1, синтезированные в растворе и в СК-CO_2 с бензиловым спиртом, характеризуются одномодальным распределением, а при синтезе с этиловым спиртом наблюдается бимодальное распределение частиц. Фторсодержащие ПФХ-2, полученные в растворе и в СК-CO_2 с бензиловым спиртом, имеют бимодальное распределение. Таким образом, условия синтеза и строение мономеров влияют на распределение частиц ПФХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранты № 16–03–00119_а.

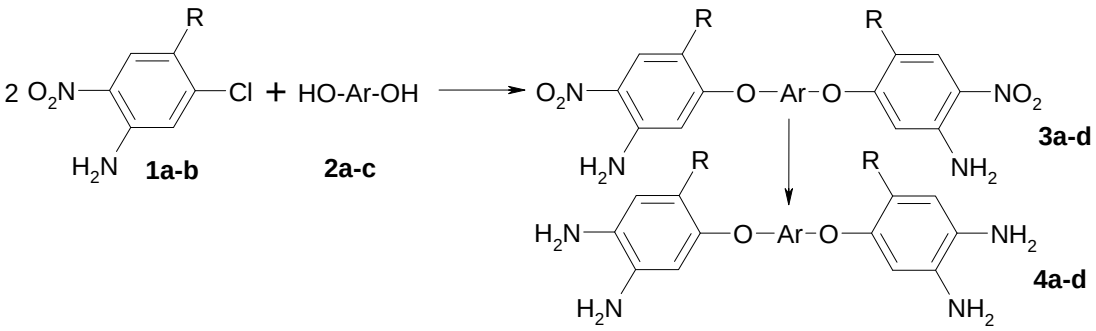
НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРААМИНЫ – МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Р. С. Бегунов[1], Н. М. Беломоина[2], Е. Г. Булычева[2], А. И. Хлопотинин[1]

[1]Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
150003, г. Ярославль, ул. Советская, д.14,
[2]Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, 28,
E-mail: bel@ineos.ac.ru

Большинство полигетероариленов (**ПГА**) характеризуются высокими термо-, тепло-, хемостойкостью, что открывает возможность использования их в современных областях техники. Введение фтора в структуру полимеров придает им улучшенные растворимость и электрофизические характеристики, огнестойкость и оптическую прозрачность. Одним из мономеров, используюемых для синтеза многих классов ПГА, являются ароматические тетраамины. При этом количество тетрааминов, содержащих фтор, известно незначительное количество. Поэтому был разработан эффективный двухстадийный метод синтеза новых фторсодержащих полиядерных тетрааминов.

В качестве базовой структуры применялись хлорнитроанилины (**1a-b**). Субстрат **1b** легко вступал во взаимодействие с бисфенолами **2a-c**, в то время как для получения фторсодержащего динитродиамина (**3d**) из **1a** и **2c** требовалась ультразвуковая активация реакции S_NAr. Восстановление нитрогрупп в структурах **3a-c** осуществляли в условиях гетерогенного катализа, который проводили в реакторе для проточного гидрирования H-CUBE Pro (производитель ThalesNano Nanotechnology Inc, Венгрия).



где R=**1a**) H, **1b**) CF_3; Ar=**2a**) , **2b**) , **2c**) ;

Все полученные полиядерные тетрамины (**4a-d**) и динитродиамины (**3a-d**) после перекристаллизации содержали не менее 99.9 % основного вещества.

На основе разработанных фторсодержащих тетрааминов были синтезированы в растворе два класса **ПГА** – полифенилхиноксалины и полинафтоиленбензимидазолы. Изучены некоторые свойства полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранты № 16–03–00119_а.

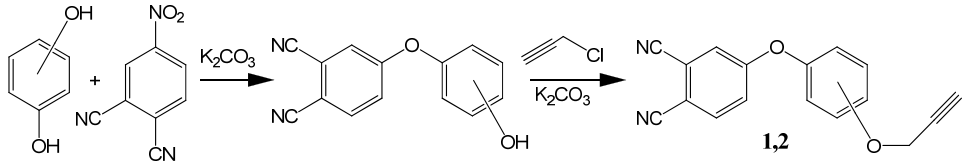
ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ПКМ, СОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЙ ПРОПАРГИЛОВЫЙ ЭФИР И ФТАЛОНИТРИЛ В МОЛЕКУЛЕ МОНОМЕРА

Бельский К. С., Булгаков Б. А., Бабкин А. В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет

E–mail: breakeven1605@gmail.com

Ранее был получен мономер, содержащий две независимые термореактивные группы в молекуле – ароматический пропаргиловый эфир и фталонитрил. Было показано [1], что в процессе полимеризации пропаргилового эфира происходит инициация полимеризации фталонитрила в результате чего образуется полимер, обладающий высокими термическими свойствами, присущими классу фталонитрилов (HDT = 428 °C, $T_{5\%}$ = 499 °C). В данной работе были получены два новых соединения, также содержащие обе вышеупомянутые функциональные группы в одной молекуле (Схема 1). Так, $T_{пл}$ мономера **1** составила 118 °C, а вязкость расплава при 130 °C составила 39 мПа·с, а для мономеров **2** и **3** $T_{пл}$ = 120 °C и 129 °C соответственно, тогда как вязкости расплавов при 130 °C – 47 мПа·с и 567 мПа·с соответственно. Это позволяет рассматривать данные мономеры в качестве связующих для формования ПКМ вакуумной инфузией или инжекцией в форму.



*где **1** – гидроксогруппа находится в пара-положении, а **2** – в мета-.*

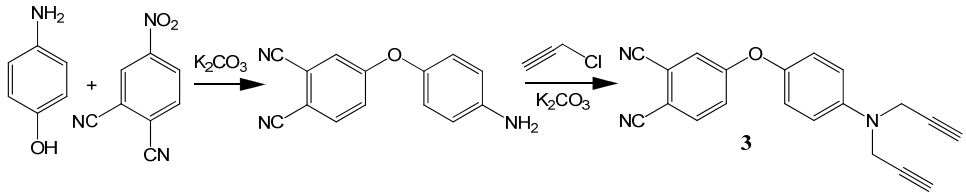


Схема 1. Синтез мономеров **1-3**.

Также были изучены механические свойства отвержденных матриц на основе новых мономеров. Например, для отвержденного мономера **1** модуль упругости составил 4,5 ГПа, а прочность на изгиб – 73 МПа. При этом отверждение в присутствии 10% 4,4’-[бенз-1,3-диилбисокси]дианилина привело к увеличению модуля упругости до 4,9 ГПа и небольшому снижению прочности на изгиб до 60 МПа. Углепластики, полученные основе мономера **1** и углеродной ткани методом вакуумной инфузии, сохраняют до 96% механических свойств при 300 °C и около 70% при 400 °C ($\tau_{12} \leq 64$ МПа при 25°C, $\sigma_{11}^{-} \leq 400$ МПа).

Литература:

[1] B. A. Bulgakov, A. V. Sulimov, A. V. Babkin et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *133*,44786

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАКРИЛАТА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЯХ

Березин М.П., Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В.

Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1
E-mail: berezin@icp.ac.ru

В настоящее время ди(мет)акрилаты поли(этиленгликоля) широко используются для создания сетчатой полимерной матрицы при получении твердых полимерных электролитов, в том числе и с использованием различных неорганических наполнителей (Al_2O_3, TiO_2, SiO_2). Наночастицы вводят в композицию, как для улучшения ионной проводимости, так и для повышения физико-механических свойств композитных полимерных электролитов. В этой связи несомненный интерес представляет изучение влияния компонентов электролита на кинетику радикальной полимеризации диакрилата.

Цель данной работы заключалась в исследовании кинетики радикальной полимеризации диакрилата полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ, M_n=575) в среде жидкого электролита (1M $LiBF_4$ в гамма-бутиролактоне (ГБЛ)) в зависимости от содержания наполнителя диоксида кремния, SiO_2 (марки AEROSIL 380, средняя величина частиц 7 нм) методом изотермической микрокалориметрии при 60°C. В качестве инициатора использовали пероксид бензоила (ПБ). Установлено, что процесс полимеризации нанокомпозиции протекает до предельной, при данной температуре, конверсии вне зависимости от состава композиции. При этом наблюдается экстремальная зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации SiO_2 с двумя максимумами при 2 и 6%. Причем такая экстремальная зависимость сохраняется на всем протяжении полимеризационного процесса. При этом начальная скорость полимеризации в первом максимуме возрастает в два раза, а во втором – почти в пять раз, затем снижаясь до величины вдвое большей исходной при [SiO_2]=0. Такого рода аномалии встречались и ранее при исследовании кинетики полимеризации различных олигоэфиракрилатов (ОЭА), полимер-олигомерных смесей и т.д. Как правило, такое поведение связывалось с вязкостью полимеризационной системы и действительно, наблюдается увеличение начальной скорости полимеризации для ряда ОЭА с ростом их макроскопической вязкости, наличием упорядоченных структур (ассоциатов) или анизотропией локальных порядков внутри агрегатов жидких олигоэфиракрилатов. В нашем случае также растет вязкость полимеризационной системы с увеличением концентрации SiO_2. Однако наличие двух максимумов нельзя описать только увеличением вязкости. Явно происходят и другие сложные структурные изменения в полимеризационной системе, возможно, связанные с наличием нескольких порогов перколяции, которые и приводят к данному результату.

Благодарность
Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0013).

СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ Н-БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА С НАНОГЕЛЕВЫМ ЯДРОМ

Березин М.П., Ваганов Е.В., Бакова Г.М., Перепелицина Е.О.,
Бубнова М.Л., Грачев В.П., Курочкин С.А.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1
E-mail: oligo@icp.ac.ru

Звездообразные полимеры по сравнению с линейными имеют более компактные размеры макромолекулярного клубка в растворе вследствие ограничения свободы перемещения фрагментов полимерной цепи относительно друг друга. Компактность макромолекулярного клубка звездообразных полимеров обеспечивает им более низкую вязкость их растворов и лучшую совместимость с другими полимерами, что находит применение в разных приложениях.

Существует несколько способов получения звездообразных полимеров. Методом радикальной полимеризации звездообразные полимеры получают благодаря использованию полифункциональных инициаторов. Однако такой подход имеет ограничения в связи с необходимостью использования специальных инициаторов, синтезируемых в ограниченных количествах и имеющих высокую стоимость.

В последнее время с развитием методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи (с обратимым ингибированием цепи, с обратимым переносом атомов, с обратимой передачей цепи и др.) развивается новый подход к получению звездообразных полимеров, у которых центром ветвления является наногелевое ядро. Такие полимеры получают двухстадийным методом либо, синтезируя на первой стадии линейные полимерные цепи, которые после добавки сшивающего мономера сшиваются растущими концами, образуя наноразмерное ядро сетчатого полимера (arm-first metod), либо, синтезируя на первой стадии на основе сшивающего мономера наногель, который на второй стадии полимеризации монофункционального мономера выступает в качестве мультиинициатора (core-first metod).

В настоящей работе апробированы оба подхода для получения звездообразных сополимеров н-бутилакрилата и стирола (полимерные лучи) и диметакрилата триэтиленгликоля/метилметакрилата (наногелевое ядро). Для реализации режима «живых» цепей использовали дибензилтритиокарбонат, как агент живой полимеризации. Приводятся данные по кинетике радикальной полимеризации в условиях обратимой передачи цепи, молекулярно-массовые характеристики наногелей и полимерных лучей в отдельности, звездообразных полимеров, спектры ^{1}H ЯМР и данные динамического рассеяния света растворами синтезированных полимеров.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0013) и Программы Президиума РАН № 1.

ЭФФЕКТ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА АКТИВНОСТЬ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ 3-МЕТИЛ-1-ЭТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД/$AlCl_3$/i-Pr_2O В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

Березянко И.А.[1,2], Шиман Д.И.[1], Василенко И.В.[1], Костюк С.В.[1]

[1] Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, г. Минск, ул. Ленинградская 14

[2] Белорусский Государственный Университет, Химический факультет, г. Минск, ул. Ленинградская, 14

E-mail:
yelle94@gmail.com

Полиизобутилен с высоким содержанием винилиденовых концевых групп и низкой среднечисловой молекулярной массой (M_n ~ 500–5000 г/моль) является основным промежуточным продуктом в получении беззольных присадок к моторному маслу и топливу. Полиизобутилены с такими характеристиками могут быть получены как методом контролируемой катионной полимеризации, так и методом «классической» катионной полимеризации в присутствии комплексов различных кислот Льюиса с простыми эфирами [1]. Также в патентной литературе было описано получение различных олигомеров из изобутилена с применением ионных жидкостей на основе хлорида алюминия, однако, структура синтезированных продуктов не изучалась.

Данная работа посвящена синтезу низкомолекулярного полиизобутилена с высоким содержанием винилиденовых концевых групп в присутствии ионной жидкости на основе 3-метил-1-этилимидазолий хлорида и $AlCl_3$ и диизопропилового эфира, а также изучению влияния воздействия ультразвука на активность катализатора в катионной полимеризации изобутилена и свойства синтезируемых полимеров.

Было установлено, что обработка реакционной смеси ультразвуком в течение 3 минут до введения изобутилена позволяет существенно увеличить конверсию мономера (с 34% до 62% за 30 минут). Поскольку реакция полимеризации изобутилена в присутствии ионной жидкости протекает на границе полярной (частица ионной жидкости) и неполярной фаз (органические молекулы), то воздействие ультразвука приводит к увеличению концентрации активных центров за счет повышения их площади удельной поверхности и активности катализатора в целом [2].Полиизобутилены, синтезированные в присутствии ИЖ, характеризуются высоким содержанием винилиденовых концевых групп (≥90%) и узким ММР (M_w/M_n ≤2,0), а воздействие ультразвука не оказывает влияния на свойства синтезируемых полимеров.

Благодарность

Авторы благодарят химический концерн BASF SE за финансовую поддержку данного исследования.

Ссылки

[1] Kostjuk, S.V. Recent progress in the Lewis acids co-initiated cationic polymerization of isobutylene and 1,3-dienes. *RSC Advances*, **2015**, *5*, 13125.

[2] Vasilenko I.V., Berezianko I.A., Shiman D.I., Kostjuk S.V. *Polym. Chem*, **2016**, *7*, 5615.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ БАКТЕРИАЛЬНОГО ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

Бессонова В.А.[1], Бояндин А.Н.[2]

[1] Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, пр. Свободный, 79
[2] Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, Академгородок, 50/50
E-mail: bessonova.vika.1995@gmail.com

Микробные полигидроксиалканоаты (ПГА), полиэфиры с высокой биологической совместимостью, являются ценным продуктом биотехнологии. Наиболее известным их представителем является поли-3-гидроксибутират (П3ГБ). Хотя обычно биосинтетические ПГА имеют высокую молекулярную массу (сотни тысяч Да), для некоторых применений (например, в фармакологии) необходимо получение олигомерных ПГА, обладающих химической функциональностью. Известна термическая деполимеризация П3ГБ в расплаве с образованием концевых остатков кротоновой кислоты; однако реакции ПГА в высокотемпературных растворах до настоящего времени практически не изучены.

Деструкцию П3ГБ в ДМФА осуществляли при температуре 150°С, близкой к температуре кипения растворителя (153°С), но значительно меньшей температуры быстрой деградации полимера (выше 250°С), в чистом растворителе, а также в присутствии слабой органической (янтарной) кислоты либо хорошо диссоциирующейся соли (NaBr). Аммонолиз П3ГБ проводили аминами (этилендиамином, 1,4-диаминобутаном, аминоэтанолом) в ДМФА при температуре 100°С, варьируя концентрациями реагентов и временем экспозиции. Полимер осаждали изопропиловым спиртом, собирая его на фильтре Шотта. Анализировали средневесовую (M_w) и среднечисловую молекулярную массу и полидисперсность, а также состав концевых функциональных групп.

Во всех случаях наблюдалось быстрое снижение молекулярной массы в течение первого часа на один-два порядка, в зависимости от условий реакции. Так, в случае с чистым ДМФА M_w снижалась за это время с 5×10^5 до $2\text{-}3\times10^4$ Да. В дальнейшем отмечалось постепенное снижение молекулярной массы до 3-5 тысяч Да и стабилизация этих значений на протяжении нескольких часов. Похожая динамика отмечалась в присутствии янтарной кислоты. Наличие NaBr в среде ускоряло расщепление П3ГБ. При добавлении диаминов отмечено количественное расщепление полимера реагентами; уже при молярном соотношении реагента к количеству мономерных звеньев 1:5 через несколько часов реакции осаждения полимера из раствора не наблюдалось. При меньшем количестве реагентов удалось добиться стабилизации молекулярной массы при 1-3 тысячах Да. При использовании этаноламина молекулярная масса стабилизировалась на уровне 4-15 тысяч Да.

Исследованные закономерности расщепления высокомолекулярного П3ГБ позволили получить олигомеры, отличающихся молекулярной массой и терминальными группами. Результаты свидетельствуют о пригодности предложенных методов получения функционализированных олигомеров для биомедицинских и иных задач.

АКТИВАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВИХРЕВОМ ПОЛЕ

Билалов Р.Р.[1], Лексин В.В., Момзяков А.А., Дебердеев Т.Р.

[1] КНИТУ, Казань, Карла Маркса 68
E-mail:billl90.90@mail.ru

Современная химическая промышленность сталкивается с большим количеством проблем в области энерго- и ресурсосбережения. Особенно резко вопрос встает в направлении активации химических процессов и ускорении химических реакций.

Одним из возможных решений данных проблем может стать активация химических веществ вихревым полем. Вихревые поля давно нашли применение в роли диспергаторов и смесителей в различных областях промышленности, однако в химической промышленности они использовались в исключительных случаях.

Вихревое поле создаётся вращающимся слоем ферромагнитных тел внутри аппарата вихревого слоя. Ферромагнитные тела приводит в движение электромагнитное поле, созданное катушками индукторов. Аппарат в виде проточной цилиндрической трубы позволяет без больших затрат внедрять предложенную технологию в любую технологическую схему. Кроме того, аппарат вихревого слоя позволяет производить активацию реакционной массы с большой производительностью.

Вращающиеся ферромагнитные тела в реакционной массе создают комплекс явлений, влияющих на компоненты реакции.

Воздействие электромагнитных полей, кавитации и интенсивного механического смешения позволяет ускорить химические процессы в несколько десятков раз. Например, получение пластификаторов ПВХ в промышленности обычно занимает несколько часов и затрачивается много энергии для создания требуемых условий проведения реакций. При использовании волновых технологий время уменьшается до нескольких десятков минут. Кроме этого экологические показатели процессов радикально улучшаются, общие энергетические затраты технологических процессов значительно уменьшаются.

Были проведены химические реакции получения пластификатора ПВХ ди(2-этилгексил)фталата с применением вихревых технологий. После подбора требуемых условий и активации компонентов реакции в течении 15 минут в вихревом слое, конверсия составила 87%. Полученный продукт соответствовал ГОСТ 8728-88.

Результаты исследований подтвердили высокую эффективность вихревого поля в качестве активатора химических веществ. При дальнейших исследованиях и индивидуальном подборе для каждого типа реакции условий, создаваемых в аппарате вихревого слоя, можно эффективно использовать предложенную технологию в химической промышленности.

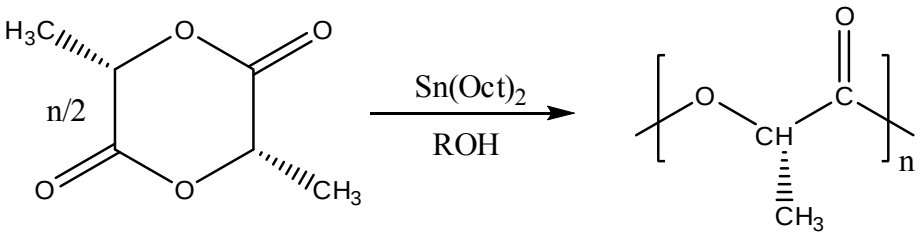
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТИДА

Ботвин В.В., Латыпов А.Д., Салей Д.С., Филимошкин А.Г.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
E-mail: botvinilo1991@gmail.com

В последние несколько десятилетий особую популярность получили материалы на основе полилактида (ПЛ), который нашёл широкое применение во многих сферах деятельности людей. Так, ПЛ применяется в качестве полимерной матрицы в костных имплантатах, винтов и штифтов для фиксации костной ткани, используется при создании шовного материала, оболочек лекарств пролонгированного действия, а также как сырьё для производства разлагаемой одноразовой посуды и пленки [1]. Такая востребованность ПЛ активно инициирует исследования, связанные с его синтезом, модификацией свойств, с созданием новых медицинских устройств, что делает работы в данной области крайне актуальными.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния различных гидроксилсодержащих сокатализаторов на синтез полилактида при полимеризации лактида с раскрытием цикла в присутствии октоата олова в качестве катализатора.
Полимеризацию с раскрытием цикла *l*-лактида проводили по следующей схеме:



Синтез проводили при температуре 170 °С в течение 6 часов. В качестве сокатализаторов использовали лауриловый спирт, воду, пропиленгликоль, гидрохинон. Молекулярную массу и полидисперсность полученных образцов определяли методом гель-проникающей хроматографии, структуру синтезированного ПЛ подтверждали методами ИК- и ЯМР ^{1}Н-спектроскопии, степень конверсии лактида оценивали методом газовой хроматографии.

На основании результатов ГПХ показано, что наибольшее значение среднемассовой молекулярной массы при минимальном значении полидисперсности получено для системы $Sn(Oct)_2$/лауриловый спирт. Среднемассовые молекулярные массы образцов ПЛ для других систем катализатор/сокатализатор сопоставимы по величинам с системой $Sn(Oct)_2$/ лауриловый спирт, однако они имеют величину полидисперсности больше 3.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при объяснении механизма полимеризации лактида в присутствии октоата олова, который в настоящее время до конца не выяснен.

Ссылки

[1] K. Nampoothiri, N. Nair, R. John. *Bioresource Technology,* **2010**, *101,* 8493.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИИМИДА, ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК[1]

Н. Ю. Будылин[1], А. Е. Чалых[1], В. Ю. Степаненко[1], Матвеев В.В.[1], А. А. Щербина[1], И. В. Иванов[2], Т. К. Мелешко[2], А. В. Якиманский[2]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр. 31, 4
[2] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31

С целью использования молекулярных щеток на основе полиимида (ПИ) и полиметилметакрила (ПММА) в качестве компатибилизатора смесей термопластов исследована фазовая структуру смесей ПММА и ПИ, ПММА и ПИ-прив-ПММА, ПММА с ПИ и блок-сополимера ПИ и ПММА. Структурно-морфологические характеристики смесей получены методом просвечивающей электронной микроскопии на пленках, сформированных на стеклянных подложках из общего растворителя (хлороформа). Для всех композиций определены кривые распределения дисперсных фаз по размерам.

Показано, что дисперсные характеристики смесях ПИ и ПММА не меняются с введением в состав смеси молекулярной щетки, которая образует самостоятельные наноразмерную фазу, что зарегистрировано по результатам количественных морфологических исследований, построения гистограмм распределения частиц по размерам и по оценкам размеров межфазных границ в системе ПИ-ПММА.

Проведены экспериментальные исследования в области определения энергетических характеристик поверхности привитых и блоксополимеров. Показано, что все молекулярные щетки, независимо от их термической предыстории, обладают поверхностной энергией аналогичной ПММА.

Установлено, что основная полиимидная цепь молекулярной щетки экранирована боковыми цепями полиметилметакрилата, при этом конформация «ядро-оболочка» сохраняется при переходе от растворов к пленкам «сухих» сополимеров. Данная конформация термодинамически устойчива, что объясняет отсутствие компатибилизирующего эффекта.

[1]Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 14-03-00390) и Российского Научного Фонда (проект № 14-13-00200).

КИНЕТИКА КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕСТРОЕК В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА

Дудочкина Д.П.[1], Щербина А.А.[1], Будылин Н.Ю. [1]

[1] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
E-mail:ddudochkina@mail.ru

Модификация поверхности полимерных материалов в плазме газовых разрядов с целью придания им требуемых функциональных свойств широко используется в настоящее время в разных областях полимерного материаловедения. Однако, состояние, которое возникает на поверхности в отсутствии продуктов разряда, неустойчиво.

Целью настоящей работы является изучение кинетики формирования и старения поверхностного слоя полипропилена методом краевых углов смачивания.

Поверхность пленок обрабатывали в плазме высокочастотного (ВЧ) воздушного разряда. Поверхностную энергию образцов определяли методом краевых углов смачивания набором тестовых жидкостей на автоматической установке FM40 EasyDrop, Kruss GmbH. Величину поверхностной энергии ее составляющих рассчитывали в рамках подхода Оуэнса-Вендта. Измерения выполнялись при 25°C.

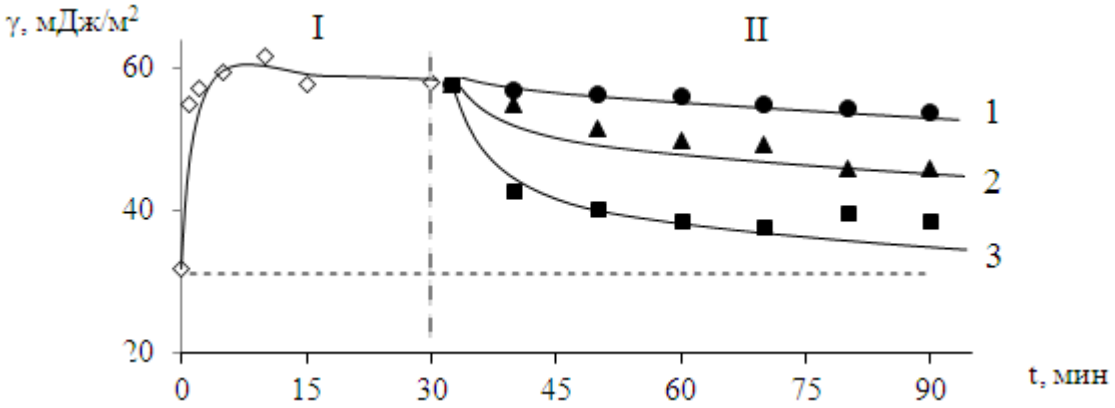


Рисунок 1. Изменение поверхностной энергии ПП на стадии взаимодействия с плазмой (I) и на стадии релаксации – в отсутствии плазмы (II) при температурах отжига: 1 — 22°C; 2 — 40°C; 3 — 60°C.

Показано, что в результате хранения образцов наблюдается самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии обработанных в плазме образцов. Общее снижение поверхностной энергии в процессе хранения происходит симбатно падению полярной составляющей, тогда как дисперсионная составляющая практически не изменяется, что, вероятно, связано с рекомбинацией образовавшихя функциональных групп и конформационных перестроек макромолекул в поверхностных слоях. Определены времена релаксации и энергии активации этих процессов.

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА И СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Ti (+3, +4) – СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ В ПОЛУЧЕНИИ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Тускаев В.А.[1], Гагиева С.Ч.[1], Курмаев Д.А.[1], Колосов Н.А.[1], Михайлик Е.С.[2], Голубев Е.К.[2], Васильев В.Г.[3], Никифорова Г.Г.[3], Бузин М.И.[3], Булычев Б.М.[1]

[1] МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992, г. Москва, Ленинские горы, 1
[2] ИСПМ имени Н.С. Ениколопова РАН, 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70
[3] ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail:buzin@ineos.ac.ru

Каталитические системы Циглера-Натта (ЦН), содержащие тетрагидрофуран (ТГФ), известны достаточно хорошо. Например, титан- и ванадийсодержащие катализаторы ЦН, в состав которых входит тетрагидрофурановый комплекс $MgCl_2$, ведут процесс полимеризации этилена [1,2], его сополимеризацию с α-олефинами [3,4] с образованием сверхвысокомолекулярных продуктов, и находят применение в промышленности. Однако влияние ТГФ, так же как и степени окисления переходного металла в каталитической системе на ее активность и свойства реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), остается предметом дискуссии.

Нами изучен ряд закономерностей полимеризации этилена на каталитической системе {TiHal+R_2Mg+THF+Et_3Al+Et_2AlCl}, где TiHal = $TiCl_3$ или $TiCl_4$. Найдено, что если TiHal = $TiCl_4$, то в такой каталитической системе происходит восстановление Ti(+4) до Ti(+3). При этом монолитизированные пленочные нити из порошков СВМПЭ, полученных на системе с участием Ti(+3), заметно превосходят по физико-механическим свойствам аналоги, полученные в аналогичных условиях с участием Ti(+4). Показано, что при неизменном количественном и качественном составе сокатализаторов (металлорганических соединений непереходных металлов), каталитическая активность таких систем в реакции полимеризации этилена определяется активным центром с атомом металла 4 группы в степени окисления +3 при содержании оптимального количества молекул тетрагидрофурана, достаточного для образования комплексов титана стехиометрического состава. Также обнаружено, что наблюдается увеличение активности систем с участием Ti(+3) в присутствии Et_3Al, что свидетельствует о том, что Et_3Al необходим как для восстановления Ti(+4) до Ti(+3), так и для эффективного алкилирования переходного металла.

[1] Czaja K., Biaiek M., *Macromol Rapid Commun*, **1996**, *17*, 253.
[2] Czaja K., Biaiek M., Ochedzan W. *Polimery*, **1997**, *42*, 714.
[3] Biaiek M., Czaja K., *Polimery*, **2000**,*45*,293.
[4] Biaiek M., Czaja K., *Polymer*, **2000**, *41*, 7899.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 16-13-10502

СЕГМЕНТИРОВАННЫЕ СИЛОКСАН(БУТИЛЕНОКСИД)УРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

М.И. Бузин, Е.Г.Кононова, Л.И. Макарова, В.Г. Васильев, Л.В. Филимонова, Е.С. Афанасьев, И.О. Волков, Г.Г. Никифорова, В.С. Папков

ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail:buzin@ineos.ac.ru

Силоксан(бутиленоксид)уретановые блок-сополимеры (ПСБОУ), получаемые реакцией диизоцианатов с олигоалкилен- и олигосилоксандиолами, представляют интерес благодаря сочетанию позитивных свойств, характерных для двух классов полимеров: полиуретанов и полисилоксанов. Такие блок-сополимеры состоят из жестких – диизоцианатных и гибких – олигодиольных сегментов. Силоксан(бутиленоксид)уретановые блок-сополимеры были синтезированы двумя способами: в растворе и в массе с использованием ароматических диаминов в качестве сшивающих агентов. Проведено комплексное исследование механических свойств ПСБОУ, вязкоупругого поведения в широком интервале температур, а также их термических и теплофизических характеристик. Методом ИК-спектроскопии исследовано строение пленок ПСБОУ в зависимости от условий синтеза.

Обнаружено, что все ПСБОУ обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками: разрывное напряжение достигает 58 МПа, а относительное удлинение при разрыве отдельных образцов близко к 1000%. Следует отметить, что для образцов одного и того же состава с ростом ММ силоксанового блока возрастает деформация при разрыве, в то же время прочность пленок уменьшается с увеличением ММ и массового содержания силоксанового блока, понижающего межмолекулярное взаимодействие. Показано, что с увеличением ММ и массового содержания силоксанового блока наблюдается также уменьшение модуля упругости G', обусловленное снижением концентрации водородных связей, обеспечивающих физические узлы, что подтверждается данными ИК- спектроскопии. Так для сополимеров разного состава на основе силоксанового блока одной ММ, с ростом его массового содержания уменьшается интенсивность полос, относящихся к колебаниям C=O групп (1693 $см^{-1}$), участвующих в образовании более сильных водородных связей. Установлена зависимость температуры стеклования ПСБОУ от ММ олигосилоксандиолов и соотношения компонентов.

Отметим, что, если для образцов, полученных по разработанной нами методике одностадийного синтеза в растворе, температура начала разложения не зависит от содержания в них силоксановых блоков, то для образцов, полученных в массе, наблюдается некоторое увеличение термической стойкости ПСБОУ при введении силоксанового блока, как это наблюдали в [1].

[1] Y. Ma, Q. Tang, L. Wang C.Yao // J. Chil. Chem. Soc. 2014.V. 59. № 4. P. 2652.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-04366.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОР-ЗАМЕЩЕННОГО *П*-КСИЛИЛЕНА МЕТОДОМ ВЫСОКОВАКУУМНОЙ *in situ* ДСК

Бузин А.И.[1], Стрельцов Д.Р.[1], Дмитряков П.В.[2], Чвалун С.Н.[2,1]

[1] *ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная 70*
[2] *НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. ак. Курчатова 1*
E-mail: al37919@gmail.com

Разработана конструкция ячейки ДСК, встроенного в вакуумную установку для газофазной полимеризации на поверхности, а также электроника и програмное обеспечение для управления калориметром. Проведена температурная калибровка и калибровка теплового потока данного калориметра в широком температурном интервале. Определены постоянные времени калориметра и отработана методика деконволюции ДСК кривых. Методом *in situ* ДСК исследована полимеризация хлор-замещенного *п*-ксилилена. Конденсат мономера на подложке формировали по методике, аналогичной применяемой для получения незамещенного поли-*п*-ксилилена [1]. На рис.1 приведены ДСК сканы полимеризации хлор-замещенного *п*-ксилилена (хлор-ПК) и, для сравнения, *п*-ксилилена (ПК). Скорость нагрева конденсата в обоих случаях составляла 1.1 град/мин. Из рисунка видно, что полимеризация хлор-замещенного *п*-ксилилена начинается при существенно более низкой температуре по сравнения с полимеризацией незамещенного *п*-ксилилена (температурный диапазон полимеризации составляет от -140 °C до -90 °C для хлор-ПК и от -110 °C до -95 °C для незамещенного ПК при скорости нагрева 1.1 град/мин). Кроме того, в случае полимеризации хлор-ПК пик ДСК имеет сложную форму (на левой стороне пика наблюдается четко выраженное плечо), что вероятно указывает на сложный механизм полимеризации хлор-ПК.

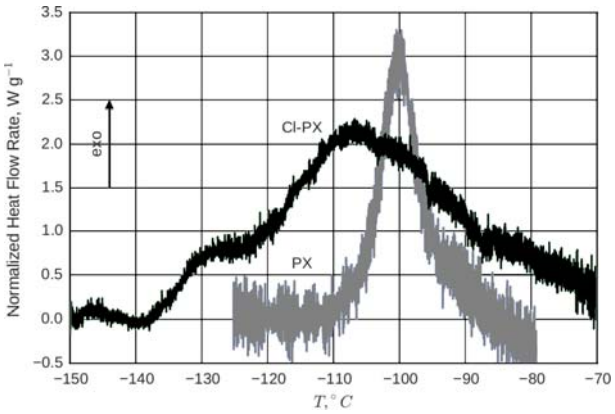


Рисунок 1. ДСК сканы полимеризации конденсата п-ксилилена и хлор-замещенного п-ксилилена без вычитания базовой линии и сглаживания. Скорость нагрева 1.1 °C/мин.

Благодарность
Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ №15-03-08502, а также гранта Президента РФ МК-5990.2016.3.

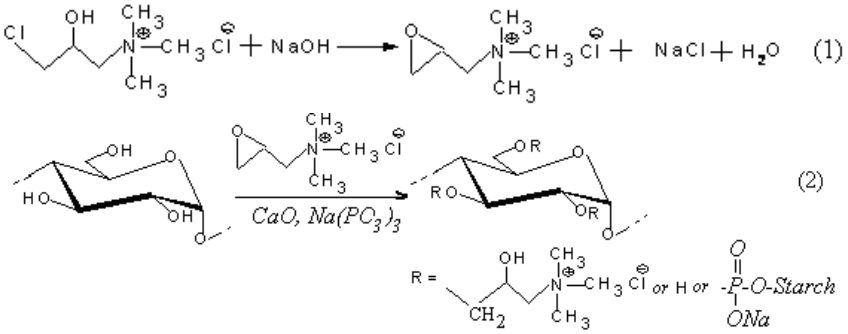
Ссылки
[1] Streltsov D.R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Kamasa P., Ivanov D.A., Chvalun S.N. *Thermochimica Acta,* **2016**, V.643, P.65.

СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНОГО ФЛОКУЛЯНТА НА ОСНОВЕ СШИТОГО КАТИОННОГО КРАХМАЛА

Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л.

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ), 220030, г. Минск, ул. Ленинградская,14 E-mail: butryms@bsu.by

Один из наиболее востребованных производных крахмала - катионный крахмал синтезируется в настоящее время в основном в водной суспензии, что требует больших затрат на технологическое оснащение производственной линии и большого расхода воды как для проведения реакции, так и для последующей отмывки готового продукта. «Полусухой» метод катионизации имеет много преимуществ: более высокую эффективность реакции катионизации и возможность получения катионных крахмалов с высокой степенью замещения ($СЗ_{кат.}$); минимальные потери крахмала и устранение проблем со сточными водами в результате отсутствия стадии промывки; меньшие затраты на оснащение технологической линии и минимальное время нахождения реакционной смеси в реакторе; отсутствие необходимости использования антиклейстеризаторов и экономия энергии, так как реакция может быть проведена при комнатной температуре. Схема «полусухой» катионизации и одновременной поперечной сшивки крахмала разработанным способом может быть представлена следующим образом:



В работе была изучена «полусухая» катионизация картофельного крахмала с использованием 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорида (*Quat 188*), сшивающего агента (триметафосфата натрия) и катализаторов. Установлено, что степень сшивки, содержание катионных групп в конечном продукте и эффективность реакции зависят от количества воды в смеси, времени реакции и мольного соотношения крахмал : катализатор: сшивающий агент: Quat 188. Синтезированные высокозамещенные сшитые катионные крахмалы ($СЗ_{кат.}$ > 0,14) сохраняют гранулярную структуру и степень кристалличности, и в отличие от низкозамещенных, диспергируются в холодной воде с образованием вязкого коллоидного раствора, что значительно расширяет области его применения. На модельных системах 0,1 % каолиновых дисперсий показана возможность использования сшитых катионных крахмалов в качестве флокулянтов, не уступающих по своей эффективности широко применяемым в настоящее время синтетическим флокулянтам на основе полиакриламида и его производных.

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ И ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

Вайтусёнок А.А.[1,2], Василенко И.В.[2], Костюк С.В.[2], Остраускайте Ё.[3], Гражулявичус Ё.В.[3]

[1]Химический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
[3]Кафедра химии и технологии полимеров, Каунасский технологический университет, Каунас, Литва
E-mail:
03alex02@mail.ru

Полимеры на основе карбазола являются перспективными материалами для производства полимерных светодиодов. Катионная [1] и фотоинициируемая катионная [2] полимеризация 9-(тииран-2-илметил)карбазола (ТМК) позволяет получать олигомеры (M_n<3000 г/моль) с высокой полидисперсностью (M_w/M_n=4-8). Известно, что тиолят-ионы инициируют анионную полимеризацию с раскрытием цикла метилтиирана [3]. Так, двухкомпонентные инициирующие системы тиол/бициклический амидин инициируют контролируемую полимеризацию метилтиирана, позволяя получать линейные и звездообразные полимеры с высокой M_n (до 60000 г/моль) и низкой полидисперсностью (M_w/M_n=1,04-1,45) [4].

В данной работе была изучена анионная полимеризация с раскрытием цикла ТМК в присутствии гексантиола (ГТ) и пентаэритритол-тетракис(3-меркаптопропионата) (ПЭТМП) в качестве инициаторов (I) и 1,5,7-триазобицикло[4,4,0]децена-5 (ТБД) в качестве соинициатора в ТГФ при соотношении [ТМК]/[I] = 20 (40) и при соотношении [ТБД]/[ПЭТМП] = 1 (4) при 20 ºС. Полимеризация ТМК в присутствии инициирующих систем ГТ/ТБД и ПЭТМП/ТБД протекает в режиме «живых цепей»: 1) зависимости первого порядка по мономеру линейны; 2) молекулярные массы синтезированных полимеров увеличивается с конверсией мономера и хорошо коррелируют с теоретическими значениями, рассчитанными из предпосылки, что молекула инициатора генерирует одну и четыре полимерных цепи для ГТ и ПЭТМП, соответственно. В присутствии указанных систем получены полимеры с количественным выходом (за 2 и 12 мин для ПЭТМП и ГТ, соответственно) с молекулярной массой до 5000 г/моль и низкой полидисперсностью (M_w/M_n<1,2).

Благодарность
Авторы благодарят ГКНТ (код проекта Х15ЛИТ-010) за финансовую поддержку.

Ссылки

[1] Stanislovaityte E., Simokaitiene J., Raisys S., Al-Attar H., Grazulevicius J.V., Monkman A.P., Jankus V. *J. Mater. Chem.*, **2013**, *1*, 8209.
[2] Andruleviciute V., Lazauskaite R., Grazulevicius J.V., Stanisauskaite A. *J. Photochem. Photbiol., A*, **2002**, *147*, 63.
[3] Guerin P., Boileau S., Subira F., Sigwalt P. *Eur. Polym. J.*, **1980**, *16*, 121.
[4] Nicol E., Bonnans-Plaisance C., Dony P., Levesque G. *Macromolecules*, **2001**, *202*, 2843.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНИДА ЦИНКА ФОТОДИТАЗИНОМ И ПОЛИМЕРНЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

Валуева С.В., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э., Мелешко Т.К., Иванов И.В., Некрасова Т.Н., Кутин А.А., Якиманский А.В.

ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН,
г. Санкт-Петербург, 199004, В. О. Большой пр., 31
svalu67@mail.ru

В перспективе создания новых высокоэффективных противоопухолевых препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ) синтезированы и изучены наносистемы (НС) на основе наночастиц селенида цинка (ZnSe) − одного из важных широкозонных полупроводников группы A^{II}-B^{VI} (диапазон пропускания 0.5-22 мкм), модифицированного фотосенсибилизатором − фотодитазином (ФД) и полимерными стабилизаторами (ПС) различной топологии − регулярно привитым сополиимидом (соПИ) с узко дисперсными боковыми цепями (соПИ-МАК) или линейным полимером − полиметакриловой кислотой (ПМАК). Синтез ZnSe проводился гидротермальным методом [1-3] в присутствии ПС, затем вводился ФД. Изучена морфология, термодинамические, спектральные и люминесцентные характеристики новых ZnSe-содержащих НС на основе ФД и ПС различной топологии. Анализ спектров люминесценции и величины ξ-потенциала для тройных НС ZnSe/соПИ-МАК/ФД и ZnSe/ПМАК/ФД указывает на различный тип взаимодействий между компонентами системы в зависимости от топологии ПС. Обнаружено, что при модификации наночастиц ZnSe регулярно привитым соПИ с узко дисперсными боковыми цепями или ПМАК происходит формирование наноструктур разной морфологии. Установлено, что различие в морфологии и характере самоорганизации для этих тройных НС обусловливает специфику их спектральных характеристик. Показано, что НС на основе наночастиц ZnSe дают улучшенные (по сравнению со свободным ФД) спектральные характеристики: увеличение амплитуды пика при $\lambda>600$ нм и его смещение в более длинноволновую область (в случае НС ZnSe/ПМАК/ФД), что можно использовать для усиления эффекта в ФДТ. Таким образом, синтезированные НС, содержащих модифицированные наночастицы ZnSe, перспективны для создания на их основе новых фоточувствительных материалов для ФДТ злокачественных новообразований.

[1] Sukhanova T.E., Gelfond M.L., Bershtein V.A., Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Volkov A.Ya., Kutin A.A., Matveeva G.N. *Chapter 9 in «Photodynamic Therapy: Fundamentals, Applications and Health Outcomes»*. Ed. A.G. Hugo. Nova Science Publishers, Inc., New York. USA, **2015**, p. 207.

[2] Суханова Т.Е., Валуева С.В., Вылегжанина М.Э. и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **2014**, *8*, *№ 5*, с. 81.

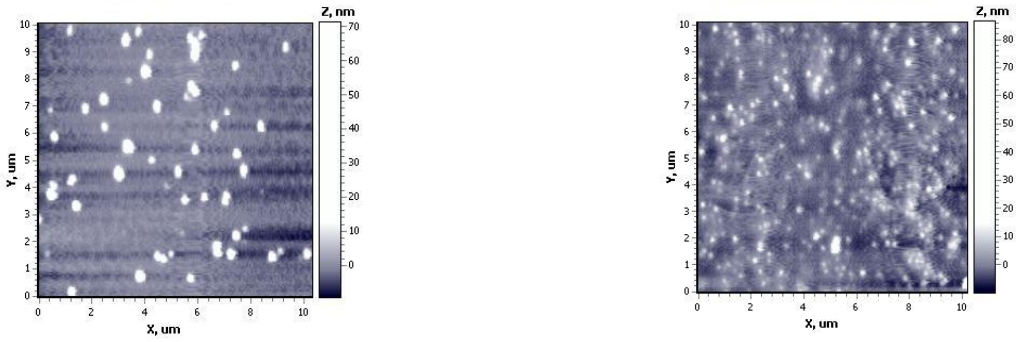
[3] Валуева, С.В., Мелешко Т.К., Якиманский А.В., Суханова Т.Е. Исследование комплексообразования фотодитазина с наночастицами селенида цинка и полимерными стабилизаторами различной топологии// *IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего»*, Иваново, **2016**, С. 190.

МОДИФИКАЦИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА

Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е.

ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН,
г. Санкт-Петербург, 199004, В. О. Большой пр., 31
svalu67@mail.ru

Известно, что нуль-валентный селен (Se^0) обладает комплексом уникальных биомедицинских свойств, одним из которых является высокая противоопухолевая активность. В связи с этим целесообразна модификация наночастицами Se^0 биосовместимых полимерных материалов, используемых для получения лекарственных препаратов и БАД. В настоящей работе наночастицами Se^0 модифицировали три разных типа биосовместимых полимерных матриц – сополимер акриловой кислоты и N,N-диметиламиноэтилметакрилата (П(АК-ДМАЭМ)), бычий сывороточный альбумин (БСА) и полиэлектролитный комплекс (ПЭК) додецилсульфата натрия (ДСН) с катионным сополимером N-винилпирролидона (ВП) и N,N,N,N-триэтилметакрилоилоксиэтиламмоний йодида (К) при γ = ДСН/К = 0.5, где γ – мольное соотношение заряженных субъединиц. Целью работы являлось определение кинетических, молекулярно-конформационных и морфологических характеристик селенсодержащих наносистем (НС) на основе П(АК-ДМАЭМ), БСА и ПЭК методами статического/динамического светорассеяния, УФ-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) при массовом соотношении Se^0:полимер ν = 0.1. Определены константы скорости формирования селенсодержащих НС, размерные характеристики соответствующих наноструктур, их форма, молекулярная масса и плотность. Установлено, что в водном растворе образуются изолированные плотные сферические селенсодержащие наноструктуры со средним размером ($R_{АСМ}^*$) не превышающим 120 нм (**рис. 1**). Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации полимерных материалов с выраженной физиологической активностью биогенными элементами в нуль-валентной форме.



а б

Рис. 1. АСМ-изображения селенсодержащих НС (ν = 0.1):
(а) П(АК-ДМАЭМ)/Se^0; (б) БСА/Se^0.

СИНТЕЗ ЧАСТИЧНО БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ТРОЙНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ ПОЛИИМИДНЫМ БЛОКОМ

Василенко И.В.[1], Никишев П.А.[1], Костюк С.В.[1], Гапоник Л.В.[1], Кашина А.В.[2], Мелешко Т.К.[2], Якиманский А.В.[2]

[1] *Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, г. Минск, ул. Ленинградская 14*

[2] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31*

E-mail: vasilenkoi@bsu.by

Ароматические полиимиды (ПИ) благодаря своей уникальной разделительной способности в сочетании с высокой прочностью, химической стойкостью и термической стабильностью применяются для изготовления полимерных мембран, используемых для процессов газоразделения, первапорации и фильтрации [1]. Однако плохая растворимость ПИ в традиционных органических растворителях затрудняет процесс изготовления мембран. Для модификации свойств ПИ и расширения областей применения полимерных материалов на их основе в данной работе были синтезированы частично биодеградируемые триблок-сополимеры состава ABA с центральным полиимидным блоком (Рис. 1) в две стадии: 1) синтез бифункциональных макроинициаторов на основе полиимидов с концевыми группами фенольного типа (ПИ-1: M_n = 5900 г·моль$^{-1}$, M_w/M_n = 2,0) и первичными гидроксильными группами (ПИ-2: M_n = 6900 г·моль$^{-1}$, M_w/M_n = 1,6) методом поликонденсации; 2) анионная полимеризация с раскрытием цикла ε-капролактона в массе при 130 °C в присутствии полиимидного макроинициатора и $Sn(Oct)_2$ в качестве соинициатора.

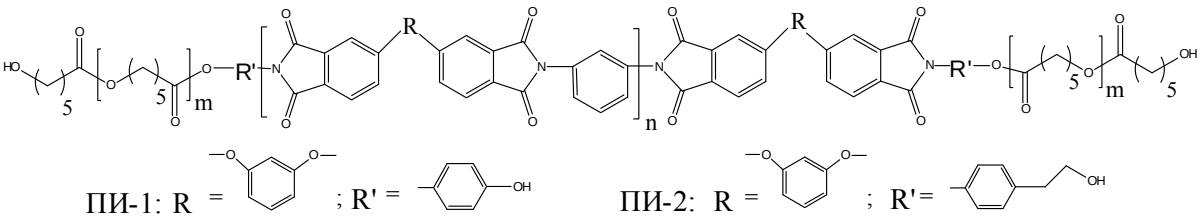


Рисунок 1. Структуры синтезированных триблок-сополимеров.

Синтезированные блок-сополимеры характеризуются высокой молекулярной массой (M_n до 50000 г/моль) и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 2,0$). Образование блок-сополимеров подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ГПХ.

Благодарность

Авторы благодарят БРФФИ (код проекта Х16Р-047) и РФФИ (код проекта 16-53-00061_Бел_а) за финансовую поддержку данного исследования.

Ссылки

[1] Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. *Polyimide Membranes*. *Tokyo: Gordon and Breach Publishers*. **1996**. 314 p.

СПЕЦИФИЧНЫЙ КОМПАТИБИЛИЗАТОР И СОАГЕНТ ПЕРОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СМЕСИ ПП/БНК

Ю. М. Казаков[1], А. М. Волков[1], И. Г. Рыжикова[1], С.И. Вольфсон[2]

1ООО «НИОСТ», 634067, Кузовлевский тракт 2, строение 270, г. Томск, Россия
2Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, К. Маркса 68, г.Казань, Россия
E-mail:VolkovAM@niost.sibur.ru

Для улучшения совместимости и всех свойств гетерофазных смесей разнополярных полимеров полипропилен/бутадиеннитрильный каучук (ПП/БНК) большое значение придаётся полимерным компатибилизаторам, синтезируемым предварительно и/или *in situ* в процессе реакционного компаундирования.

Целью настоящей работы является поиск составов полимерных компатибилизаторов (КМП) и соагентов пероксидной системы модификации, способных эффективно влиять на улучшение ударо- и деформационно-прочностных характеристик композиций ПП/БНК конструкционного назначения.

В качестве соагентов использовали малеиновый ангидрид (МА), полуэфир малеиновой кислоты и моноэтиленгликоля (МЭГ), а также комплекс МЭГ с ароматическим аминным антиоксидантом Диафен ФП (ДФП) [1].

На рис. 1 приведены значения ударной вязкости композиций общего состава ПП+ 23% БНК + 5% Трифенилфосфата + Соагент + 10% КМП в зависимости от состава КМП и природы соагентов.



Рисунок 1. Ударная вязкость при 23 °С композиций ПП/БНК различного состава.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что компатибилизаторы, синтезированные на базе смесей ПП с каучуками СКЭПТ и БНК, обладают большей специфичностью и эффективностью в процессах реакционного компаундирования смеси ПП/БНК в присутствии пероксидных систем, содержащих в качестве соагента МЭГ+ДФП, играющего определяющую роль в улучшении совместимости и свойств смесей ПП/БНК.

Ссылки

[1] Полипропиленовая композиция с высокой прочностью расплава и способ её получения: пат. 2600168 РФ. № 2014153836/04; заявл. 30.12.2014; опубл.20.10.2016. Бюл. № 29. 13 с.

ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ

Вортман М.Я., Лемешко В.Н.

1Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
02160, Киев, Харьковское шоссе 48, Украина
vmar1962@i.ua

Полиэтиленоксидные гидрогели нашли широкое применение в различных областях науки и техники благодаря нетоксичности, высокой степени набухания, а также способностью к биоразложению. Известны два способа получения таких гидрогелей - первый основан на реакции уретанообразования в присутствии сшивающего агента, второй- сополимеризацией диакриловых производных олигооксиэтиленгликолей. Особое значение уделяется конструированию pH-чувствительных гидрогелей, которое осуществляется введением регулируемого количества ионных групп сополимеризацией акриловых производных олигооксиэтиленгликолей с акриловыми мономерами, содержащими такие группы или введением ионсодержащих добавок в процессе реакции уретанообразования. Особый интерес представляет получение полиэтиленоксидных гидрогелей с использованием производных такого высокоосновного соединения как гуанидин, который обладает и антимикробной активностью.

Целью данной работы был синтез гуанидинсодержащего полиэтиленоксидного гидрогеля, который обеспечивает высокую степень набухания, pH-чувствительность в сочетании с антимикробными свойтвами. Для осуществления поставленной задачи синезирован гуанидинсодержащий олигомер разветвленного строения с концевыми гуанидиновыми фрагментами по реакции между трехфункциональным алифатическим олигоэпоксидом – эпоксидированным олигооксипропиленоксидом (ММ 803) и гуанидином при молярном соотношении компонентов 1:3. Строение полученного олигомера охарактеризовано методом ИК- и ЯМР- спектроскопии, методом ГПХ определена молекулярная масса олигомера - 1250 г/моль (расчетная 1000 г/моль). Синтезированный олигомер обладает антимикробной активностью по отношению к грамм-положительным и грамм –отрицательным бактериям. Синтез полиэтиленоксидного гидрогеля проводили в две стадии. Первая- получение гуанидинсодержащего олигомера, вторая- получение гидрогеля реакцией олигооксиэтиленгликолей ММ 4000 и 6000 с толуилендиизоцианатом и разветвленным гуанидинсодержащим олигомером при комнатной температуре. Последний выполняет одновременно роль сшивающего, ионсодержашего и антимикробного агента. Показано, что полученный гидрогель обладает pH чувствительностью в пределах pH 4-6 и может быть использован для создания многофункциональных систем носитель - лекарственный препарат пролонгированного действия.

СИНТЕЗ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ МОДИФИКАЦИЕЙ СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА АММИАКОМ

Н. М. Рустамова, Д. А. Гафурова, М. Г. Мухамедиев

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Университетская 4, Химический факультет E mail: d_gafurova@mail.ru

С целью синтеза новых видов анионитов для извлечения и концентрирования цветных, редких, тяжелых и благородных металлов была проведена химическая модификация поливинилхлорида (ПВХ) аммиаком, в результате чего был получен анионообменный гранулированный сорбент с условным названием П-МДА-1. Для выявления благоприятных условий получения анионита изучено влияние температуры, продолжительности времени и растворителя на процесс модификации ПВХ аммиаком. Синтез анионита П-МДА-1 проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида с 5, 10, 15, 20, 25, 30% водным раствором аммиака. Для проверки существования ионогенных групп в продукте модификации определяли статическую обменную емкость (СОЕ) синтезированных ионитов по HCl. При повышении концентрации модифицирующего агента значение СОЕ полученных анионитов увеличивается. В случае проведения реакции при концентрации выше, чем 25% наблюдается запределывание реакции модификации и при этом СОЕ анионитов остается практически неизменным. Запределывание значения СОЕ при концентрации выше, чем 25% по-видимому объясняется уменьшением степени сшивки и частичного растворения полимера. С увеличением температуры реакции увеличивается статическая обменная ёмкость синтезированных ионитов. Уменьшение модификации полимера при температуре выше, чем 160^0С по-видимому, объясняется процессом деструкции ПВХ выше 160^0С. Это предположение подтверждается уменьшением СОЕ получаемых продуктов при повышении температуры реакции более 165^0С. При увеличением продолжительности времени реакции модификация ПВХ аммиаком СОЕ полученного анионита увеличивается и после достижения времени 6 часов дальнейшее ее увеличение в незначительной степени влияет на значение СОЕ анионита П-МДА-1.

Так же было исследовано влияние природы растворителя на реакцию модификации поливинилхлорида аммиаком и соответственно на значение статической обменной ёмкости полученных анионитов. В качестве исследуемых растворителей были выбраны: вода, этиленгликоль и глицерин. Самое большое значение СОЕ было установлено при использовании в качестве растворителя-глицерина (5,4мг-экв/г).

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение гидрофобности растворителя положительно влияет на реакцию модификации ПВХ аммиаком, что, по-видимому, можно объяснить увеличением доступности функциональных групп макроцепи из-за разрыхления их введением между ними молекул глицерина.

Для идентификации полученного анионообменного вещества были проведены ИК-спектроскопические исследования и потенциометрического титрования функциональных групп продукта модификации поливинилхлорида аммиаком. Установлено, что полученный анионит содержит в своём составе аминогруппы различной основности позволяющие сорбировать из растворов даже бихромат ионы.

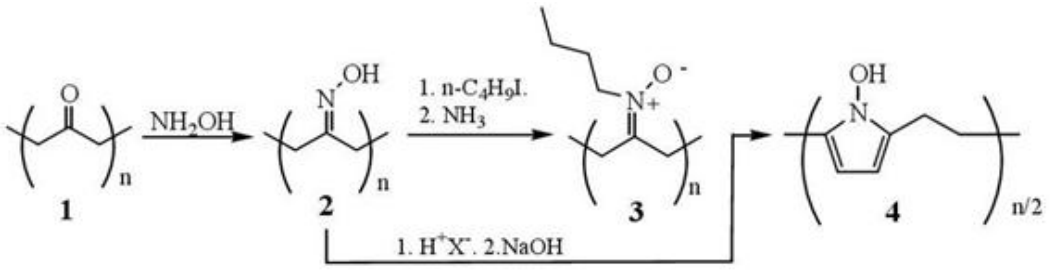
ОКСИМИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Голодков О.Н.[1], Белов Г.П.[2]

[1,2]Институт проблем химической физики РАН, 142432 г.Черноголовка, проспект академика Н. Н. Семенова д. 1.
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Линейные чередующиеся алифатические поликетоны (ПК) (1) - полимеры получаемые сополимеризацией монооксида углерода с алифатическим мономером или со смесью мономеров. Эти полимеры привлекают внимание доступностью и низкой стоимостью исходных мономеров, высокими механическими свойствами по сравнению с изделиями из полиолефинов, термостойкостью, водостойкостью, маслобензостойкостью [1,2]. Наличие в макромолекулах ПК кетогрупп, их строго регулярное расположение, открывает большие возможности для химической модификации этих полимеров и получению нового типа различных продуктов. Эта область имеет большой потенциал для их исследований.

В ИПХФ РАН найдены эффективные методики оксимирования ПК [3] и изучены структура и термодинамические свойства полученных продуктов – линейных чередующихся алифатических полиоксимов (ПОК) (2). Также были изучены химические свойства этих полимеров и обнаружено, что из ПОК в присутствии кислот образуются поли-N-гидроксипирролы (4). В результате реакции ПОК с алифатическими иодидами были получены полинитроны (3). Структура продуктов химической модификации ПОК были изучены с помощью ЯМР и ИК- спектроскопии.



Ссылки

[1] Drent E., Budzelaar P.H.P. *Chem. Rev*. **1996.** *V.96.* P.663.
[2] Белов Г.П., Новикова Е.В. *Успехи химии.* **2004**.*Т.*73. С.292.
[3] Голодков О. Н., Белов Г.П. *Известия АН., Серия химическая*, **2013**. С.2624.

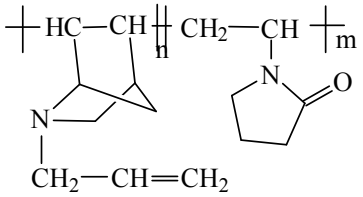
СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-АЛЛИЛ-2-АЗАНОРБОРНЕНОМ-5: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Горбунова М.Н.

ИТХ УрО РАН, 614013, Россия, г. Пермь, ул. Королева, 3
mngorb@yandex.ru

Особый интерес в качестве мономера для радикальной сополимеризации представляет потенциально биологически активный N-аллил-2-азанорборнен-5, имеющий в своем составе двойную связь и аллильную группу и способный вступать в радикальную сополимеризацию.

Методом радикальной сополимеризации в массе в присутствии радикального инициатора ДАК были синтезированы новые сополимеры N-аллил-2-азанорборнена-5 (ААН) с N-винилпирролидоном (ВП).



Установлено, что сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров, обогащенных звеньями N-винилпирролидона. Исследованы кинетические закономерности реакций и выяснено, что скорости реакции сополимеризации снижаются с увеличением доли аллилового мономера в исходной мономерной смеси. В реакцию сополимеризации N-аллил-2-азанорборнен-5 вступает по двойной связи норборненового кольца, аллильная группа не участвует в сополимеризации как при эквимольном соотношении мономеров, так и при двойном избытке N-винилпирролидона.

Исследование цитотоксической активности сополимеров показало, что сополимер N-винилпирролидона с N-аллил-2-азанорборненом-5 (состава 90 : 10 мол.%) обладает высокой активностью в отношении клеток рабдомиосаркомы RD; сополимер в концентрации 7,93 мкг/мл ингибирует 50% клеток рабдомиосаркомы.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Биомолекулярная химия и органический синтез» № 15-21-3-2.

НОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ С-3 ЭФИРОВ БЕТУЛИНА

Горбунова М.Н., Крайнова Г.Ф., Небогатиков В.О.

ИТХ УрО РАН, 614013, Россия, г. Пермь, ул. Королева, 3
mngorb@yandex.ru

Изучена радикальная сополимеризация С-3 эфиров бетулина (3-О-винилбензоата 3-гидрокси-1-циано-2,3-секо-2-нор-19β,28-эпоксиолеанана (I), 3-О-винилацетата 3-гидрокси-1-циано-2,3-секо-2-нор-19β,28-эпоксиолеанана (II), 3-О-винилбензоата метилового эфира 3-гидрокси-1-циано-2,3-секо-2-норлуп-20(29)-ен-28-овой кислоты(III)) с N-винилпирролидоном и акрилонитрилом в массе в присутствии радикального инициатора ДАК. Устаеновлено, что полученные С-3 эфиры менее активны по сравнению с акрилонитрилом и N-винилпирролидоном, поэтому сополимеры всех исследуемых пар мономеров обогащены звеньями акрилонитрила или N-винилпирролидона по сравнению с составом исходной мономерной смеси. С увеличением доли терпенсодержащего мономера в исходной мономерной смеси скорости реакций сополимеризации снижаются.

Новые биологически активные нанокомпозиты серебра, содержащие наночастицы серебра в матрице сополимера (III) с N-винилпирролидоном, были получены боргидридным методом. В УФ-спектрах спиртовых растворов полученных нанокомпозитов наблюдается характерная полоса плазмонного резонанса с максимумом в области 400 нм. Вид спектров поглощения и полуширина максимума свидетельствуют об образовании золей с изолированными наночастицами серебра. Образование наночастиц сферической формы со средним диаметром 44 нм подтверждено методом SEM микроскопии.

Исследование цитотоксической активности синтезированных сополимеров показало, что сополимеры всех бетулинсодержащих мономеров с N-винилпирролидоном проявляют более высокую активность по сравнению с исходными мономерами и сополимерами с акрилонитрилом. Полученные нами результаты исследований цитотоксической активности нанокомпозита на основе сополимера (III) с N-винилпирролидоном показали, что он обладает высокой активностью в отношении клеток меланомы MS; нанокомпозит в концентрации 0,173 мкМ ингибирует 50% клеток MS. Низкая цитотоксическая активность исходного сополимера по сравнению с нанокомпозитом серебра свидетельствует о значительном вкладе наночастиц серебра в цитотоксическую активность композитов. Полученный нанокомпозит является перспективным для разработки новых материалов медицинского назначения.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-01701-а).

СОРБЦИОННАЯ И АЛКОПРОТЕКТОРНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ РАСПАДА ПРОТОПЕКТИНА, ПОЛУЧЕННЫХ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ГИДРОЛИЗ-ЭКСТРАКЦИИ

Горшкова Р.М.[1], Халиков Д.Х.[2], Халикова М.Д.[2], Рахимов И.Ф.[2], Бободжонова Г.Н.[2], Ёрова Б.С.[2]

[1] Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области «Университет «Дубна», 141982, Российская Федерация, г. Дубна, ул. Университетская, 19

[2] 2Институт химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан, 734063, Республика Таджикистан, ул. Айни, 299/2

E-mail: gorshkova.raisa@gmail.com

Изучена сорбционная, гепато- и алкопротекторная активность водорастворимых (пектиновые вещества и олигосахариды) и водонабухающих (микрогель) продуктов распада протопектина (ПП), полученных при помощи разработанного метода гидролиз-экстракции в динамическом режиме из фруктовых выжимок и корзинок подсолнечника. Преимущество данного метода состоит в возможности своевременной изоляции проэкстрагированных пектиновых макромолекул, что дает возможность предотвратить их деградацию, обеспечить высокий выход и сохранить оптимальные физико-химические параметры и свойства.

В условиях in vitro установлено, что все образцы микрогеля (МГ) и пектиновых веществ (ПВ) обладают большей сорбционной активностью по отношению к тяжелым металлам и токсинам, по сравнению с фармакопейными препаратами, а также с аналогичными веществами, полученными традиционным методом в статическом режиме. При этом наибольшей сорбционной способностью обладают продукты распада ПП подсолнечника. В условиях in vivo выявлено, что их применение способствует дозозависимому уменьшению количества депонированного свинца в органах экспериментальных животных при энтеральной свинцовой интоксикации, а также уменьшению активности аланинаминотрансферазы, аспартатаминотрасферазы, уровня общего и прямого билирубина при тетрахлорметановой интоксикации. При этом наибольшая лечебная эффективность наблюдается после использования МГ и ПВ в максимальной дозе.

Показано, что низкомолекулярные водорастворимые продукты распада ПП – олигосахариды обладают выраженной способностью дозозависимо увеличивать латентный период наркотического сна, ускорять выход из состояния алкогольного опьянения и снижать тяжесть интоксикации, ослабляя, таким образом, острое токсическое (наркотическое) действие этилового спирта у экспериментальных животных.

Таким образом, продукты распада протопектина, полученные в динамическом режиме, могут рассматриваться в качестве дополнительных средств в комплексном лечении заболеваний, сопровождающихся явлениями интоксикации.

"ПСЕВДОЖИВАЯ" ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИБЕНЗИЛТРИТИОКАРБОНАТА

Гостев А.И.[1,2], Сивцов Е.В.[1,2], Шавкун Н.Л.[3], Кузнецова А.Е.[3]

[1] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
[2] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. ВО, 31
[3] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49
E-mail: pjeka@yahoo.fr

Контролируемая полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ или RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) в англоязычной литературе) в последние два десятилетия привлекает наибольшее внимание синтетиков как универсальный способ синтеза полимеров с четко определенной структурой. Общие представления о механизме ОПЦ полимеризации устоялись и являются общепризнанными, тогда как по частным вопросам до сих пор ведется оживленная дискуссия. К ним относятся, например, причины возникновения индукционного периода и замедления полимеризации в присутствии агентов ОПЦ, образование различных структур (симметричной, асимметричной и концевой) при полимеризации мономеров в присутствии симметричных тритиокарбонатов (R–S–C(=S)–S–R) и некоторые другие. Сложность анализа достаточно многочисленных экспериментальных данных заключается в их несистематичности. Для установления закономерностей полимеризации в условиях обратимой передачи цепи нами проводится исследование полимеризации в присутствии дибензилтритиокарбоната (БТК, C_6H_5-CH_2-S-C(S)-S-CH_2-C_6H_5) ряда акрилатов, различающихся длиной и строением заместителя. В настоящей работе приводятся результаты изучения полимеризации этил-, пропил- и бутилакрилата.

Для традиционной полимеризации акрилатов характерна передача цепи на полимер, приводящая к образованию разветвленных и сшитых продуктов. Это наблюдалось нами и для исследованных мономеров. Осуществление процесса в условиях ОПЦ позволяет избежать этого и получить узкодисперсные полимеры с заданной ММ. В работе приведены результаты изучения изменения ММ характеристик полимеров с ходом полимеризации при различных соотношениях ОПЦ агент : инициатор. В работе изучено положение тритиокарбонатной группы в цепях синтезированных полиакрилатов путем анализа ММР продуктов, полученных в результате реакции с большим избытком низкомолекулярных свободных радикалов. Механизм ОПЦ полимеризации акрилатов исследован с помощью спектроскопии ЯМР, которая позволила описать изменение концентраций компонентов реакционной системы с ходом реакции. Хороший контроль ММ характеристик, наблюдавшийся при полимеризации всех акрилатов, позволяет получить на их основе различные градиентные и блок-сополимеры, имеющие определенный практический интерес.

АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНЫ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Гребенщикова Е.С.[2],Давлетбаева И.М.[1,2], Шамсутдинова Р.А.[1], Зарипов И.И.[1]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68
[2] Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, 420008 Кремлевская 18
grebenschikovaekaterina@gmail.com

В настоящее время интерес исследователей привлекают наноразмерные частицы кремнезема, содержащие на поверхности привитые ответвления гидрофобного и гидрофильного характера. Такие ответвления благодаря их термодинамической несовместимости или направленному распределению функциональных групп по поверхности кремнезема располагаются по двум сторонам частиц. Идеализированная поверхность кремнезема является сферической. Для получения таких частиц предварительно синтезируется ядро, представляющее собой кластеры кремнезема. В дальнейшем выбираются пути прикрепления к поверхности ядра термодинамически несовместимых олигомеров. При таком подходе имеет значение последовательность проведения синтеза.

Амфифильные частицы кремнезема перспективны в качестве модификаторов для блок-сополимеров и полимерных композиций, для совершенства надмолекулярной структуры которых имеют значение процессы микрофазового разделения. В этом случае частицы кремнезема располагаются на границе раздела фаз, а гидрофобные и гидрофильные составляющие проникают в термодинамически совместимые с ними субстраты. В результате происходит эффективное микрофазовое разделение.

В данной работе получены полисилсесквиоксаны, сформированные преимущественно в виде лестничных структур. В качестве исходных реагентов были использованы полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ), полидиметилсилоксан (ПДМС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС) в присутствии катализатора основного характера. Реакция образования полисилсесквиоксанов основана на золь-гель превращениях ТЭОС и сопровождается присоединением в боковые ответвления лестничных и каркасных структур как гидрофильных олигомерных ПЭГ, так и гидрофобных ПДМС. Присоединение олигомеров осуществляется в результате реакции переэтерификации и обусловлено наличием в их составе терминальных гидроксильных и силанольных групп.

Особенности строения амфифильных полисилсесквиоксанов изучали с использованием методов светорассеяния, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и ИК-спектроскопии. Полученные соединения были исследованы в качестве эффективных модификаторов блок-сополимеров амфифильного характера.

СИНТЕЗ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ

Гришин И.Д., Курочкина Д.Ю., Стахи С.А.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23
E-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Сополимеры акрилонитрила являются важным продуктом современного органического синтеза благодаря способности образовывать прочные синтетические волокна. Одним из важных практических применений отмеченных сополимеров является их переработка в высокопрочные углеродные волокна, являющиеся перспективным конструкционным материалом. Важными требованиями, предъявляемым к сополимерам, применимым для производства углеродных волокон (ПАН-прекурсорам), являются высокая композиционная однородность, низкие коэффициенты полидисперсности и заданные значения молекулярной массы. Эффективным способом получения полимеров с отмеченными характеристиками является контролируемая радикальная полимеризация. В данной работе методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии систем на основе галогенидов меди были получены сополимеры акрилонитрила, потенциально применимые в качестве ПАН-прекурсоров.

Проведенные эксперименты по полимеризации акрилонитрила под действием систем на основе галогенидов меди(I) в сочетании с азотсодержащими лигандами: 2,2-бипиридилом, трис(2-пиридилметил)амином, трис[2-(диметиламино)этил]амином и различными органическими восстановителями позволили синтезировать узкодисперсный полиакрилонитрил и его сополимеры. Достоинством предложенных систем, позволяющим проводить полимеризацию по механизму AGET ATRP, является низкая концентрация используемого катализатора (менее 0,01 мол.%), что существенно снижает затраты на последующую очистку полимера от остатков катализатора. Полимеризация сопровождается линейным возрастанием молекулярной массы с ростом степени превращения, при этом удается получать образцы сополимеров со значением среднечисленной молекулярной массы на уровне 60-120 кДа, что удовлетворяет требованиям к ПАН-прекурсорам. Исследовано влияние природы растворителя, атома галогена и активирующих агентов на процесс гомополимеризации акрилонитрила и получение его сополимеров с метилаакрилатом, диметилитаконатом и рядом других производных. Показано, что введение сомономеров приводит к небольшому замедлению процесса, однако в целом не влияет на контролируемый характер полимеризации.

Калориметрические исследования полученных образцов показали, что присутствие сомономеров сглаживает экзотермический эффект при температурной обработке полимера, что положительно сказывается на качестве получаемого волокна.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект МК-1142.2017.3) и гранта РФФИ (проект 17-03-000498).

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского

Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

E-mail: grishin@ichem.unn. ru , ms.simanskaya@mail.ru

Разработка эффективных методов получения (со)полимеров на основе высших алкилметакрилатов представляет особый интерес в плане их использования в качестве комплексных присадок для современного экологически чистого дизельного топлива. При этом эффективность алкилметакрилатов в качестве присадок в значительной степени зависит от строения этих присадок, в частности длины и степени разветвленности углеводородной цепи, а также от молекулярной массы и структуры (со)полимера, входящего в состав присадки. В настоящее время, одним из наиболее эффективных методов синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в «мягких» температурных условиях является радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP). В данной работе, для получения (со)полимеров на основе стеарилметакрилата СМА предложено использовать каталитические системы на основе карборанового комплекса рутения, а также соединения меди с азотсодержащими лигандами. Установлено, что в присутствии данных каталитических систем полимеризация СМА протекает с высокими скоростями до глубоких конверсий. Впервые с использованием системы на основе карборанового комплекса рутения и изопропиламина получены сополимеры стеарилметакрилата с винилацетатом (ПСМА-ПВА) и стиролом (ПСМА-ПСТ). Сополимеры стеарилметакрилата с акрилонитрилом (ПСМА-ПАН) синтезированы с помощью каталитической системы на основе бромида меди и трис[2-(диметиламино)этил]амина. Методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI подтверждено, что (со)полимеризация СМА и указанных выше мономеров проходит в режиме «живых» цепей по механизму с переносом атома (ATRP). С целью выявления оптимального состава полимерной присадки нами был проведен синтез сополимеров ПСМА-ПВА,ПСМА-ПСТ и ПСМА-ПАН в широком диапазоне мономерных смесей. Влияние синтезированных полимерных присадок на низкотемпературные свойства гидроочищенного дизельного топлива, произведенного на ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», проанализировано с помощью низкотемпературного анализатора МХ-700. Кинетику окисления дизельного топлива в присутствии синтезированных (со)полимеров изучали по методике, разработанной на основе стандартного волюмометрического метода, при температуре 120 ^{0}C. В результате проведенных исследований установлено, что синтезированные гомо- и сополимеры на основе ПСМА-ПВА и ПСМА-ПАН оказывают положительное воздействие на низкотемпературные и термоокислительные свойства современного экологически чистого дизельного топлива, качественно улучшая его характеристики.

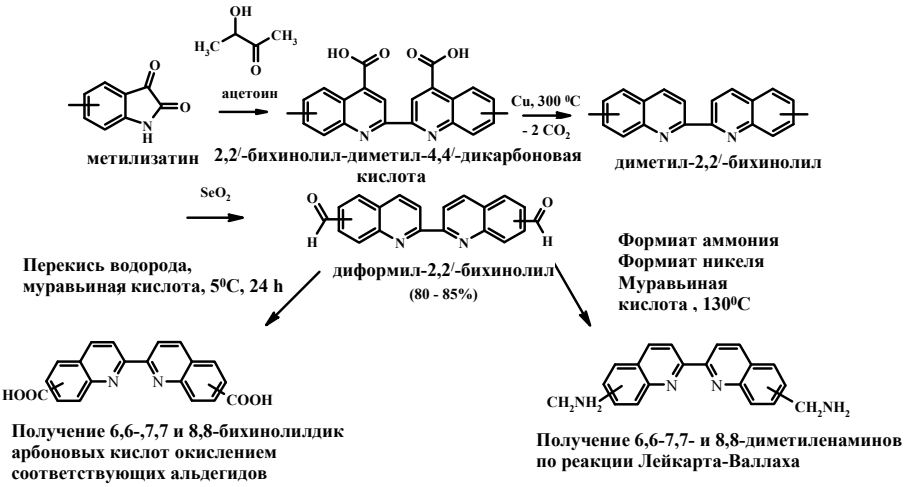
Авторы выражают признательность за финансовую поддержку проводимых исследований Российскому фонду фундаментальных исследований (проект №17-03-00498).

СИНТЕЗ НОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИГАНДОВ С БИХИНОЛИЛОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ И МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С Cu(I) НА ИХ ОСНОВЕ

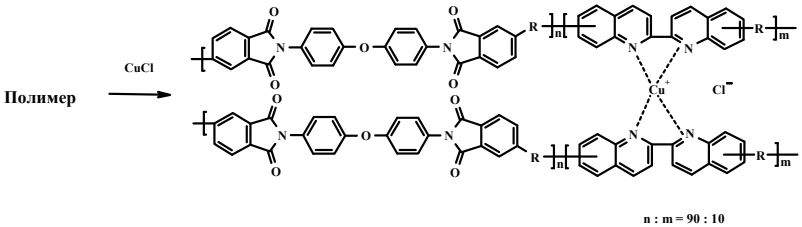
Гулий Н.С., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Лорецян Н.Л., Якиманский А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт высокомолекурярных соединений РАН, zereaell@gmail.com

Металл-полимерные комплексы в последнее время интенсивно изучаются, как материалы, обладающие целым рядом практически значимых свойств. Синтезированные ранее полимеры и металл-полимерные комплексы на основе 2,2'-бихинолин-4,4'-дикарбоновой кислоты хорошо зарекомендовали себя в качестве покрытий, а также при получении первапорационных и газоразделительных мембран. В то же время известно, что мембранными и электрохимическими характеристиками можно эффективно управлять, изменяя жесткость полимерной цепи, т.е. вводя в полимер фрагменты бихинолила с функциональными заместителями, находящимися в положениях, отличных от 4,4'. Задачей настоящей работы являлась разработка метода синтеза новых бифункциональных бихинолиловых мономеров с функциональными группами в положениях 6,6'-, 7,7'- и 8,8'. Эта задача была решена с помощью синтеза бихинолиндикарбальдегидов, полученных окислением соответствующих диметилпроизводных 2,2-бихинолила.



На основе полученных мономеров были синтезированы сополиамиды с бихинолиловыми звеньями в основной цепи и их комплексы с Cu(I):



Исследованы деформационно-прочностные, термические, мембранные, фотофизические, спектральные свойства синтезированных полимеров и металл-полимерных комплексов.

СИНТЕЗ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИУРЕТАНОВ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ

Гумеров А.М.[1], Давлетбаев Р.С.[2], Каримуллин Р.Р.[1], Зарипов И.И.[1], Каюмов М.Н.[1], Давлетбаева И.М.[1]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68
[2]Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, 420111 Карла Маркса 10
gumerov_am@mail.ru

Путем каталитического воздействия макроинициаторов, представляющих собой калий-замещенные блок-сополимеры оксидов пропилена и этилена на реакцию 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, с бис(4-изоцианатофенил)метаном и его полифункциональными производными получены ароматические полиуретаны, выстроенные в каркасную макромолекулярную структуру [1]. Было установлено, что гибкоцепная составляющая вне зависимости от ее молекулярной массы не участвует в формировании собственной микрофазы, заполняет пространство внутри каркаса и, в результате, не оказывает влияния на проявление эластических свойств таких полиуретанов.

Ароматические полиуретаны были модифицированы продуктами взаимодействия хлорида железа (III) с полиоксиэтиленгликолями, которое сопровождается окислительно-восстановительными процессами, деструкцией ПЭГ и частичным восстановлением Fe(III) до Fe(II) с последующим образованием металлокомплексных систем [2]. Оказалось, что безводное хлорное железо является более агрессивным деструктирующим соединением в реакциях с ПЭГ в сравнении с водным хлорным железом. Изучено влияние молекулярной массы ПЭГ и способа приготовления металлокомплесных систем на свойства модифицируемых ими полиуретанов. Повышение механических характеристик и уменьшение набухания в углеводородных средах модифицированных металлокомплексами полиуретанов обусловлено тем, что последние наряду с гибкоцепной составляющей распределяются внутри ароматического каркаса и создают узлы координационного связывания, приводя к повышению плотности ароматических полиуретанов каркасной структуры. Установлено, что полученные полиуретаны проявляют относительно высокую термическую стабильность. Было показано, что эффективному контакту железа, находящегося в разных степенях окисления препятствует каркасная структура ароматической полимерной матрицы.

[1] I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, R.R. Karimullin, A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev, R.R. Sharifullin, V.V. Parfenov// Polymer Science. Series B. 59 (1), (2017), 28–36.

[2] I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, R.R. Karimullin, A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev, G.V. Burmakina // Polymer Science. Seriys B. 59 (1), (2017), 57–67.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТАЛИД-ФТАЛИМИДИНСОДЕРЖАЩИХ НОВОЛАКОВ И СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Донецкая С.А., Мачуленко Л.Н., Бузин М.И., Клеменкова З.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской Академии Наук 119991, Москва, ул. Вавилова, 28 .
E-mail: machul@ineos.ac.ru

Известны новолаки на основе фталидсодержащего монофенола (**МФ)**[1], а также на основе имида – **ИФФ** (или анилида -**АФФ**) фенолфталеина [2] Сшитые сополимеры на их основе отличаются высокой термостойкостью (в особенности фталимидинсодержащие), а фталидсодержащие сополимеры способны, кроме того, проявлять эффект электронного переключения при внешних воздействиях за счет наличия в их составе фталидных групп подобно фенолфталеинсодержащим соолигомерам резольного типа [3].

Наряду с ними известны резолы на основе тройных смесей фенола, фенолфталеина и **ИФФ** (или **АФФ**)и сшитые сополимеры на их основе, сочетающие ценные свойства сополимеров, содержащих только фталидные или только фталимидиновые группы, при этом показано, что наличие в сополимерах одновременно фталимидиновых и фталидных групп может положительно сказываться на их свойствах [4]. Однако исходные резолы имеют пониженную стабильность в процессе хранения и транспортировки, а полученные на их основе сополимеры, кроме того, имеют недостаточно высокие прочностные характеристики.

Поэтому актуальной является задача получения стабильных в процессе хранения соолигомеров, содержащих одновременно фталидные и фталимидиновые группы, а также сшитых сополимеров на их основе, которые способны обладать комплексом ценных свойств, присущих как фталид- так и фталимидинсодержащим сополимерам. Настоящие исследования посвящены синтезу фенолформальдегидных соолигомеров новолачного типа на основе тройных смесей фенола, фталидсодержащего монофенола (**МФ**) и фталимидинсодержащих бисфенолов **ИФФ** или **АФФ** и получению сшитых сополимеров на их основе. Синтез новолаков осуществлен путем взаимодействия формальдегида со смесями **МФ, ИФФ (**или **АФФ)** и фенола при их соотношениях от 2,5 : 2,5 : 95 до 20 : 20 : 60 при мольном соотношении фенолов и формальдегида 1:0.8 и температуре 75-90^{o}C в присутствие кислотного катализатора На их основе получены сшитые сополимеры, которые за счет одновременного присутствия в них фталидных и фталимидиновых групп отличаются повышенными прочностными показателями (удельная ударная вязкость - 3,6 кДж/м^2, разрушающее напряжение при изгибе 68,0 МПа) и термическими характеристиками (значения показателей T_{10} и T_{20} составляют соответственно 500 и 550^{o}C). Сополимеры могут быть использованы при создании композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Ссылки

[1] Шитиков В.К. Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Пат. РФ, **2012,** № 2442798.
[2] Мачуленко Л.Н., Салазкин С.Н., Нечаев А.И. Пат. РФ, **2013,** № 2474591.
[3] Салазкин С.Н. и др. Высокомолек. Соед., **2008**, А50, №3, 399.
[4] Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н. Пласт. массы, , **2012**, № 6, 31

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОЛАКОВ НА ОСНОВЕ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ФЕНОЛОВ И СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Донецкая С.А., Мачуленко Л.Н., Бузин М.И., Клеменкова З.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской Академии Наук 119991, Москва, ул. Вавилова, 28 .
E-mail: machul@ineos.ac.ru

Известные фенолформальдегидные соолигомеры резольного типа на основе тройных смесей фенола, фенолфталеина (**ФФ**) и высокореакционноспособного фталимидинсодержащего бисфенола -2--(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидина (**ГИФФ)** отличаются высокой скоростью отверждения**,** а сшитые сополимеры на их основе имеют повышенные термические и прочностные характеристики [1] и способны проявлять обратимый эффект электронного переключения при внешних воздействиях за счет наличия в их составе фталидных групп подобно фенолфталеинсодержащи соолигомерам резольного типа [2, 3].

Однако исходные резолы имеют недостаточную стабильность в процессе длительного хранения,. В результате этого наблюдается постепенное изменение таких важных технологических характеристик, как растворимость и вязкость раствора, содержание реакционноспособных метилольных групп, молекулярная масса, продолжительность отверждения, что осложняет технологию их получения, а также сшитых сополимеров на их основе.

Исходя из этого актуальной является задача получения более стабильных фенолформальдегидных аналогов, к которым относятся фенолформальдегидные соолигомеры новолачного типа, а также сшитых сополимеров на их основе, что и явилось целью настоящих исследований.

Новолаки получены с высоким выходом (87-93%) при взаимодействии с формальдегидом смесей фенола, **ФФ** и **ГИФФ** при различных их весовых соотношениях (от 60:20:20 до 95:2,5:2,5) в присутствие кислотного катализатора при температуре 75-90^{o}C и количестве формальдегида 0,7 моль на 1 моль смеси фенолов.

Полученные на их основе сополимеры за счет взаимного влияния присутствующих в их составе фталидных и фталимидиновых групп имеют высокую термостойкость (T_{10}, T_{20} и коксовое число для них составляют 460^{o}C, 530^{o}C и 67% соответственно), а также повышенные физико-механические показатели (разрушающее напряжение при изгибе и удельная ударная вязкость достигают значений 67,0 МПа и 2,7 кДж/м^{2}).

Сополимеры могут быть использованы при создании композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Ссылки

[1] Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. Пласт. массы, **2012,** № 6, 31.

[2]Салазкин С.Н. и др. Высокомолек. соед., **2008,** А50, № 3, 399.

[3] . А.Н.Лачинов, С.Н.Салазкин Патент РФ, **2005,** № 2256967.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ОКСИФТОРИРОВАНИЕМ

Доронин Ф.А., Столяров В.П., Рытиков Г.О., Назаров В.Г.

Московский политехнический университет, Москва, 107023, ул. Большая Семеновская, 38
E-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru

В последнее время существенно возрос интерес к поверхностному структурированию полимеров. Одним из способов получения регулируемых поверхностных структур является трансформация поверхностных слоев самих полимерных пленок в результате реакций полимераналогичных превращений. В этом случае могут быть использованы пленки типа полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и др. Перспективным методом достижения требуемых поверхностных характеристик полимерных пленок является поверхностная модификация (фторирование, сульфирование или модификация газовой смесью фтора с кислородом (оксифторирование)) [1]. В работе рассмотрена возможность формирования поверхностного слоя в пленках (ПЭНП, ПП и ПЭТФ) с регулируемыми поверхностными характеристиками. Для модификации полимерных пленок при различном времени $t_{обр}$ использовали смеси фтора с кислородом с содержанием F_2/O_2, % об.: 7,5/0,25; 7,5/6; 7,5/10 (остальное Не). Изменение поверхностных свойств оценивали по краевому углу смачивания по воде ($\Theta_{вода}$,°) (рис.1).

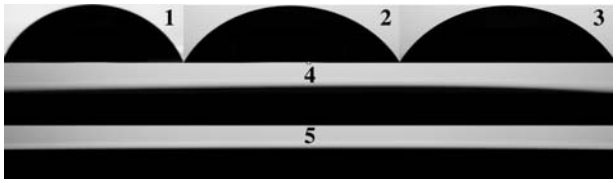


Рисунок 1 - Фотографии капель воды на поверхности модифицированного ПЭТФ газовой смесью с содержанием 7,5 F_2/10 O_2
1 – Образец 1 (исходный, Θ=62,7°); 2 – Образец 2 ($t_{обр}$=1 мин., Θ=59,5°); 3 – Образец 3 ($t_{обр}$=2 мин., Θ=58,6°); 4 – Образец 4 ($t_{обр}$=5 мин., Θ=6,0°); 5 – Образец 5 ($t_{обр}$=30 мин, Θ=5,5°)

Анализ полученных данных показывает, что модификация поверхности полимера смесями фтора и кислорода позволяет в широком интервале, в отличие от, например, плазмохимической обработки, регулировать смачиваемость поверхности вплоть до полного растекания. Это обусловлено природой сформированного в результате оксифторирования посредством введения атомов фтора и кислорода в макромолекулу полимера поверхностного слоя [2].

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-03-00540)

Ссылки
[1] Назаров В.Г., Столяров В.П. Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 1. С. 59
[2] Доронин Ф.А. Столяров В.П., Евдокимов А.Г., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2016. № 4. С. 3

ПСЕВДОЖИВАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СТИРОЛА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Дукова С.В., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Лудин Д.В., Зайцев С.Д.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail: kurakina_svetlan@mail.ru

Контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой, низким параметром полидисперсности, а также сополимеров с определенным строением цепи является приоритетным направлением в современной химии полимеров. В работе исследована радикальная сополимеризация метакриловой кислоты и стирола в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации. Показано, что сополимеризация в присутствии агентов 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната протекает в псевдоживом режиме, о чем свидетельствуют характерные признаки – линейное повышение среднечисловой молекулярной массы с конверсией, низкие значения параметров полидисперсности, замедление процесса полимеризации. Использование полимерных агентов ОПЦ на основе полистирола и полиметакриловой кислоты при сополимеризации стирола и метакриловой кислоты создает условия, способствующие формированию сольватационного слоя, обогащенного одним из мономеров, что приводит к изменению относительных активностей мономеров. Подобная специфичесакая сольватация создает предпосылки получения блок-градиентных сополимеров, выделенных на глубоких стадиях превращения. Показано, что сополимеры, полученные в условиях обратимой передачи цепи обладают улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с сополимерами, синтезированными классической радикальной полимеризацией. С использованием пленочных весов Ленгмюра изучено поведение амфифильных сополимеров различной микроструктуры на границе раздела «вода-воздух».

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ДОПИРОВАННОГО ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Дышин А.А.[1], Елисеева О.В.[1], Бондаренко Г.В.[2], Киселёв М.Г.[1]

[1] Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, г.. Иваново, ул. Академическая, 1
[2] Институт экспериментальной минералогии РАН, Россия, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4
aad@isc-ras..ru

Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных свойств. Большой интерес вызывает разработка новых композитных материалов на основе углеродных нанотрубок с полимерами. Импрегнация полимеров нанотрубками, даже в случае малых концентраций нанотрубок, существенно изменяет физико-химические свойства полимера. Одним из наиболее эффективных методов импрегнации полимеров углеродными нанотрубками является их обработка в среде сверхкритического диоксида углерода (скCO_2). Для эффективного армирования полимеров углеродными нанотрубками в скCO_2 необходимо использовать устойчивые во времени суспензии нанотрубок в растворителях с низкой вязкостью и хорошей растворимостью в скCO_2 в широкой области параметров состояния.

Целью данной работы было получение композитных материалов из полиметилметакрилата (ПММА) со средними молекулярными массами 15000, 120000 350000, и 996000 г/моль путем импрегнации полимера одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) из суспензии в среде скCO_2 и изучение влияния введенного наполнителя на свойства полученного композита.

В качестве среды для проведения процесса импрегнации был выбран скCO_2. Известно, что при взаимодействии скCO_2 с полиметилметакрилатом полимер набухает, образуя разветвленную сетку пор, что было использовано для оптимизации процедуры получения композита. Процедура и условия получения композита приведены в докладе.

Для анализа полученных нанокомпозитов были применены термические методы анализа (ДСК, ТГ и ДТГ), КР-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Для определения структуры композита во всем его объеме применялось послойное сканирование образца с анализом тангенциальных мод характерных для ОУНТ, что позволило сделать заключение о равномерности распределении нанотрубок по всему объему синтезированного нанокомпозита. Обработка полиметилметакрилата суспензией одностенных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет получить композиционный материал с повышенной, по сравнению с исходным полимером, термостабильностью.

В ходе работы было выявлено влияние ОУНТ и молекулярной массы исходного ПММА на характеристики полученных нанокомпозитов.

Результаты исследований полученных нанокомпозитов представлены в докладе.

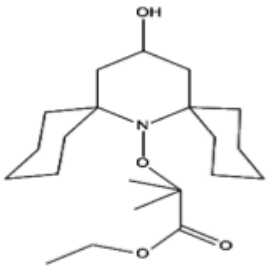
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-53-150007).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМИДАЗОЛИНОВЫХ АЛКОКСИАМИНОВ

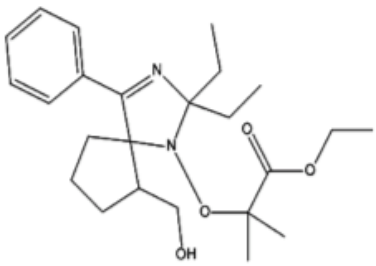
Одинцова В.В.,[1] Заремский М.Ю.,[1]Гарина Е.С.,[1]Кирилюк И.А.,[2]Багрянская Е.Г[2]

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы д. 1, стр. 3;
[2.] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, 630090, проспект Лаврентьева 9
E-mail: Victoria777odintsova@gmail.com

Известно, что осуществить «псевдоживую» радикальную полимеризацию метилметакрилата под действием обычных нитроксильных радикалов не удается. Недавно были синтезированы новые соединения – имидазолиновые алкоксиамины (I-II), как потенциальные агенты «живой» полимеризации метилметакрилата.



I



II

Кинетические закономерности полимеризации ММА подробно изучены методом дифференциальной изометрической калориметрии для двух алкоксиаминов при различной концентрации и при разных температурах (60-100 ^{o}C). Процесс протекает в затухающем режиме, не достигая предельных конверсий. Повысить скорость полимеризации и выход ПММА можно путём увеличения концентрации алкоксиамина, добавления небольших количеств высокотоемпературного инициатора и стирола. Скорость полимеризации ММА имеет порядок реакции по инициатору I равный 0,7.

По данным ГПХ образующийся полимер имеет широкое унимодальное ММР, с уменьшением концентрации молекулярные массы продуктов полимеризации растут. Молекулярные массы в случае первого алкоксиамина выше, по сравнению со вторым.

Методом ЭПР показано, что реакция идёт на фоне высокой концентрации свободного нитроксила.

Исследована возможность осуществления псевдоживой полимеризации ММА под действием бинарных систем радикальный инициатор/нитроксил.

ПЛАЗМООБРАБОТАННЫЕ СТЕКЛЯННЫЕ И БАЗАЛЬТОВЫЕ ВОЛОКНА КАК АРМИРУЮЩИЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ершов И.А., Амерханова Г. И., Зенитова Л.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет.
г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. ул. К. Маркса, 68. E-mail: zenit@kstu.ru

С целью упрочнения полимеров в них вводят армирующие наполнители. Для изготовления изделий конструкционного назначения в качестве наполнителя широко применяют алюмоборсиликатные стекла и базальт. В композите каждое волокно, окруженное связующим, воспринимает механические напряжения. Физико-механические свойства изделий из композитов во многом определяется взаимодействием системы: матрица - арматура, а именно адгезионными свойствами материала арматуры к матрице. Анализ современных способов улучшения адгезионной прочности материалов показал, что одним из наиболее перспективных методов является применение плазмы высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления. Плазма ВЧЕ разряда обладает важным преимуществом по сравнению с другими способами модификации - в определенных режимах она не влияет на внутреннее строение, изменяя состав и структуру только поверхностного слоя. Более того она является экологически безопасной, высокоэффективной и менее затратной по сравнению с традиционными методами химической и физической модификации материалов. Плазмохимическая обработка материалов с целью увеличения прочностных показателей поверхностных и в объеме, может влиять на лиофильность поверхности, в том числе прививая необходимые химические группировки, повышая адгезию обрабатываемого материала, способствующую его уникальному сцеплению с различным матрицам. Необходимо учесть, что плазмообработка имеет ряд преимуществ перед зачастую опасными «мокрыми» способами адгезионной пропитки и покрытий специальными химическими агентами. Плазмообработка занимает рекордно малое время от секунд до нескольких минут, не требует высоких энергетических затрат, может быть организована на небольших производственных площадях, производство плазмообработки безотходно. В этой связи объектами исследования являлись полимерные композиционные материалы на основе полиамида и эпоксидных смол, армированные плазмообработанными стеклянными и базальтовыми волокнами, что позволит увеличить адгезионное взаимодействие полимер-наполнитель. Обработка волокон велась в плазме ВЧЕ разряда при пониженном давлении в диапазоне от 13,3 до 133 Па. В качестве плазмообразующих газов использовались воздух, аргон, метан, азот и их смеси. Представлены результаты экспериментальных исследований изменения показателей механических, физических, поверхностных свойств плазмообрабюотанных волокон и материалов на их основе. Исследован химический состав поверхности и структуры обработанных волокон. Проведена оптимизация режимов плазменной обработки материалов. Установлена возможность регулирования показателей физических свойств материалов при плазменной ВЧЕ обработке в композитах для стеклянных волокнистых материалов, базальтовых волокон и изделий с их использованием. Плазмообработка стекловолокна дала возможность получения армированных полимерных композиций на основе полиамида, применяемых для изготовления хирургических медицинских инструментов многоразового использования.

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА НОВЫХ ДИОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ТИТАНА (IV)

Зубкевич С.В.[1], Тускаев В.А.[1,2], Гагиева С.Ч.[1], Колосов Н.А.[1], Курмаев Д.А.[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

[2]*Институт элементорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, РАН, Москва, Россия*

E-mail: zubkevich.sergey@gmail.com

На сегодняшний день важной научной и практической задачей является разработка моноцентровых катализаторов, способных получать сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с заданными свойствами. В литературе известны примеры успешного применения подобных систем, но при этом катализаторы на основе комплексов металлов 4 группы с ди- и полиольными лигандами мало изучены [1,2].

В данной работе нами был синтезирован ряд комплексов на основе диольного лиганда, содержащего два дифенилметанольных фрагмента соединенных через $–(CH_2)_2–$ группу. Структура этих соединений была подтверждена при помощи РСА.

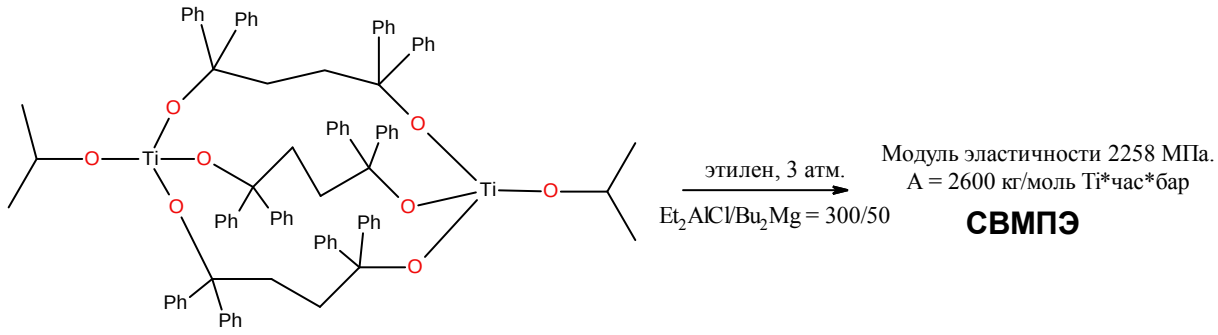


Рисунок 1. Схема получения СВМПЭ на титановом катализаторе с диольным лигандом.

При активации смесью активаторов Et_2AlCl/Bu_2Mg и $Et3Al_2Cl_3/Bu_2Mg$ в разных соотношениях они полимеризуют этилен с получением СВМПЭ, при этом активность достигает 2600 кг/моль Ti*час*бар (Et_2AlCl/Bu_2Mg = 300/50).

Полученные полимеры являются СВМПЭ, имеющие высокие молекулярные массы (в среднем составляют 4 млн, а модуль эластичности при испытании на разрыв находится около σ≈2 Гпа), при этом максимальное значение прочности полученного полимера достигается при использовании Et_2AlCl/Bu_2Mg = 300/50 и составляет σ≈2258 МПа.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 16-13-10502

Ссылки

[1] M.C. Baier, M.A. Zuideveld, S. Mecking, Angew. Chem. Int. Ed., **2014**, 53, 9722-9744.

[2] A. Mehta, G. Tembe, P. Parikh, G. Mehta, Polym. Int., **2014**, 63, 206-213.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Ибатуллин И.М., Магсумова А.Ф., Камалов А.Н, Гафиятуллина С.И.

КНИТУ-КАИ им. А.Н.Туполева, Казань, ул. Л. Толстого, 15
E-mail: ibatullinildar@mail.ru

В производстве композиционных материалов различного назначения вопрос модификации полимерных связующих различными дисперсными наполнителями остается актуальным. Отмечается интерес к изменению технологических свойств связующих в результате введения в их состав дисперсных наполнителей [1,2].

В данной работе внимание уделялось влиянию наполнителей на реологические свойства. В качестве объектов исследования применялись образцы эпоксидиановой смолы ЭД-22, наполненные частицами технического углерода различных марок (Т900, П701, П234, К354, П514) и шунгита (микро-, нанодисперсный). Концентрация наполнителей варьировалась от 1 до 5 мас.%. Измерения вязкости проводились на ротационном реометре Rheostress 6000 (плоскость–плоскость) в температурном интервале от 24°С до 100°С, скорость сдвига менялась линейно от 0,001 $с^{-1}$ до 2700 $с^{-1}$.

Первая серия экспериментов проводилась при постоянной скорости сдвига (γ=10 $с^{-1}$), и в температурном интервале Т=24÷100°С. По экспериментальным данным были построены кривые, характеризующие зависимость вязкости от температуры, а также зависимость вязкости от концентрации наполнения. По полученным графикам стало видно, что вязкость некоторых смесей при небольшом наполнении была заметно ниже значения вязкости исходной чистой смолы. Характерный экстремум наблюдался у наполненных составов, в одном случае, нанодисперсным шунгитом, а в другом - техническим углеродом марки Т900. При этом содержание наполнителя в дисперсиях составляло 1÷2 мас.%. Подобные закономерности в реологическом поведении дисперсно-наполненных эпоксидных систем приведены в работах [1,2]. При других концентрациях наполнителя вязкость систем возрастает во всем интервале температур.

На втором этапе реологические испытания дисперсно-наполненных систем проводились при переменной скорости сдвига, но при Т = const (24, 30, 40, 50°С). Далее применялись образцы, содержащие технический углерод марки Т900 и нанодисперсный шунгит в количестве 1% по массе смолы. На основании полученных данных также составлялись графики для дальнейшего анализа. Во всех случаях наполнения олигомера характер течения жидкости меняется от ньютоновского к псевдопластичному.

Таким образом, в проделанной работе выявлены закономерности, которые целесообразно учитывать в процессе разработки дисперсно-наполненного связующего и его дальнейшей переработке в изделия.

Ссылки

[1] Корохин Р.А., Солодилов В.И., Отегов А.В., Горбаткина Ю.А. *Клеи. Герметики. Технологии.* **2013**. *№2*. С. 2-7.

[2] Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. *Тонкие химические технологии*, **2016**. *Т.11*. С. 63-68.

ЖИДКОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ МОДИФИКАЦИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Ибрагимов М.А.[1], Рахматуллина А.П.[1], Саитбатталова З.А.[1], Гришин Б.С.[2]

[1]*ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, ул. К.Маркса, 68*
[2]*ООО «Институт шинной промышленности», г. Москва, Сиреневый бульвар, 15*
E-mail: ibragimovmarat2008@yandex.ru

Жидкофазные процессы получения полимерных материалов могут быть использованы для модификации каучуков. Их безусловными преимуществами являются сокращение энергозатрат, упрощение технологии производства, повышение эффективности диспергирования ингредиентов.

Процессы жидкофазного совмещения могут быть использованы для различных систем. В частности, их можно применять для каучуков эмульсионной полимеризации. Причем вводить можно разные добавки, совмещая с каким-либо физическим воздействием, например, ультразвуковым. Проведение совместной коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРКМ-15 и водной дисперсии белой сажи Росил-175Б при применении в качестве ПАВ неонол АФ 9-8 и ультразвукового воздействия ведет к увеличению физико-механических характеристик резин, получаемых из этого каучука, по сравнению с традиционным твердофазным смешением компонентов в резиносмесителе.

Жидкофазные процессы являются эффективными и для модификации каучуков функционализированными наноразмерными полимерными частицами [1]. Наблюдается увеличение прочностных свойств резин на основе каучука, полученного из латекса СКС-30 АРКПН при его совместной коагуляции с суспензией функционализированного гидроксильными группами полимера. Указанные полимерные частицы получены методом миниэмульсионной сополимеризации дивинилбензола, стирола и олигобутадиендиола.

Жидкофазные процессы используются и для получения нанокомпозитов «каучук-глина». К примеру, это - нанокомпозиты, получаемые смешением латекса СКС-30 АРКМ-15 с суспензией монтмориллонитовой глины Cloisite 10A®, обработанной алкилдиметилбензиламмоний хлоридом, с последующей коагуляцией системы. В сравнении с твердофазными процессами получения композитов смешение в латексе демонстрирует явные преимущества в сфере промышленного применения: простоту изготовления, наилучшее соотношение цены и качества с сохранением тех же свойств, как при смешении в расплаве или полимеризации *in situ* [2].

Ссылки

[1] Галкина Н.В., Рахматуллина А.П., Ибрагимов М.А., Саитбатталова З.А., Гришин Б.С., Лиакумович А.Г., *Промышленное производство и использование эластомеров*, **2015**, 4, 23.
[2] Tjong S.C., Mai Y.-W., *Physical propertiesand applicationsof polymernanocomposites,* **2010**, 802.

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ

Иванова Е.К., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш.

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана, Ташкент, ул. А. Кодири 7б. E-mail: carbon@uzsci.net

Качество выпускаемой полиэтиленовой продукции в значительной степени связано с качеством применяемого для окрашивания суперконцентрата. При производстве саженаполненных суперконцентратов основными критериями его качества являются во-первых - показатель текучести расплава (ПТР), который должен быть выше, чем у базовой марки полиэтилена, из которой изготавливается изделие. Вторым критерием является условие хорошего типа распределения сажи в изделии из полиэтилена, что напрямую связано с проблемой совместимости красящего вещества с полиэтиленовой матрицей. Для решения этой проблемы в композиции для производства суперконцентратов применяют специальные вещества – лубриканты (внутренние смазки). К ним относятся ПЭ – воск, моностеарат глицирина, амидный воск, стеарат кальция. Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ), получаемого на Устюртском газохимическом комплексе в качестве побочного продукта при производстве полиэтилена высокой плотности. С целью установления влияния низкомолекулярного полиэтилена в композиции на ПТР были изготовлены композиции трубной марки полиэтилена с низкомолекулярным полиэтиленом с различным содержанием последнего в композиции. Установлена зависимость ПТР композиции от содержания НМПЭ. Увеличение содержания НМПЭ в композиции приводит к росту ПТР, что представляется логичным, исходя из низкой молекулярной массы НМПЭ. Наличие НМПЭ в исследуемом интервале содержания его в композиции не приводит к снижению предела текучести при растяжении, которое остается на уровне, требуемом для трубных марок. Также наблюдается снижение относительного удлинения при разрыве с 550 до 400 % при увеличении содержания НМПЭ в композиции с 2 до 7.5%. Несмотря на это, значения показателя относительного удлинения при разрыве также находятся в соответствии с требованиями, предъявляемыми для трубных марок полиэтилена. На Шуртанском газохимическом комплексе (Узбекистан) был осуществлен выпуск опытной партии саженаполненного суперконцентрата с применением в композиции низкомолекулярного полиэтилена взамен импортного лубриканта. Композиция состояла из трубной марки полиэтилена, сажи импортного производства 20%и низкомолекулярного полиэтилена 10%. Технология получения состояла из предварительного смешения компонентов в миксере - смесителе вертикального типа с последующей экструзией и грануляцией. Показатель текучести расплава полученного суперконцентрата составил около 14.г/10 мин (при нагрузке 21.6 кг и температуре 190 ^{0}C). Аналогичные результаты были получены при применении лубриканта импортного производства. Следует также отметить, что суперконцентрат, полученный без лубриканта имел значения ПТР в 1,65 раз ниже. Таким образом, установлено, что низкомолекулярный полиэтилен Устюртского ГХК высшего сорта может быть использован в качестве лубриканта в композиции полиэтиленовых саженаполненных суперконцентратов.

СИЛАТРАН-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Истратов В.В., Баранов О.В., Крупина Т.В., Васнев В.А.

Институт элементоорганических соедининий
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Москва, ул. Вавилова, 28.
E-mail: slav@ineos.ac.ru

Силатраны - внутрикомплексные кремнийорганические эфиры трис(2-гидроксиалкил)аминов- в последние годы привлекают устойчивое внимание исследователей. Эти низкомолекулярные соединения получили известность благодаря их уникальным биологическим свойствам. В частности, известно что силатраны с алифатическими заместителями у атома кремния и в силатрановом цикле, в зависимости от строения этих заместителей, способны проявлять мембраностабилизирующие свойства, обладать антистрессорным и иммуностимулирующим действием, интенсифицировать биосинтез нуклеиновых кислот и протеинов, стимулировать рост регенерирующихся клеток соединительной ткани, проявлять канцеростатический эффект.

В данной работе методом радикальной сополимеризации стирола и винилтриэтоксисилана (схема 1) был получен репрезентативный ряд сополимеров, содержащих силатрановые фрагменты.

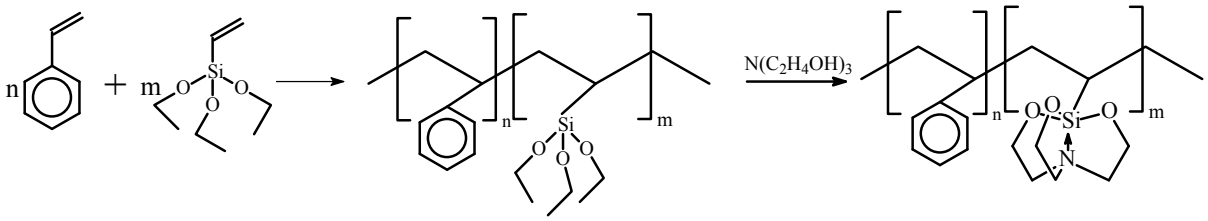


Схема 1

Полученные сополимеры были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, ЯМР- спектроскопии и ГПХ. Для них были исследованы основные физико-химические свойства и оценена гидрофобность поверхности полимерных плёнок по величине контактного угла смачивания. Показана зависимость свойств сополимеров от количества содержащихся в них силатрановых фрагментов.

Благодарности

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (грант РФФИ № 17-03-01089).

ИСПЫТАНИЕ ЧАСТИЧНО НЕВЫМЫВАЮЩЕГОСЯ АНТИОКСИДАНТА В УГЛЕВОДОРОДАХ НА БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКАХ

Карташов А.В.**, Кузнецов В.А.**, Папков В.Н.*, Юрьев А.Н.*

**Воронежский филиал ФГУП НИИСК, г.Воронеж, Россия*
***ФГБОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет», г.Воронеж, Россия*
E-mail: a.v.kartashov@bk.ru

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) – самые распространенные каучуки специального назначения. Они имеют важное значение вследствие повышенной стойкости к действию растворителей, жиров, масел; при повышенном содержании звеньев акрилонитрила возрастает их масло – и бензостойкость, но понижается морозостойкость. Резины на их основе обладают хорошими прочностными свойствами, удовлетворительной износостойкостью и повышенным сопротивление тепловому старению. Для защиты каучуков и резин на их основе от различных видов воздействия используют антиоксиданты-стабилизаторы, которые условно можно разделить на следующие группы: 1) фенольные 2) N,N’ – замещенные n-фенилдиамина 3) Производные дифениламина 4) Пространственно-затрудненные фенолы 5) Фосфорорганические соединения.

Для стабилизации БНК используются следующие антиоксиданты: Агидол-2, ВС-30А, Фосфит НФ (полигард), Нафтам-2 и др. Особое распространение получил Нафтам 2 (Неозон Д).

Все эти антиоксиданты имеют недостатки. Некоторые из них имеют повышенную токсичность, содержат нитрозосоединения или вещества, способные образовывать нитрозосоединения; другие обладают повышенной летучестью или вымываются в сточные воды в количестве, превышающем предельно-допустимые концентрации (ПДК); отрицательно влияют на скорость вулканизации (сильно ее ускоряя или замедляя).

В качестве альтернативного варианта Воронежским филиалом ФГУП НИИСК предложен антиоксидант, продукт конденсации алкилфенола с гексаметилентетрамином в среде непредельных карбоновых кислот. Этот антиоксидант показал хороший результат для стабилизации бутадиен-нитрильных каучуков в сравнении с Нафтамом-2.

В ходе испытаний данного антиоксиданта было обнаружено, что он частично не вымывается из каучуков и резин на их основе. Определение содержания антиоксиданта проводили по ГОСТ 11138-72 с изменением №2. Исходя из результатов исследования, представленный антиоксидант можно признать частично не вымывающимся, т.к. процент вымываемости в разных средах, таких как спирт, спирт с КОН, спирт-толуол (9:1) и т.д., составил от 4.4 до 46%.

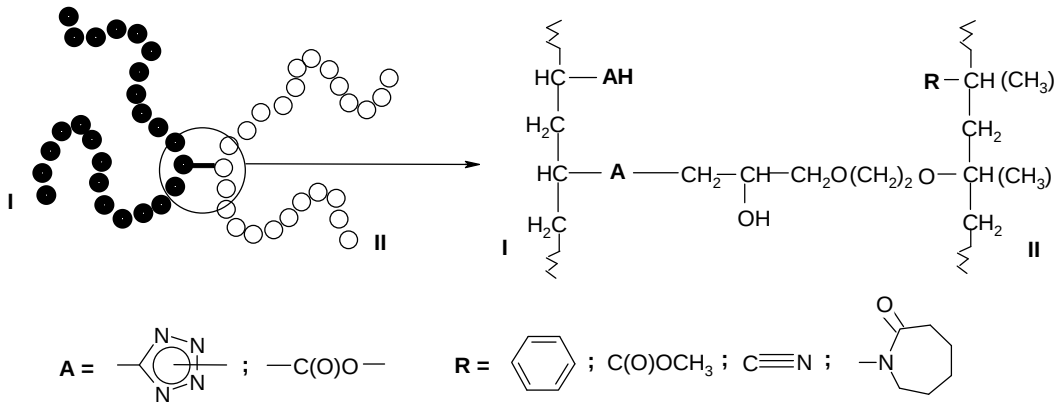
Наряду с этим, показатель набухаемости в изооктан-толуоле для образца каучука СКН-40 СНТ, заправленного предлагаемым антиоксидантом, почти в 2 раза превысил показатель набухаемости в изооктан-толуоле того же образца, заправленного Нафтамом-2.

АМФИФИЛЬНЫЕ ПАРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ О-Н И N-Н ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ

Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А.

Иркутский государственный университет. 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1
kizhnyaev@chem.isu.ru

Химические реакции между функциональными группами разных по природе макромолекул позволяют осуществить вынужденное смешение двух, порой совершенно несовместимых, полимеров. Подобные реакции характеризуются низкой конверсией функциональных групп вследствие слабого взаимопроникновения реагирующих макромолекулярных клубков. Однако этот вариант совмещения высокомолекулярных соединений может быть интересным при формировании многокомпонентных полимерных систем, в которых необходимо проявление свойств индивидуальных компонентов. Например, подобно блочным или привитым сополимерам в одной макромолекулярной структуре можно сочетать цепочечные фрагменты гидрофильной и гидрофобной природы. Решение задачи вынужденного смешения полимеров различной природы сводится к выбору “якорных” функциональных групп, которые обеспечивают получение парных полимеров (интерполимеров) в относительно мягких условиях. На примере тетразолсодержащего полимера и полиакриловой кислоты было продемонстрировано, что N–H незамещенные тетразольные циклы или карбоксильные группы, входящие в структуру полимерных кислот, и оксирановые циклы в структуре второго полимера обеспечивают ковалентное связывание макромолекул. В результате реакции функциональных групп макромолекулярные клубки разнородных полимеров оказываются связанными в единое формирование, называемое парным полимером (интерполимером).



Варьирование условий реакции позволяет получать как растворимые, так и сшитые интерполимеры. Сетчатая структура и амфифильная природа продуктов реакции обусловливает их способность к ограниченному набуханию в органических и водных средах. Количественные характеристики сорбционных свойств парных полимеров по отношению к различным жидкостям и поведение получаемых гелей определяются как условиями их получения и степенью связывания макромолекул разнородных полимеров, так и природой органофильного оксирансодержащего полимера.

НОВЫЕ СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Московской обл., пр. ак. Н.Н. Семенова, 1
E-mail:kir@icp.ac.ru

Предложен новый подход к изготовлению фторсодержащих стеклополимерных композитов, основанный на применении операции пропитки стекловолокнистого наполнителя радиационно-синтезированными растворами низкомолекулярных полимеров (теломеров) тетрафторэтилена. В качестве стеклотканого наполнителя использовали стандартную промышленную и карамелизованную алюмоборосиликатную стеклоткань, кремнеземную ткань КТ-11-13, кварцевое волокно и др. В растворителях различной химической природы (ацетон, этилацетат, хлорсиланы, пентафторхлорбензол, трифтортрихлорэтан, хлористый бутил) синтезирован ряд новых теломеров ТФЭ, отличающимися концевыми функциональными группами и длиной тетрафторэтиленового блока. Отработаны режимы нанесения теломеров на стеклоткани и последующей обработки полученных композитов. Исследованы свойства композитов, выявлены зависимости полученных свойств от условий получения композитов и химической природы используемых растворов теломеров. Показано, что при содержании вводимого фторполимера всего несколько процентов, композит приобретает свойства тефлона по гидрофобности, термостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных сред. Разработанный метод характеризуется низкой себестоимостью производимого композита и простотой его изготовления за счет исключения из традиционной схемы производства фторопластовых изделий дорогостоящих и энергозатратных операций спекания порошковых масс фторопласта. Рассмотрены особенности предлагаемой технологии, не имеющей пока аналогов в мировой практике, и области возможного практического применения полученных композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00296).

[1] *Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д. П., Кущ П.П. и др.* Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 1. С. 55.
[2] *Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П. и др.* Химическая технология. 2015. № 6. С. 326
[3] *Кирюхин Д.П., Кривоногова Е.А., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В.* Журнал прикладной химии 2016. Т. 89. №5. С. 624.
[4] *Барелко В.В., Кирюхин Д. П., Кущ П.П., Кичигина Г.А., Дорохов Д.Г., Быков Л.А.* Патент РФ 2577053 «Стеклополимерный композиционный материал и способ его изготовления».

РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ХЛОРСИЛАНАХ

Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
г.Черноголовка, Московской обл. пр. ак. Н.Н. Семенова, 1
E-mail:kga@icp.ac.ru

Фторкремнийорганические соединения широко используются для создания гидрофобных и супергидрофобных покрытий на различные материалы. Свойства и применимость этих соединений зависят не только от функциональных заместителей, но и от длины цепи $-(CF_2)_n-$. Одним из способов получения соединений такого типа является теломеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) в силанах [1]. Радиационно-инициированная теломеризация ТФЭ наблюдается в растворителях различной химической природы и, изменяя параметры синтеза (телоген, концентрация ТФЭ, доза облучения), позволяет получить теломеры с требуемой длиной цепи [2].

Проведен радиационный синтез теломеров ТФЭ в диметилдихлорсилане (ДМДХС) и триметилхлорсилане (ТМХС) и сравнительный анализ кинетики процесса, свойств продуктов реакции. В результате реакции образуются теломеры А(ТФЭ)*n*В, где *n* – длина цепи, А и В – Cl, $(CH_3)_2ClSi$ и $(CH_3)_3Si$. Существенно эффективнее процесс теломеризации протекает в ДМДХС, что связано с реакционной способностью ДМДХС и активностью радикалов, образующихся под действием γ-излучения и инициирующих реакцию теломеризации. Теломеры, синтезированные в этих телогенах, представляют собой полупрозрачные коллоидные растворы. Длина цепи теломеров, полученных в ДМДХС составляет ~ 35 и 70 звеньев ТФЭ, а в ТМХС ~ 20 и 30 звеньев ТФЭ при концентрациях мономера 0.2 и 1.0 моль/л, соответственно. Молекулярное строение теломеров ТФЭ в хлорсиланах изучено методом ИК-спектроскопии. Помимо полос поглощения в области 1208 и 1152 $см^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям ν_{C-F} групп CF_2, в спектрах регистрируется ряд дополнительных полос в области 700–1300 и 3000 $см^{-1}$, относящихся к колебаниям концевых (силановых) групп теломеров. Полученные теломеры могут найти практическое применение, в частности, в данной работе показано, что радиационно-синтезированные теломеры ТФЭ в ТМХС, имеющие длину цепи *n* ~ 20 и активные силановые концевые группы, эффективны для получения фторсодержащих стеклополимерных материалов на основе алюмоборосиликатной ткани [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00296).

[1] ***Ameduri B., Boutevin B.*** **// Well_Architectured Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam–Boston–Heidelberg–London–New York: Elsevier, 2004.**
[2] ***Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А.. Бузник В.М.*** **// Высокомолек. соед.А. 2013. Т. 55. С. 1321.**
[3] ***Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П. и др.*** **// Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА N- КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА *BOMBYX MORI*

Кличева О.Б.., Рашидова С.Ш.

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУз
100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7б
E-mail: olya82.82@mail.ru

Потенциал модифицирования химической структуры хитозана (ХЗ) за счет введения карбоксиметильных групп (CH_2COOH) позволяет не только улучшить свойства полученных биополимеров, но и существенно расширить диапозон их практического применения [1]. Синтез N- карбоксиметилхитозанов *Bombyx mori* (N-КМХЗ) на основе ХЗ, выделенного из хитина куколок тутового шелкопряда используя глиоксиловую кислоту (ГК) обуславливает получение водорастворимых образцов, которые обладают ярко выраженными медико-биологическими свойствами. Преследуя повышенный интерес к модификации природных полисахаридов, в рамках данной работы проведены исследования зависимости степени замещения (γ, методом кондуктометрического титрования) и растворимости в воде (Р,%) N-КМХЗ от соотношения ХЗ:ГК. Для восстановления использовали боргидрид натрия ($NaBH_4$) в мольном соотношении к ХЗ (1:1).

Зависимость степени замещения N-КМХЗ от соотношения ХЗ:ГК, Т=25^{0}С

Соотношение ХЗ:ГК	$N_{амин}$,%	γ	Р, %
1:05	5,68	0,51	76,80
1:1	5,71	0,84	94,26
1:2	6,63	1,22	98,00

На результат реакции карбоксиметилирования оказывает влияние надмолекулярная структура, степень деацетилирования (СДА) исходного хитозана (ММ=88 000, СДА=96,2%). Получение N-КМХЗ предполагает использование ХЗ со СДА<50% и не требует предварительной активации, поскольку ХЗ в кислых условиях образует гомогенные растворы. Реакция карбоксиметилирования протекает за счёт взаимодействия молекул ХЗ и ГК. Как показано в таблице, при увеличении мольного содержания ГК, наблюдается рост степени замещения КМХЗ и растворимости в воде, что соответствует данным литературы [2,3]. При соотношении ХЗ:ГК (1:1) полученный N-КМХЗ (γ=0,84) растворяется в воде на 94,26%. Изучена эффективность ХЗ и N-КМХЗ (ХЗ:ГК 1:1) на состояние периферических органов иммунитета у мышей, а также на количество эритроцитов и лейкоцитов в периферической крови мышей и выявлено, что N-КМХЗ обладает способностью повышать число лейкоцитов в периферической крови иммунизированных мышей, а также стимулировать пролиферацию клеток в центральных и периферических органах иммунитета, повышать число эритроцитов и лейкоцитов в крови мышей.

[1]. Muzzarelli, R. A. A. et al. Carbohydr. Res. v. 107, p. 199-214, 1982.
[2]. Maria Enoi dos Santos Miranda. Alim. Nutr., Araraquara, v.14, n.2, p. 141-147, 2003
[3]. Siriwat Tungtong, Siriporn Okonogi, Sombat Chowwanapoonpohn et al. Maejo Int. J. Sci. Technol. 2012, 6(02), 315-322

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ N-КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ХИТОЗАНА *BOMBYX MORI*

Кличева О.Б., Рашидова С.Ш.

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУз
100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7б
E-mail: olya82.82@mail.ru

Важным этапом в исследованиях, в которых используют биополимеры, в частности хитозан (ХЗ) и его производные, является контроль его основных характеристик [1]. Получение N-замещенных карбоксиметилхитозанов (КМХЗ) методом восстановительного карбоксиметилирования, подразумевает образование водорастворимых образцов с различным содержанием карбоксиметильных групп (γ) [2]. Исследование влияния продолжительности реакции карбоксиметилирования ХЗ особенно важно, поскольку в результате процесса можно получать образцы N-КМХЗ с регулированной степенью замещения (СЗ). В данной работе нами был получен хитозан с молекулярной массой (ММ)=88 000, содержанием азота N =8,05%, степенью деацетилирования (СДА)=96,2% для дальнейшего взаимодействия с глиоксиловой кислотой (ГК) и восстановления боргидридом натрия ($NaBH_4$) (табл).

Зависимость степени замещения от продолжительности реакции карбоксиметилирования. Мольное соотношение ХЗ:ГК (1:1), t=25^{0}C

τ,ч	$N_{амин}$,%	ω* (CH_2COOH)	γ**, %	P***,%
2	5,61	17,8	0,52	82,80
4	6,64	22,4	0,71	93,89
24	6,84	32,7	0,84	94,26

ω* -содержание карбоксиметильных групп в образцах;

γ**-степень замещения карбоксиметильных групп в образцах;

P***- растворимость образцов КМХЗ в воде, %.

Согласно данным таблицы выявлено, что при изучении продолжительности реакции карбоксиметилирования ХЗ (от 2 –до 24 ч) изменяется содержание карбоксиметильных групп в КМХЗ, которое увеличивается 17,8-32,7 %, СЗ= 0,52-0,84% и растворимость в воде 92,80-94,26%. Дальнейшее изменение продолжительности приводит к незначительному увеличению значения СЗ. На основе анализа проведенных экспериментальных работ, можно полагать, что при малых степенях замещения получается моно N-КМХЗ, а при больших –ди N-КМХЗ, а соотношение между моно и дизамещенными группами можно регулировать с помощью мольного соотношения между реагентами (ХЗ:ГК).

Литература

[1]. Скрябин К.Г, Михайлов С.Н., Варламов В.П. Хитозан 2013. С.61

[2]. Baumann H. and Faust V. Carbohydr. Res. 2001.- V.331.- P.43-57

ВОЗМОЖНОСТИ ВКЛЮЧЕНИЯ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗИРОВАННУЮ ПОЛИМЕТИЛОАКРИЛАМИДНУЮ МАТРИЦУ

Колзунова Л.Г.[1, 2], Щитовская Е.В.[1, 2]

[1] Институт химии Дальневосточного научного центра, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159
[2] Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, ул. Суханова, 8
E-mail:kolzunova@ich.dvo.ru

Среди полимерных композитов особый интерес представляют гибридные материалы, содержащие наночастицы (НЧ) металлов. Такие материалы перспективны для применения в катализе, биологии, вычислительной технике, солнечных батареях и оптико-электронных приборах. В последнее время разрабатываются так называемые «умные» полимеры, которые реагируют на различные изменения в среде (pH, температура, ионная сила, присутствие определённых веществ и др.), нашедшие широкое применение в биотехнологии и медицине, например, из таких материалов можно создать химические и биологические сенсоры.

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа включения частиц серебра в полимерную матрицу, формируемую методом электро(со)полимеризации акриламида, формальдегида, N,N'-метилен-бис-акриламида и хитозана (ХТЗ). Для достижения цели использовали двухстадийную технологию, состоящую из электрохимического формирования полимерной пленки на электроде и химического внедрения Ag в пленку. Наличие кристаллической фазы Ag в композите подтверждено как визуально, так и методами СЭМ, РФА, плазмонного резонанса. В последнем случае максимум полосы поглощения при 410 нм и выше соответствует частицам металлического серебра и подтверждает его включение в полимерную пленку. С помощью сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что содержание серебра на поверхности композитов, сформированных без хитозана, в 10-15 раз выше, чем с его добавкой. Это связано с тем, что благодаря комплексообразующим свойствам хитозана частицы серебра в его присутствии перераспределяются в глубину полимерной матрицы. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) получены функции распределения частиц серебра по радиусам со средними размерами от 10 до 20 нм. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что композиты полимер/серебро проявляют селективность к пероксиду водорода в растворе. Увеличение концентрации пероксида водорода приводит к росту скорости выделения кислорода и водорода. Для композитов полимер/серебро без ХТЗ плотность тока восстановления пероксида водорода в 5 раз выше, чем для композитов с ХТЗ, что может быть связано с укрупнением частиц Ag в присутствии хитозана и их перераспределением в объем полимера.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госпрограммы, проект № 0265-2014-0001 и программы фундаментальных исследований "Дальний Восток", грант №15-I-3-028

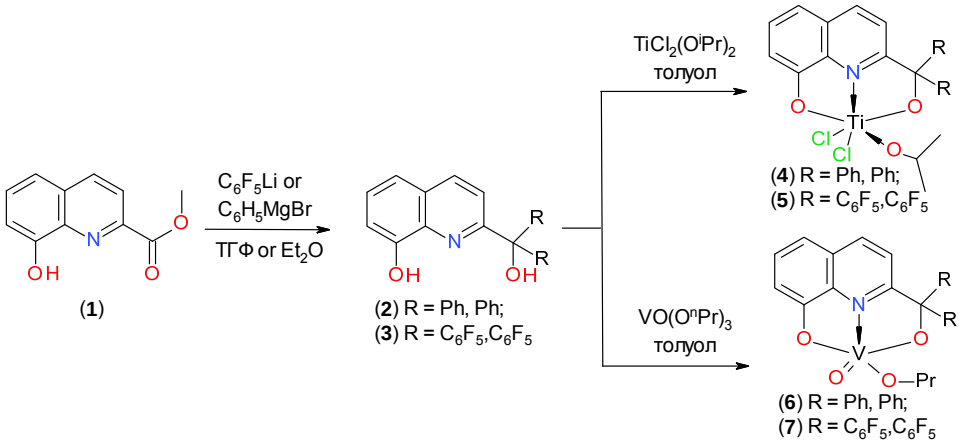
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА(+4) И ВАНАДИЯ(+5) С 2-[ГИДРОКСИ(ДИАРИЛ)МЕТИЛ]-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОМ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ α-ОЛЕФИНОВ

Колосов Н.А.[1], Гагиева С.Ч.[1], Тускаев В.А.[1], Булычев Б.М.[1]

[1] *МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

E-mail: kolosovna@mail.ru

Получены новые координационные соединения титана (+4) и оксованадия (+5), стабилизированные лигандом $[ONO]^2$-типа – 2-[гидрокси(диарил)метил]-8-гидрокси-хинолин. Состав комплексов подтверждён методами ЯМР и ИК спектроскопии и данными элементного анализа. Структура соединений **4** и **7** определена методом рентгеноструктурного анализа. В комплексе **4** координационный полиэдр у атома титана – искажённый октаэдр, в **7** – тетрагональная пирамида.



Активность ванадиевых комплексов в полимеризации этилена (активация $Et_3Al_2Cl_3/CCl_3CO_2Et$) составила 2345 кг ПЭ/(моль V ч атм), а титановых в присутствии Et_2AlCl/Bu_2Mg – порядка 4170 кг ПЭ/(моль V ч атм). Комплексы **4-7** также показали высокую эффективность в реакции сополимеризации этилена/1-гексена с высоким процентом внедрения сомономера (8-23 моль %). При этом титановый комплекс **5** показал активность в этой реакции в 1.3 раза более высокую, чем в гомополимеризации этилена. Найдено, что в каталитической системе **6-7**/$Et_3Al_2Cl_3/CCl_3CO_2Et$/толуол/1-гексен основной является реакция алкилирования толуола, приводящая к образованию изомеров гексил-, дигексил-, додецил- и тригексилтолуов (конверсия до 99%). В то же время титансодержащие комплексы катализируют реакцию полимеризации 1-гексена с образованием полигексена (степень изотактичности до 55%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-13-00682).

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ВЯЗКОСТНЫХ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, проспект Гагарина 23, корп. 5.
E-mail: kelena@ichem.unn.ru

В последние десятилетия широко развиваются методы контролируемой радикальной полимеризации (**КРП**), позволяющие получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, структурой и топологией. Данные методы нашли применение в различных областях полимерной химии и современного материаловедения, в том числе для синтеза присадок к топливам и маслам. Среди известных методов КРП направление радикальной полимеризации с участием агентов обратимой передачи цепи (**ОПЦ**) имеет несомненные преимущества. Данный подход достаточно прост и универсален, позволяет осуществлять полимеризацию широкого круга мономеров.

Нами разработана методика получения сополимеров на основе высших алкилметакрилатов фракции C_{10}-C_{14}. В качестве регуляторов полимеризации были выбраны два ОПЦ-агента: пропил-2-цианодитиобензоат (**ПТБ**) и S-(тиобензоил)тиогиликолевая кислота (**ТТК**), синтез сополимеров осуществлялся в присутствии 0.01 моль/л традиционного радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (**ДАК**) при температуре 80°С.

Показано, что вводимые ОПЦ-агенты по-разному влияют на кинетические параметры сополимеризации алкилметакрилатов, а также молекулярно-массовые характеристики сополимеров. ТТК не оказывает существенного воздействия на синтез сополимеров на основе эфиров C_{10}-C_{14} метакриловой кислоты в сравнении с использованием традиционного инициатора ДАК. В присутствии данного ОПЦ-агента наблюдается лишь незначительное уменьшение коэффициентов полидисперсности сополимеров. Введение в систему ПТБ позволяет осуществить процесс сополимеризации высших алкилметакрилатов в контролируемом режиме. При наличии ПТБ процесс сополимеризации протекает без автоускорения, и с увеличением конверсии происходит линейный рост среднечисленной и средневесовой молекулярных масс, а также снижение коэффициентов полидисперсности сополимеров до значения 1.16.

Синтезированные сополимеры апробированы в качестве вязкостных присадок к базовому компоненту нефтяного масла. Выявлено, что низкомолекулярные сополимеры, полученные в присутствии ПТБ, обладают несколько меньшей загущающей способностью, по сравнению с образцами, синтезированными только в присутствии ДАК, но вместе с тем характеризуются более высокой стабильностью к механической деструкции. Увеличение концентрации присадок позволяет добиться оптимальных вязкостных свойств масла без потери их стабильности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-03-00498).

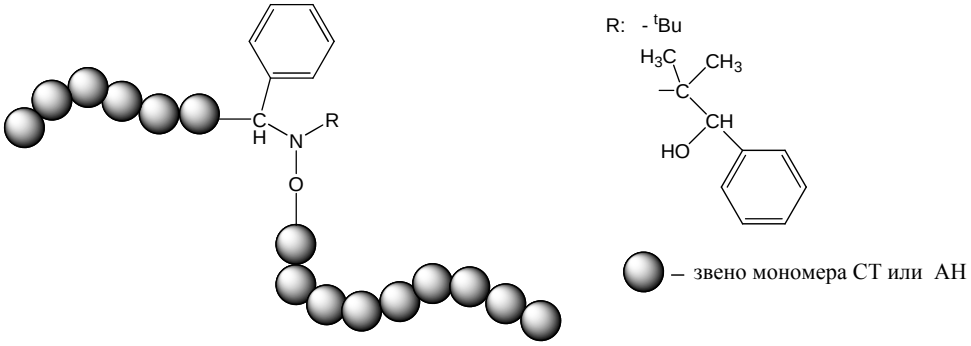
СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПРИ УЧАСТИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НИТРОКСИЛОВ

Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, проспект Гагарина 23, корп. 5.
E-mail: kelena@ichem.unn.ru

Создание новых материалов на базе полимеров с высокоорганизованной структурой и заданными молекулярно-массовыми характеристиками – это ключевая задача химии и технологии полимеров. Наиболее перспективными для этих целей являются методы контролируемой радикальной полимеризации, получившие широкое развитие в последние десятилетия.

В нашей работе получен широкий спектр блок-сополимеров на основе высокомолекулярных нитроксилов, содержащих полистирольные (**ПС**) или полиакрилонитрильные (**ПАН**) фрагменты:



Исходные макронитроксилы получали путем их формирования *in situ* при полимеризации соответствующих мономеров в присутствии нитронов различного строения и традиционного инициатора. Синтез блок-сополимеров проводили при 90-110°С на базе макронитроксилов и широкого круга виниловых мономеров: стирол (**СТ**), акрилонитрил (**АН**), метилметакрилат, октилметакрилат, метилакрилат, бутилакрилат, винилпирролидон, винилацетат, винилхлорид и итаконовая кислота. Полученные блок-сополимеры были отмыты от гомополимеров и охарактеризованы методом гель-проникающей хроматографии. Показано, что молекулярные массы сополимеров выше исходных макронитроксилов, коэффициенты полидисперсности блок-сополимеров имеют значения 1.43-2.2, за исключением продуктов на основе метакриловых мономеров, полидисперсность которых выше 2.7. Состав и строение блок-сополимеров определяли по данным ИК- и ЯМР-спектроскопий. Изучена надмолекулярная структура синтезированных блок-сополимеров методом атомно-силовой микроскопии и показано, что блок-соплимеры и смеси гомополимеров аналогичного состава образуют разную надмолекулярную структуру.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-03-00498).

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Корольков И.В.[1,2], Есжанов А.Б.[1], Козловский А.Л.[1,2], Горин Е.Г.[1,2], Здоровец М.В.[1,2,3], Лисовская Л.И.[4]

[1] Институт ядерной физики, Алматы, ул. Ибрагимова,1
[2] Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, ул. Сатпаева,1
[3] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[4] Казахский университет технологии и бизнеса, Астана, Кургальжинское шоссе, 23/2
E-mail: korolkovelf@gmail.com

В настоящее время большинство проводимых исследований в области разделения жидких и газообразных смесей направлены на разработку экологически чистых, энергосберегательных и эффективных систем основанных на мембранных процессах разделения. К таким процессам относится и метод мембранной дистилляции (МД). С целью увеличения эффективности МД, нами предпринята попытка изучения возможности использования трековых мембран (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Для использования таких мембран в процессе МД, необходимо повысить их водоотталкивающие свойства. Чаще всего для этого используют полисилоксановые полимеры и сополимеры, обладающие выраженной гидрофобной природой [1,2]. Проблема заключается в непрочности связи данных полимеров с поверхностью мембраны. Таким образом, гидрофобизация ПЭТФ ТМ является на сегодняшний день актуальной задачей.

В настоящей работе использовали ПЭТФ ТМ, полученные при облучении ПЭТФ-пленок толщиной 12 мкм ионами Ar с энергией 1,75 МэВ/нуклон, ускоренными на циклотроне ДЦ-60. После процесса травления в 2,2 М растворе NaOH при 85°C получили мембраны с размерами пор 150-500 нм, плотность пор $4 \cdot 10^7$ пор/см^2.

Гидрофобизация поверхности были достигнута методами УФ-инициированной прививочной полимеризации гидрофобных мономеров (триэтоксивинилсилана, 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата) с добавлением акриловой кислоты и N-винилимидазола, а также путем создания на поверхности прочных ковалентных связей с концевыми ОН-группами с дихлородиметилсиланом и 1H,1H,2H,2H-перфлурододецилтрихлоросиланом). Были изучены различные параметры, влияющие на эффективность гидрофобизации, такие как время облучения, влияние растворителя, концентрации мономеров, концентрации добавок. Степень гидрофобности оценивали при помощи определения краевого угла смачивания, наблюдали его повышение с 62,7° до 134°, что позволило успешно использовать данный тип мембран в мембранной дистилляции.

Ссылки

[1] Возняковский А.П.,. Кудояров М.Ф, Патрова М.Я., *Письма в журнал технической физики*, **2007**,*том 33*, С.86 – 94.

[2] Shi H., Tang A., Liang Q., Jiang Y., *RSC Adv.,* **2016**, *Vol.6,* P. 106540-106546

ФОТОИНИЦИИРОВАННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПЭТФ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ

Корольков И.В.[1,2], Машенцева А.А.[1,2], Горин Е.Г.[1,2], Здоровец М.В.[1,2,3]

[1] Институт ядерной физики, Алматы, ул. Ибрагимова,1
[2] Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, ул. Сатпаева,1
[3] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, ул. Мира, 19
E-mail: korolkovelf@gmail.com

Метод фотоинициируемой прививочной полимеризации (ФПП) в отличие от других способов модификации поверхности ряда полимеров, существенно не воздействует на субстрат, изменяя его механические и эксплуатационные свойства, так как энергия излучения является низкой, прививка проходит в мягких условиях и при низкой температуре. ФПП широко используется для модификации поверхности разнообразных полимеров, и основан на формировании радикалов на поверхности полимера при помощи фотоинициаторов, генерирующих радикалы при УФ-облучении или же сенсибилизаторов, способных отрывать атом водорода от полимерной цепочки после перехода их в возбуждённое состояние [1]. Образовавшиеся радикалы на поверхности образуют центры зарождения полимерной цепи по радикальному механизму.

Представляется интересным детальное исследование процесса ФПП, позволяющее проводить эффективную сопрививку акриловой кислоты и N-винилимидазола во всем объеме ПЭТФ ТМ, с последующим использованием модифицированных мембран в «smart» очистке жидких сред и в наносенсорике.

Фотоинициируемую прививочную сополимеризацию акриловой кислоты и N-винилимидазола проводили в водной среде после предварительной сорбции фотосенсибилизатора бензофенона по методике, описанной в работе [2]. Исследовано влияние времени облучения, концентрации мономера, состава мономерной смеси и растворителя на эффективность процесса прививочной сополимеризации. Полученные образцы были охарактеризованы методами ИК-, РФЭ- спектроскопией, термогравиметрией. Состав привитого сополимера был изучен методом колориметрии с использованием красителей толуидинового синего и оранжевого кислого, а также при помощи метода РФЭС. Степень прививки достигала значения 32%. Модифицированные мембраны проявили селективность при фильтрации белков бычьего сыворочного альбумина и лизоцима. Планируется дальнейшее использование полученных мембран в электрохимическом определении уранил-аниона низких концентраций в воде.

Ссылки

[1] Geismann C., Ulbricht M., *Macromolecular chemistry and physics*, **2005**, *Vol.206*, P.268-281.
[2] Korolkov I., Mashentseva A., Güven O, Taltenov A., *Nuclear instruments and methods B: beam interactions with materials and atoms*, **2015**, *Vol.365*, P.419-423.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ Si-O-Si ФРАГМЕНТЫ

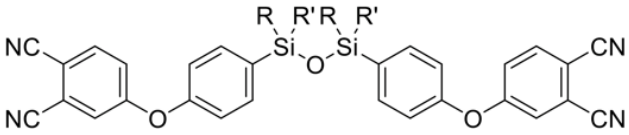
Коротков Р.Ф.[1], Джеваков П.Б.[2], Кемпан А.В[3].

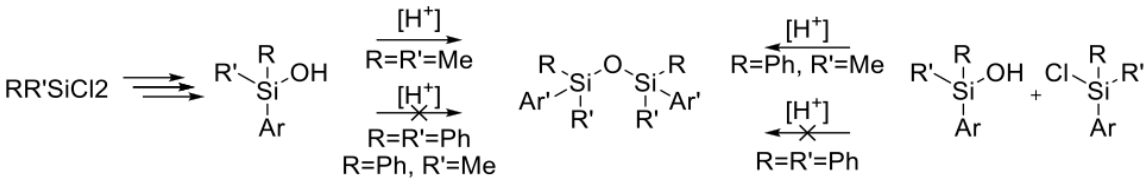
[1]*IV курс ФНМ МГУ им. М. В. Ломоносова.*
[2]*ИНУМИТ, Москва, Россия.*
[3]*Кафедра ХТиНМ ХФ МГУ, ИНУМИТ, Москва, Россия.*
E-mail: ro.korotkov@yandex.ru

Использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) в аэрокосмической отрасли позволяет снижать массу летательных аппаратов, увеличивая тем самым их грузоподъемность. Разработка высокотемпературных матриц, пригодных для переработки в композит технологически эффективными инжекционными методами позволит расширить области применения ПКМ.

В данной работе для снижения температуры стеклования фталонитрильного мономера было предложено ввести в его структуру гибкий Si-O-Si линкер. Для этого был разработан синтетический путь для получения мономера **1** с метильными заместителями при атомах кремния [1], который, однако, оказался непригоден для получения мономеров с фенильными заместителями при атомах кремния.

Мономер	R	R’	Tg, ºC
1	Me	Me	6
2	Me	Ph	40





Впервые синтезированный нами мономер **1** (T_c = 6 ºС) представлял собой вязкую жидкость, а мономер **2** – стеклообразную массу (T_c = 40 ºС). При этом вязкость расплава **1** (25,5 сПз при T = 150 ºС) позволяет рассматривать мономер для инжекционных методов формования ПКМ. Отверждение мономеров **1** и **2** в присутствии 4% (мольн.) м-АФБ с максимальной температурой 375 ºС приводит к образованию термостойких полимеров. Для полимера на основе мономера **1** теплостокйость составила $T_{тд}$ = 470ºС, а разложение как в аргоне, так и на воздухе начиналось при 500 °С [1]. Таким образом, увеличение технологичности мономера не привело к ухудшению термических свойств полученного из него полимера.

Литература:

1. Dzhevakov P. B. et al. Synthesis and polymerization of disiloxane Si–O–Si-linked phthalonitrile monomer //Mendeleev Communications. – 2016. – Т. 26. – №. 6. – С. 527-529.

СИНТЕЗ И ПЛАНИРОВАНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ, ВКЛЮЧАЯ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИОФЕНОВЫЕ ПЛЕНКИ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕСПЕКТИВЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коста-Белобржецкая Л. Н., Кочеткова Л. А.

Федеральное Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет «Петра Великого», Политехнический Университетский Колледж, Санкт-Петербург, Приморский пр., 63
E-mail:larbelkosta@yandex.ru

Полимеризация тиофена и его производных с использованием катализатора треххлористого железа и способом электрохимического получения полимеров на основе модицированных тиофеновых соединений изучены достаточно подробно [1]. Впервые региорегулярные поли-3-алкилтиофены были синтеризованы с применением реакции полимеризации, катализируемой $Ni(дффф)Cl_2$ (где дффф — 1,3-бисдифенилфосфинпропан), 0.5-1 мол.% мономера, в лаборатории Института Высокомолекулярных Соединений, Национальный Совет по Науки в Милане (Италия) по методике McCullough [2]. Региорегулярность звеньев Голова-Хвост в полимерах на основе модифицированных тиофеновых колец достигает 100%, что нельзя сказать о электрохимической реакции и полимеризации с треххлористым железом. Выход региополи-3-алкилтиофенов увеличен до 75% за счет реакции иодирования 3-алкилтиофена. Наряду с хорошо известными классическими полимеризациями также впервые были получены поли-3-метокситиофены путем полимеризации в плазме. Процесс полимеризации в разряде постоянного тока проводили на установке и по методике, описанным в [3]. Допированные поли-3-метокситиофеновые пленки, синтезированные в разряде постоянного тока, показали значительное увеличение значений проводимости [4] . Образцы модифицированных пленок были подробно характеризованы методом УФ и ИКР спектроскопии, ^1H ЯМР, изучены электропроводимость и другие физико-химические свойства с последующим допированием образцов и тестированием в сенсорах по определению качества оливковых масел. Результаты исследований и перспективы применения модифицируемых тиофеновых полимеров предлагаются.

Ссылки

[1] Kobayaschi M., Chen J., Chung T. C., Heeger A. J., Wudl F. *Synthetic Metals*, **1984**, *9*, 77.

[2] Belobrzeckaja L. N., Диссертация, «Sintesi e studio delle relazione proprietà-struttura di politiofeni coniugati", **2007**, Библиотека Академии Наук Линчеи, Рим, Италия.

[3] Belobrzeckaja Costa [Kosta] Larisa Nikolaevna, "Method of Polymerization of 3-methoxythiophene in Direct-Current Discharge", **2010**, Politecnico di Milano, Italy.

[4] Drachev A. I., Gil'man A., Belobrzeckaja-Costa L., 17th International Symposium on Plasma Chemistry, **2005**, Торонто, Канада, 732.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИЧИН ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ СИНТЕЗА

Крайник И. И., Береснев В. Н., Баранец И. В., Вершилов С. В.

Федеральное государственное унитарное предприятие Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская 1
e-mail: i.krainik@fgupniisk.ru

Во всех процессах эмульсионной полимеризации с применением биоразлагаемых ПАВ в качестве диспергатора, предотвращающего образование коагулюма в процессе синтеза, используется продукт поликонденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом – лейканол. Он является бионеразлагаемым веществом, поэтому для предотвращения загрязнения им сточных вод требуется создание дорогих систем очистки. Целью данной работы является определение причин гелеобразования в синтетических латексах и механизма действия диспергаторов.

Проведен синтез полистирольных латексов различной природы на неионных ПАВ. Образцы латексов, гелей и коагулюма исследованы микроскопически в режимах светлого поля, фазового контраста, скрещенных николей и дифференциально-интерференционного контраста. Установлено явление самоорганизации латексных частиц в упорядоченные фибриллярные, а затем и пластинчатые структуры. Дальнейшее термографическое исследование латексов позволило подтвердить наличие кристаллических структур и жесткой связанной водной структуры в геле. Проведено сравнение структуры геля со структурой флокулята, полученного при электролитной коагуляции латексов.

Показано влияние диспергаторов на критическую концентрацию мицелообразования (ККМ) неионных эмульгаторов

Изучено влияние введения лейканола и других нафталинпроизводных в систему полимеризации на устойчивость латексов, в процессе полимеризации с образованием коагулюма и во время хранения. Определено влияние структур полярных мономеров на агрегативную устойчивость полученных латексов. Показано влияние стопперов и ингибиторов радикальной полимеризации на агрегативную устойчивость полученных латексов.

Предполагается, что за процесс потери агрегативной устойчивости в латексах на неионных эмульгаторах ответственны свободные радикалы, существующие внутри полимермономерных частиц. Лейканол и другие диспергаторы, по видимому, служат в качестве ловушки радикалов. Доказательством активности свободных радикалов, остающихся в латексе при хранении, помимо показанного стабилизирующего воздействия стабильных радикалов и ингибиторов, являются изменения ММР полимеров в стабильных латексах и в твердом геле.

Разрабатывается способ синтеза диспергатора, обладающего способностью предотвращать образование коагулюма и повышать устойчивость латексов, со способностью встраиваться в полимерную цепь, не попадая в сточные воды.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С СОПОЛИМЕРАМИ ЭТИЛЕНА И ВЫСШИХ α-ОЛЕФИНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Кривогуз Ю.М., Песецкий С.С.

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель, 246050, ул. Кирова, 32а E-mail: otdel5mpri@tut.by

В докладе приводятся результаты исследования особенностей свободнорадикальной прививки транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты (ТЭДК) к макромолекулам смесей полиэтилена (ПЭ) и сополимеров этилена с высшими C_{3-8} α-олефинами (СЭО) в расплаве в процессе реакционной экструзии. Рассматривается также влияние функционализированных смесей ПЭ/СЭО (ПЭ/СЭО-п-ТЭДК) на структуру, механические, реологические, релаксационные свойства полиамидов (ПА6 и ПА66). Изучено взаимовлияние полимерных компонентов на выход привитых продуктов, реологические и высокоэластические свойства расплавов функционализированных смесей ПЭ/СЭО. Охарактеризованы важнейшие параметры структуры и свойств ПЭ/СЭО-п-ТЭДК. Установлено, что при прививке ТЭДК к смесям ПЭ/СЭО в структуре макромолекул ПЭ/СЭО-п-ТЭДК образуются привитые карбоксильные группы, способные химически взаимодействовать в расплаве с концевыми аминогруппами ПА66 и внутрицепными амидными группами, приводя к удлинению цепей макромолекул ПА и образованию межмолекулярных сшивок, что сопровождается ростом вязкости расплава. Более ярко данный эффект выражен для смесей с ПА66, в структуре макромолекул которого концентрация амидных групп более высокая, чем у ПА6. Определяющим фактором в обеспечении нужного диапазона варьирования реологических свойств расплава смеси ПА66 с ПЭ/СЭО-п-ТЭДК является концентрация ТЭДК, прививаемой к макромолекулам ПЭ и сополимера этилена с C_{3-8} α-олефином. Показано, что только при оптимальном значении концентрации ТЭДК обеспечивается требуемый уровень вязкости расплава и хорошая формуемость материала при его переработке по экструзионным технологиям. Показано, что смеси ПА с ПЭ/СЭО-п-ТЭДК обладают существенно более высокой (до 10 раз при температуре испытаний 23°С и -60°С) ударной вязкостью по Шарпи на образцах с надрезом по сравнению с исходными ПА, которая достигается вследствие формирова-ния в объеме блочных образцов микрогетерогенной структуры, обеспечивающей эффективное рассеивание механической энергии при ударном нагружении за счет мультиплетного крейзообразования. Таким образом, смешение алифатических ПА с функционализированными смесями ПЭ/СЭО позволяет получать смесевые композиты с улучшенной формуемостью и высокой ударной вязкостью, что предопределяет широкие возможности применения данных композитов для изготовления ударопрочных изделий технического назначения, в том числе получаемых по экструзионным технологиям [1].

[1] Jurkowski B., Pesetskii S.S., Krivoguz Yu.M. In: *Polyolefin Blends.* Ed. D. Nwabunma and T. Kyu. Wiley and Sons Inc. Hoboken, New Jersey, **2008**, *Ch.10*, 269–304.

СИНТЕЗ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ АКРИЛОНИТРИЛА

Кудышкин В.О., Абрарова З.М., Рашидова С.Ш.

Научно – исследовательский центр химии и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана, Ташкент, Узбекистан. E-mail carbon@uzsci.net

На сегодняшний день одним из перспективных направлений развития химии и технологии полимеров является получение высоконабухающих полимерных гидрогелей-суперабсорбентов, которые широко применяются во всем мире для производства санитарно-гигиенических изделий и в сельском хозяйстве. Для производства суперабсорбентов используется, в основном, ледяная акриловая кислота (АК). Основным промышленным способом получения АК является парофазное окисление пропилена. Однако гидролиз нитрилов также является распространенным способом синтеза карбоновых кислот. Этот подход представляется перспективным для реализации в Узбекистане в связи с имеющимися избыточными мощностями производства акрилонитрила (АН). Получение АК омылением АН разбавленной серной кислотой в присутствии гидрохинона и порошкообразной меди известно [1]. Однако данный подход характеризуется многостадийностью, сложностью и не позволяет получать очищенную АК, не содержащую воду. В связи с этим, целью настоящего исследования являлась разработка способа получения АК из АН, упрощение технологии, снижение времени синтеза и содержания воды в конечном продукте.

Синтез осуществляли взаимодействием нитрила акриловой кислоты, с разбавленной серной кислотой в присутствии гидрохинона в качестве стабилизатора и порошка металлической меди в качестве катализатора с последующей перегонкой и очисткой получаемой АК. Исследована зависимость условий синтеза (концентрация АН, и серной кислоты, время синтеза) на выход АК. Оптимальный выход АК наблюдается при соотношении АН: серная кислота 1:2 – 2,5. При этом удается добиться почти 80% выхода чистой АК по отношению к исходному. По сравнению с известным способом удалось упростить процесс, исключить стадию фильтрации и оптимизировать время синтеза.

Полученный продукт представляла собой ледяную АК, показатель преломления которой практически совпадает с литературными данными. Также факт образования мономера подтвержден методами ИК- и УФ- спектроскопии. Которые были идентичны с мономером импортного производства.

Таким образом, установлены оптимальные условия синтеза АК. Отработана и оптимизирована лабораторная технология получения мономера, а также условия его очистки до степеней, делающих АК пригодной для проведения полимеризации. Разработанный способ позволяет существенно упростить технологию получения акриловой кислоты из акрилонитрила по сравнению с известным способом. Акриловая кислота, полученная из акрилонитрила легко полимеризуется под действием инициаторов радикального типа. При этом основные кинетические закономерности ее полимеризации соответствуют классическим представлениям полимеризации акриловых мономеров.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ОЛИГОСТИРИЛМОНОКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ДИЭПОКСИДНОМ ОЛИГОМЕРЕ ЭД-20

Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р.

Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, Московской обл.,
E-mail: gurieva@isp.ac.ru

Методами UV-vis- и ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и вискозиметрии исследована реакция синтеза наночастиц серебра (НЧС) путем восстановления прекурсора олигостирилмонокарбоксилата серебра (ОС-COOAg), ММ=1000, ММР=1.1, [1,2] диэпоксидной смолой ЭД-20 в отсутствие отвердителя. Получены сферические наночастицы серебра, стабилизированные карбоксилатными лигандами, со средним диаметром 2 нм и с тенденцией к упорядоченному расположению в пространстве. Исследованы кинетические закономерности формирования наночастиц серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами в интервале температур 60-75^{o}C. Формирование НЧС осуществляется через образование дифильных комплексов карбоксилата серебра с эпоксидной смолой с последующим восстановлением $Ag^{+}\rightarrow Ag^{0}$ и образованием зародышей $(Ag^{0})_{n}$ по концам диэпоксидного олигомера (телехелика) и/или по олигомерной цепи. Измерены энергии активации формирования НЧС в «индукционном периоде» ($E_{a}\approx 140\pm 10$ кДж/моль), на стадии накопления ($E_{акт}\approx 100\pm 10$ кДж/моль) и энергия активации вязкого течения ЭД-20 ($E_{акт}=67$ кДж/моль). Малый размер и упорядоченное расположение в пространстве образующихся наночастиц серебра, очевидно, обусловлены формированием зародышей на фиксированном расстоянии в диэпоксидном олигомере-телехелике в условиях диффузионного ограничения реакции. Определена пороговая температура (75^{0}C), при которой из прекурсора ОС-COOAg в диэпоксидном олигомере формируются узкоразмерные НЧС.

Реакция восстановления ОС-COOAg диэпоксидным олигомером может использоваться для модификации наночастицами серебра эпоксидного связующего при создании нанокомпозита. Такой способ введения НЧС в эпоксидную матрицу с последующим добавлением аминного отвердителя представляется более удачным по сравнению с методом введения предварительно синтезированных НЧС (ex situ), которые не удается равномерно распределить в диэпоксидном связующем. При использовании метода синтеза НЧС в отверждающейся амином эпоксидной смоле (in situ) формирование НЧ происходит в условиях нарастающей вязкости реакционной системы, что может привести к их агломерации.

1. Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. №3. С. 354.
2. Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л. // Высокомолек. соед. // 2015. Б. Т. 57. № 6, С. 422.

АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ИЗОБОРНИЛАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗИЛДИТИОБЕНЗОАТА

Куликов Е.Е., Лудин Д.В., Зотова О.С., Зайцев С.Д., Дукова С.В., Полозов Е.Ю.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23/5
E-mail: kulikoff.eug@yandex.ru

Последние достижения в области синтеза новых полимерных материалов связаны с внедрением в процессы классической радикальной полимеризации «живых» процессов, позволяющих управлять структурой макромолекулярных цепей и молекулярно-массовыми характеристиками получаемых полимеров. Среди таких процессов в качестве наиболее универсального можно выделить радикальную полимеризацию, протекающую в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации. Преимуществами указанного метода являются его применимость к широкому кругу мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму, простота в исполнении, а также проведение процесса в условиях, мало отличающихся от проведения радикальной полимеризации в классическом варианте.

Целью данного исследования являлся синтез методом радикальной полимеризации по механизму ОПЦ амфифильных градиентных и блок-сополимеров изоборнилакрилата (ИБА) и метакриловой кислоты (МАК), исследование их молекулярно-массовых характеристик. Использование бензилдитиобензоата (БТБ) в качестве агента обратимой передачи цепи позволяет проводить сополимеризацию указанной мономерной пары в контролируемом режиме, т. е. по мере протекания процесса полимеризации наблюдается линейное увеличение среднечисловой молекулярной массы от конверсии, отсутствие гель-эффекта, выделенные из реакционной смеси полимеры обладают низкими значениями параметров полидисперсности. Использование полимерного агента ОПЦ на основе ИБА или МАК позволяет получать блок-сополимеры путем прибавления новой порции мономера, содержащего инициатор к полимерному агенту ОПЦ. Сополимеризация ИБА и МАК в условиях обратимой передачи цепи является прямым методом получения узкодисперсных сополимеров амфифильной природы с различным составом и микроструктурой цепи. Полученные сополимеры с узким ММР могут найти применение в качестве фоторезистов в электронно-лучевой литографии и литографии экстремального ультрафиолета.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА (IV) С ЛИГАНДАМИ OO, ONO И ONNO - ТИПОВ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Курмаев Д.А.[1], Колосов Н.А.[1], Зубкевич С.В.[1], Гагиева С.Ч.[1], Тускаев В.А.[1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет, Кафедра ХТиНМ, г. Москва, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 11.*
E-mail: DmitryKurmaev@mail.ru

Синтезирован ряд комплексов титана (IV) стабилизированных лигандами OO, ONO и ONNO типов. Комплексные соединения **1a - 5a** и **1b - 5b** были синтезированы в режиме “in situ” двумя различными подходами: путем металлирования лиганда посредствам Bu_2Mg или BuLi, соответственно, с последующим добавлением $TiCl_4$ (рис.1). Структуры комплексных соединений были подтверждены методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

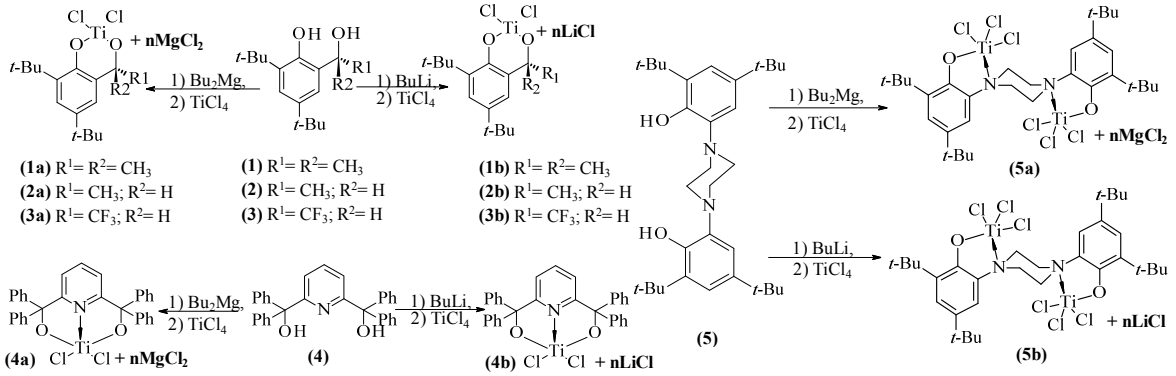


Рисунок 1. Схема синтеза координационных соединений **1a** – **5a** и **1b** – **5b**.

Комплексные испытывались в реакции полимеризации этилена без дополнительной очистки от хлоридов магния или лития. Из диаграммы 1 видно, что комплексы содержащие хлориды магния показывают существенно большие активности с обычными АОС.

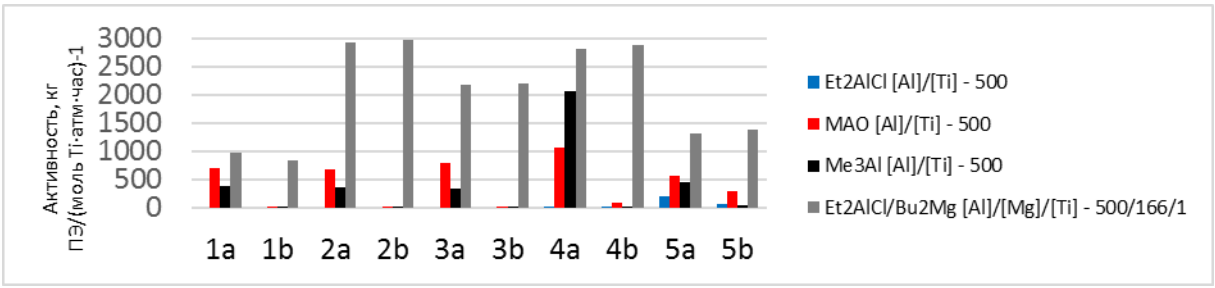


Диаграмма 1. Результаты исследования полимеризации этилена на каталитических системах с участием комплексов **1a - 5a**, **1b - 5b**.

Все образцы полиэтилена, имеют молекулярную массу свыше 1500000, о чем свидетельствует их нерастворимость в трихлорбензоле при 130 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17-03-00234).

СИНТЕЗ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

Кущев П.О., Слепцова О.В., Кузнецов В.А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Университетская пл., 1
e-mail:peter.kuschev@gmail.com

Металлсодержащие полимерные нанокомпозиты благодаря их специфическим функциональным свойствам вызывают несомненный научный интерес. Уникальный комплекс свойств таких нанокомпозитов обеспечивается наличием дисперсного металла и природой стабилизирующей его в дисперсном состоянии полимерной матрицы. В настоящей работе изучены условия иммобилизации в микросферах нерастворимого в воде сетчатого поли-N-винилкапролактама биологически активного наноразмерного серебра.

В работе использовали диализованную водную коллоидную дисперсию частиц сшитого поли-N-винилкапролактама, стабилизированного полимерным поверхностно-активным гидрофобномодифицированным полиакриламидом [1]. Гидродинамический радиус полимерных микросфер, определенный методом динамического светорассеяния, составлял порядка 120 нм.

Диспергирование серебра в полимерных микросферах осуществляли путем химического восстановления ионов серебра после насыщения ими полимерной матрицы. Обнаружено, что введение ионов серебра не вызывает коагуляцию полимерной дисперсии даже при существенном снижении электрокинетического потенциала. Наряду с ионно-электростатическим фактором устойчивости, обеспечиваемым частично гидролизованными до карбоксильных групп аминогруппами в поверхностно-активном полиакриламиде, действуют и другие факторы, имеющие неэлектрическую природу.

На основе измерений электрокинетического потенциала, порогов быстрой коагуляции, гидродинамического радиуса полимерных частиц и данных ИК спектроскопии выяснено, что ионы серебра удерживаются на поверхности полимерных микросфер за счет ионнообменной и специфической адсорбции.

Восстановление ионов серебра проводили такими известными в практике химического серебрения восстановителями как глюкоза, тартрат К, Na и сульфат Co (II) при комнатной температуре, что важно для обладающего термочувствительностью поли-N-винилкапролактама. Данные просвечивающей электронной микроскопии подтвердили иммобилизацию наночастиц металлического серебра в микросферах сетчатого поли-N-винилкапролактама при химическом восстановлении адсорбированных ионов серебра.

Микробиологические исследования в среде PPS с Azospirillum thiophilum BV-S бактериями выявили бактериостатическую способность полученных серебросодержащих нанокомпозитов.

Ссылки

1. V. A. Kuznetsov, P. O. Kushchev, I. V. Blagodatskikh, I. V. Ostankova, O. V. Vyshivannaya, O. V. Sleptsova // Colloid and Polymer Science, 2016, Vol. 294, P. 889–899.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОКАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ СОЕВОГО МАСЛА – ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ДЛЯ НОВЫХ УРЕТАНОВ

Левина М.А.[1], Милославский Д.Г.[2], Придатченко М.Л.[1], Горшков А.В.[1], Забалов М.В.[1], Тигер Р.П.[1]

[1] Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4
[2] Казанский национальный исследовательский университет, Казань, ул. К.Маркса, 68
E-mail:mira_lev@mail.ru

Полиуретаны без изоцианатов – новое направление зеленой химии полимеров, возникшее в последние годы в связи с возрастающими требованиями к защите окружающей среды. Среди немногих реакций, которые могут быть положены в основу создания неизоцианатных полиуретанов, весьма перспективны реакции первичных аминов с циклокарбонатами, а последние можно получать путем каталитической фиксации CO_2 эпоксидами. Зеленая химия полиуретанов предполагает также использование возобновляемого природного сырья, в частности триглицеридов различных ненасыщенных кислот – компонентов растительных масел, которые путем окисления переводятся в эпоксидированные аналоги, а затем по реакции с CO_2 – в олигомеры с циклокарбонатными функциональными группами в цепи.

Нами исследован процесс карбонизации эпоксидсодержащих производных соевого масла при 140°С и давлении диоксида углерода 1МПа в присутствии тетрабутиламмоний бромида в качестве катализатора и методом масс-спектрометрии установлен функциональный состав соответствующих триглицеридов по циклокарбонатным группам. Основным продуктом является триглицерид, содержащий два радикала карбонизованной линолевой (L) кислоты, бифункциональной по двойным связям, и один радикал олеиновой (O) – монофункциональной. Установлено также образование циклокарбонатсодержащих триглицеридов – производных линоленовой (Ln) кислоты (трехфункциональной по двойным связям) и насыщенных (бесфункциональных) кислот – стеариновой (S) и пальмитиновой (P). Конечный продукт является смесью более чем 20 компонентов, максимальная функциональность которых по циклокарбонатным группам (указана в скобках) варьируется от 0 до 6: PPL (**2**), PSS (**0**), POO (**2**), PLS (**2**), SSS (**0**), PLO (**3**), PLL (**4**), PLnO (**4**), OOO (**3**), PLnL (**5**), OLS (**3**), SLnS (**3**), OLO (**4**), LLS (**4**), OLnS (**4**), LLO (**5**), OLnO (**5**), LLL (**6**), LLnO (**6**), LLnL (**5**), LnLnO (**5**). При этом в смеси имеются также L- и Ln- содержащие триглицериды с гидроксильными группами в цепи, образующиеся при окислении соевого масла в результате побочной реакции с водой.

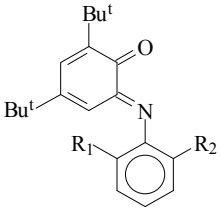
Изучены кинетические закономерности превращения олигомеров в гидроксиуретаны путем взаимодействия с н-бутиламином и показано, что реакционная способность циклокарбонатных групп олигомерной цепи втрое ниже, чем модельного этиленкарбоната. Методом DFT (PBE/TZ2P) рассчитаны активационные барьеры реакции и установлено строение циклических переходных состояний.

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ *О*-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВ

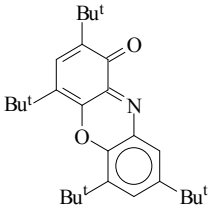
Лизякина О.С. [1] Ваганова Л.Б. [1] Чегерев М.Г. [1,2] Пискунов А.В. [1,2] Гришин Д.Ф. [1]

[1] Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
[2] Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Целью работы явился сравнительный анализ влияния *о*-иминобензохинонов различного строения (***1а-г)*** на процесс полимеризации метилметакрилата (**ММА**), инициируемый динитрилом азоизомасляной кислоты (**ДАК**).



1а-г**: $R_{1,2}$ = Me **(а)**, R_1 = Me, R_2 = Et **(б)**, $R_{1,2}$ = Et **(в)**, $R_{1,2}$ = Pr^i **(г)



2

Установлено, что при 50°С в эквимольном соотношении с инициатором *о*-иминобензохиноны ***1а-в*** смещают гель-эффект во времени, а ***1г*** снижает выход полиММА до ~ 10%. При 70-90°С введение ***1а-г*** позволяет провести полимеризацию ММА без автоускорения, при этом в случае ***1а-б*** для этого требуется большая концентрация, чем для ***1в-г***. Увеличение концентрации ***1а-г*** или повышение температуры снижают предельную степень превращения ММА.

Среднечисленная молекулярная масса (**ММ**) полиММА при введении ***1а-г*** линейно возрастает с конверсией. В случае ***1в-г*** коэффициенты полидисперсности удается сохранить в пределах ~ 1.4-2.0 вплоть до предельных степеней превращения ММА.

Отличия во влиянии ***1а-г*** на полимеризацию ММА, по-видимому, связаны с их различной склонностью к побочному образованию феноксазиновой формы. Действительно, при введении **2** выход полиММА не превышает 30% даже при 90°С. Значения ММ полимера при этом не зависят от конверсии, что указывает на необратимый характер взаимодействия **2** и растущих радикалов.

Показано, что в условиях УФ-облучения (при 30-50°С) конверсия ММА при введении и ***1а,*** и ***1г*** не превышает 20-30%. Численные значения ММ ПММА при этом с течением времени не изменяются.

Таким образом, эффективность регулирования кинетических параметров полимеризации ММА и молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимеров *о*-иминобензохинонами **1а-г** зависит как от их состава, так и температуры процесса.

Благодарность

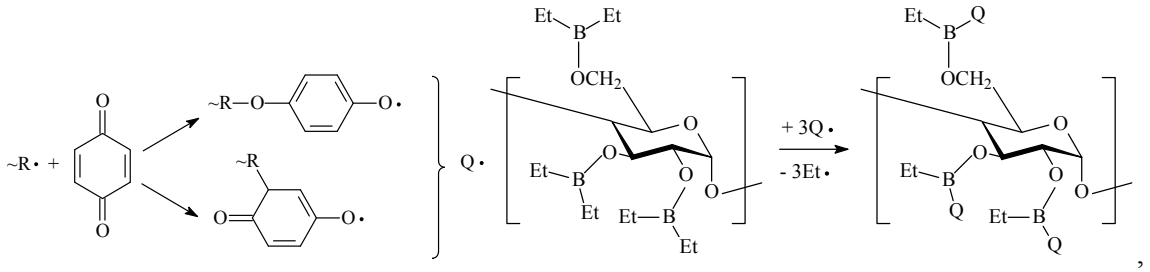
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №17-03-00498).

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА НА КРАХМАЛ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛБОРА И *n*-БЕНЗОХИНОНА

Лудин Д.В.[1], Кузнецова Ю.Л.[1], Зотова О.С.[1], Куликов Е.Е.[1], Зайцев С.Д.[1]

[1] ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail: dymass@rambler.ru

Крахмал – один из самых доступных и распространенных полисахаридов, получаемых из возобновляемых источников сырья. Как и другие полисахариды, он термодинамически не совместим с большинством синтетических полимеров. Сополимеры крахмала с виниловыми мономерами имеют ряд уникальных свойств, обусловливающих его широкое применение в качестве флокулянтов и суперабсорбентов. Для придания крахмалу необходимых свойств часто используется привитая сополимеризация, однако проведение этого процесса сопряжено с рядом трудностей, ввиду низкой растворимости крахмала. Цель настоящей работы – разработка и оптимизация нового подхода к синтезу привитых сополимеров крахмала. Для синтеза привитых сополимеров была использована двухстадийная методика. Первая стадия – борирование гидроксильных групп крахмала. Борированный крахмал растворим в большинстве органических растворителей, благодаря чему этап сополимеризации может быть проведен в гомогенных условиях. Вторая стадия – привитая сополимеризация метилакрилата в присутствии *n*-бензохинона. Использование последнего обусловлено необходимостью наличия в системе кислородцентрированных радикалов, способных реализовывать механизм S_R2-замещения:



где ~R – ПМА-макрорадикал.

Факт образования привитого сополимера был доказан методами ЯМР-спектроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Кривая молекулярно-массового распределения привитого сополимера имеет унимодальный характер. Для оценки молекулярных масс цепей ПМА и крахмала была осуществлена селективная ферментативная деструкция гибридного сополимера. По данным ГПХ-анализа, молекулярная масса цепей ПМА и крахмала составляют $M_n = 12.1 \cdot 10^3$, $M_n = 20.8 \cdot 10^3$ соответственно; мольная доля ПМА в сополимере составляет $\langle F \rangle = 0.52$. Привитой сополимер более устойчив по отношению к термической деструкции, чем соответствующие гомополимеры. Пленки сополимеров обладают высокой поверхностной энергией Гиббса ($\gamma_s = 71.5$ мДж $\cdot$ м$^{-2}$), что доказывает их амфифильную структуру.

СИНТЕЗ ПОЛИЛАКТИДА В РАСТВОРЕ

Лукьянов А.Е., Зиновьев А.Л.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина 30
E-mail:a.e.lukianov@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры на основе гидроксикарбоновых кислот из-за своей отличной биосовместимости с организмом человека нашли широкое применение в медицине. Они применяются для изготовления лекарственных оболочек, имплантатов, скаффолдов, пленок и т. п. изделий [1, 2]. Наиболее распространенным полимером этого типа является полилактид (полимолочная кислота) и его сополимеры. В настоящее время в промышленности и в лабораторных условиях в основном используют следующие способы синтеза полилактида: микробиологический способ; прямая поликонденсация молочной кислоты (МК); поликонденсация раствора МК с азеотропной отгонкой воды; полимеризация лактида с раскрытием цикла.

Полимеризация очищенного лактида [3] с раскрытием цикла в инертной атмосфере азота при постепенном повышении температуре до 200 °С (катализатор октоат олова) приводит к образованию полимера с молекулярной массой до 140 kDa. К сожалению, этот процесс многостадиен. Поэтому представляло интерес также оценить возможность использования азеотропной отгонки воды из водного раствора молочной кислоты [4, 5] для получения полилактида.

Полимеризацию 80%–го раствора L–молочной кислоты проводили в круглодонной колбе, снабженной насадкой Дина-Старка и обратным холодильником в присутствии толуола.

В зависимости от времени реакции полимеризации (от 8 часов до 72 часов) молочной кислоты и организации рецикла толуола был получен полилактид с различной молекулярной массой (8…52 kDa). Также ММ полимера зависит от качества используемого сырья.

Анализ и идентификация продуктов осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700), гель-проникающей хроматографии (AGILENT TECHN. 1200, калиброванный по полистиролу).

Ссылки

[1] Кедик С.А., Жаворонок Е.С., Седишев И.П., Панов А.В., Суслов В.В., Петрова Е.А., Сапельников М.Д., Шаталов Д.О., Ерёмин Д.В. *Разработка и регистрация лекарственных средств,* **2013**, *2*, 18-35.

[2] Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y. G. *eXPRESS Polymer Letters*, **9**, *5*, 435-455.

[3] Яркова А.В., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т. *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология,* **2014**, *57*, 66-68.

[4] Cadar O., Cadar S., Şenilă M., Majdik C., Roman C. Studia Universitatis Babes-Bolyai, **2011,** *56*, 57-63.

[5] Фомин В.А., Коровин Л.П., Белодед Л.Н., Курский Ю.А., Шкуренко С.И., Монахова Е.В., Петров А.Г. *Пластические массы,* **2009**, *12*, 11-17.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРОВ И 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

Мазильников А.И.[1], Камалиев И.Ф.[2], Зарипов И.И.[1], Гумеров А.М.[2], Давлетбаева И.М. [1, 2]

[1] *Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, 420008 Кремлевская 29/1*
[2] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68.*
mazillove001@gmail.com

Одним из современных направлений развития химии и материаловедения является создание материалов с пористой структурой. Полимеры с микроразмерными и переходными порами используются в качестве носителей катализаторов, подложек для сенсоров, молекулярных фильтров, многофункциональных мембран, оптических материалов, прозрачных защитных систем. Перспективным подходом к созданию оптически прозрачных мезопористых полимеров оказался синтез блок-сополимеров путем полиприсоединения 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) к макроинициаторам анионной природы, представляющим собой калий-замещенные открыто-цепные аналоги краун-эфиров (поданды).

Несмотря на большой объем работ, направленных на изучение реакций 2,4-толуилендиизоцианата, инициируемых макроинициаторами, остались проблемы, связанные с влиянием природы растворителя на механизм протекания реакций. Остается не изученным влияние строения макроинициатора на реакции ТДИ, на закономерности взаимодействия и особенности формирования надмолекулярной структуры полимеров, полученных при дополнительном введении в реакционную систему полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов, функционализированных эпоксидной группой (Gl-POSS).

В данной работе исследовано влияние природы растворителя и сокатализаторов на механизм реакций ТДИ, инициируемых калий-замещенными блок-сополимерами оксидов пропилена и этилена (ППЭГ). Исследовано влияние содержания концевых оксиэтиленовых блоков в составе макроинициатора на возможность раскрытия изоцианатных групп ТДИ по связи C=O с последующим формированием О-полиизоцианатов и на особенности надмолекулярной организации образующихся при этом амфифильных блок-сополимеров. Установлено что содержание оксиэтиленовых блоков в составе блок-сополимера существенно влияет на надмолекулярную организацию полимеров. Показано, что способ формирования пористой структуры полимеров на основе ППЭГ, ТДИ и GL-POSS зависит от содержания последнего. Установлено что химическое строение внутренней поверхности пор зависит не только от содержания в исходной полимеробразующей системе GL-POSS, но и содержания периферийных ПОЭ блоков в составе ППЭГ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ: рег. № 4.5135.2017/БЧ

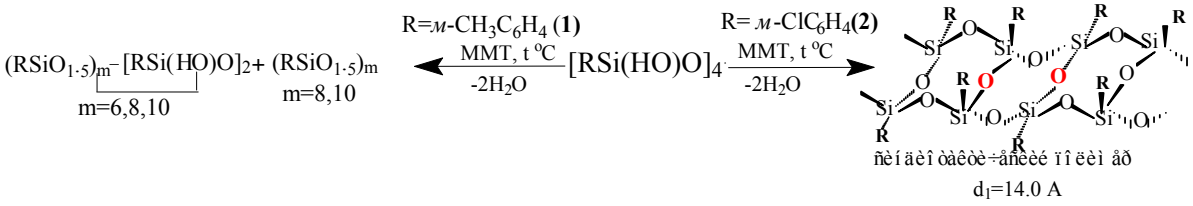
СИНТЕЗ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ИЗОМЕРОВ $[R(HO)SiO]_4$ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ СО СЛОЕВОЙ СТРУКТУРОЙ

Петрова И.М., Иконников Н.С., Перегудов А.С., Стрелкова Т.В., Макарова Н.Н.

Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН , Москва, ул.Вавилова 28
E-mail:nmakar@ineos.ac.ru

Недавно мы сообщали о получении стереорегулярных циклолинейных полифенилсил-сесквиоксанов реакцией поликонденсации изомеров 2,4,6,8-тетрагидрокси- 2,4,6,8-тет-рафенилциклотетрасилоксана: все *цис*, *цис-транс-цис* и все *транс* в присутствии соеди-нений со слоевой структурой [1,2]. Методом ^{29}Si ЯМР спектроскопии подтверждено, что конформация исходных стереоизомеров циклосилоксанов в разном соотношении сохра-няется в реакции поликонденсации при образовании стереорегулярных полифенилсил-сесквиоксанов [3]. Для выяснения индуктивного и стерического влияния заместителей у атома кремния в органоциклотетрасилоксанах на процесс интеркаллирования в галереи слоистого силиката Na+ -ММТ (монтмориллонита) в реакции поликонденсации синтези-рованы изомеры все *цис*-(тетрагидрокси)(тетра -*м*-толил)- (**1**) и *цис-транс* -*цис*-(тетрагид-рокси)(тетра-*м*-хлорфенил)циклотетрасилоксаны (**2**) реакцией гидролитической поликон-денсации *м*-толил- и *м*-хлорфенилтрихлорсиланов.

Методами ^{29}Si ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии ХИАД, ГПХ, вискозиметрии обнаружено, что поликонденсациия изомера **1** в растворе при 110-150 ^{o}C в присутствии ММТ приводит в основном к клеткоподобным соединениям с разной структурой, в то время как поликонденсация изомера **2** в аналогичных условиях ведет к образованию стереорегулярного циклолинейного полиорганосилсесквиоксана по схеме:



Этот факт указывает на возможность получения реакцией поликонденсации в присутст-вии соединений со слоевой структурой других полиорганосилсесквиоксанов с большим, чем у фенильного заместителя Ван-дер-Ваальсовым радиусом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00389)

Ссылки

[1] Petrova I., Buryak A., Peregudov A., Strelkova T., Kononova E., Bushmarinov I., Makarova N. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 229.

[2] Петрова И.М., Буряк А.К., Долгушин Ф.М., Перегудов А.С., Клеменкова З.С., Макарова Н.Н. *Изв.РАН, Сер.хим.,* **2014**, *№10,* 2395.

[3] Makarova N. , Peregudov A. , Klemenkova Z., Petrova I. *Mendeleev Commun*., **2015**, *25,* 283.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА, АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ КОМПЕНСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ ПРИ РАДИКАЛЬНОМ ИНИЦИИРОВАНИИ

Маткивская Ю. О., Семенычева Л.Л.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail: yulia-univer@mail.ru

Получение сополимеров однородного состава является важной практической задачей. Как было показано ранее [1], метод радикальной компенсационной сополимеризации позволяет успешно получать однородные двойные сополимеры из мономеров существенно различающихся по активности: алкил(мет)акрилатов с винил-н.бутиловым и винил-изо-бутиловым эфирами при инициировании динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), причем процесс проходит с высокой скоростью до глубоких степеней превращения активного мономера в стационарном температурном режиме.

В данной работе проведено исследование особенностей компенсационной сополимеризации на элементорганических инициаторах (триалкилборанов в сочетании с кислородом и дитрет.бутилперокситрифенилсурьмой) бутилакрилата и винилбутилового эфира, исследованы свойства полученных сополимеров с применением современных физико-химических методов. Установлено, что многие параметры процесса и характеристики сополимеров идентичны, полученным на ДАК.

Кроме того, в аналогичных условиях на ДАК проведен синтез двойных сополимеров стирола и алкил(мет)акрилатов (бутилакрилата, бутилметакрилата, 2-этилгексилакрилата), а также тройных сополимеров, включающих также винилбутиловый эфир. Охарактеризован их состав и строение. Методом двойного детектирования (УФ- и рефрактометрического) гель-проникающей хроматографии показано, что для бинарных и тройных сополимеров наблюдается равномерное распределение звеньев стирола в макромолекуле.

Новые сополимеры испытаны в качестве модификаторов вязкости смазочных масел на примере синтетической основы – диоктилсебацината (ДОС). Выявлены хорошая загущающая способность и устойчивость растворов к механической деструкции в модельных условиях по ГОСТ 6794-75. Это косвенно подтверждает однородность состава сополимера. Получены сравнительные данные о свойствах растворов в ДОС новых сополимеров и коммерческих присадок.

Ссылки

[1] Гераськина Е.В. Синтез сополимеров на основе виниловых мономеров с применением компенсационного метода и их использование в качестве модификаторов вязкости смазочных масел. Дисс. канд. хим. наук. Н.Новгород. 2015 г ., 186 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕИНСОДЕРЖАЩИХ НОВОЛАКОВ И СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Бузин М.И., Клеменкова З.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской Академии Наук 119991, Москва, ул. Вавилова, 28 .
E-mail: machul@ineos.ac.ru

Известны фенолформальдегидные флуоресцеинсодержащие резолы и сшитые сополимеры на их основе, которые обладают флуоресцирующим эффектом и имеют достаточно высокие для данного класса полимеров термические и прочностные характеристики, а также обладают электроактивными свойствами [1-3]. Однако исходные резолы имеют недостаточную стабильность в процессе длительного хранения, в результате чего наблюдается постепенное изменение таких важных технологических характеристик, как растворимость и вязкость раствора, содержание реакционноспособных метилольных групп, молекулярная масса и другие, что осложняет технологию полученияи ограничивает возможность их использования.

Поэтому актуальной является задача получения более стабильных фенолформальдегидных аналогов, а именно флуороесцеинсодержащих соолигомеров новолачного типа, а также сшитых сополимеров на их основе, что и явимлось предметом настоящих исследований.

Новолаки получены с высоким выходом (86-88%) при взаимодействии флуоресцеина и фенола при их весовом соотношении соответственно 5:95 - 40:60 с формальдегидом при мольном соотношении фенолов и формальдегида 1:0,7 при температуре 90-100^{o}C в водном растворе в присутствие кислотнго катализатора.

На их основе путем термического отверждения в присутствие отвердителя (уротропина или диметилольного производного п-крезола) получены сшитые сополимеры, которые в сравнении с отвержденными флуоресцеинсодержащими резолами имеют более высокую термостойкость (T_{10} и T_{20} для них составляют 450 и 500^{o}C соответственно, для отвержденных резолов значения этих показателей равны 295 и 465^{o}C), а также несколько более высокое разрушающее напряжение при изгибе, которое достигает значения 49,0 МПа (для аналога 43,8 МПа).

Сополимеры могут быть использованы при создании композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Ссылки

[1] Сергеев В.А., Коршак В.В., Шитиков В.А. Высокомолек. соед., **1967,** А19, .1952.
[2] Сергеев В.А., Коршак В.В., Шитиков В.К.. Высокомолек. соед., **1968,** А10, .2304
[3] . А.Н.Лачинов, С.Н.Салазкин Патент РФ, **2005,** № 2256967.

АЛЮМОСИЛИКАТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ - ИНИЦИАТОРЫ ОКСОРАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Менделеев Д.И., Харькова Е. М., Герасин В.А.

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29
E-mail: dmen@ips.ac.ru

Одним из путей достижения биодеградабельности полиэтилена является введение различных добавок, в частности солей или металлов переменной валентности. Инициированные или сенсибилизированные ими фотохимические реакции вызывают деструкцию и окисление макромолекул ПЭ под действием солнечного света или УФ-облучения, что облегчает дальнейшее их разложение под действием биологических агентов в естественных условиях.

На основе слоистых алюмосиликатов – Na-монтмориллонита (Na-ММТ) были синтезированы и охарактеризованы методами РСА и РФА нанонаполнители, содержащие в качестве обменных катионов различные переходные металлы: Ni, Co, Fe, Cu, Mn. Отработаны подходы, позволяющие обеспечить термодинамическую совместимость ПЭ с комплексным наполнителем и получена серия нанокомпозитов.

Изучено фотоокисление композитов под действием УФ-облучения и состав образующихся в полимере функциональных групп. Показана эффективность созданных нанонаполнителей-сенсибилизаторов фотоокислительной деструкции как по отдельности, так и в присутствии специальным образов подобранных сомодификаторов (пластификаторов, технологических добавок и т.д.). На основе результатов ИК-спектрального анализа исходных и УФ-облученных пленок, были разработаны критерии оценки сравнения скорости фоторазложения и выбраны условия эксперимента. Показано, что разложение может протекать по следующим механизмам:
1) окисление с образованием кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и т.д.
2) разрыв основной цепи ПЭ и образование терминальных винильных групп. Нанонаполнители существенно увеличивают скорость окисления цепи ПЭ. По эффективности активирования фотоокисления в условиях эксперимента их можно расположить в ряд Fe-ММТ > Na-ММТ > Ni-ММТ ≈ Mn-ММТ > Co-ММТ. Введение железосодержащего наполнителя снижает время разложения плёнок полиэтилена в 4,5-5 раз. По эффективности инициирования разрывов цепи с образованием ненасыщенных групп модифицированные силикаты можно расположить в ряд Na-ММТ > Ni,Mn,Co,Fe-ММТ.

Таким образом, полученные монтмориллониты, содержащие ионы переходных металлов, являются эффективными активаторами разложения, при сравнительной простоте и технологичности их получения и введения в полимер.

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА (ПРОПИЛЕНА) И 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА С КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПО СОСТАВУ *анса*-ЦИРКОНОЦЕНОВ C_2 –СИММЕТРИИ

Мешкова И.Н.[1], Киселёва Е.В.[1], Щеголихин А.Н.[2], Крашенинников В.Г.[1]

[1]*Институт химической физики им.Н.Н.Семёнова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина 4* [2]*Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина 4*

Функционализация полиолефинов для создания материалов с новым комплексом свойств (повышенными адгезией, проницаемостью, способностью к окрашиванию) может осуществляться сополимеризацией этилена (пропилена) с циклическими мономерами, которые из-за наличия в их структуре реакционноспособных двойных связей способны принимать участие в пост-полимеризационных полимераналогичных превращениях и образовывать в полимерной цепи полярные группы. **Цель работы** – исследовать кинетику гомо- и сополимеризации этилена (пропилена) с 5- этилиден-2-норборненом (ЭН) в присутствии катализаторов на основе *анса* – цирконоценов C_2 симметрии, различающихся типом мостика и заместителя в инденильном лиганде, *анса*-Et[Ind]$_2$ZrCl_2/MAO (1), *анса*-Me_2Si[Ind]$_2$ZrCl_2/MAO (2), *анса*-Me_2C[Ind]$_2$ZrCl_2/MAO (3), *анса*--Et[IndH_4]$_2$ZrCl_2/MAO (4) и *анса* -Me_2C[(t-Bu)Ind]$_2$ZrCl_2/MAO (5); установить влияние природы катализатора на активность гомо- и сополимеризации олефинов, молекулярную массу ПЭ и ПП, состав и теплофизические и оптические свойства сополимеров, осуществить реакцию озонолиза двойных связей, содержащихся в структуре полученных сополимеров. В сополимеризации этилена (пропилена) с ЭН наблюдается региоселективное внедрение циклического сомономера в основную полимерную цепь, боковая двойная его связь не принимает участие в сополимеризации. В результате каждое звено ЭН в сополимере содержит этилиденовую группу. Данные, полученные при определении составов сополимеров расчётным путём, исходя из выхода сополимерных продуктов и расхода этилена (пропилена), а также найденные из ^{13}C ЯМР спектров сополимеров и методом озонирования сополимеров, хорошо коррелируют между собой. Согласно кинетическим результатам по гомополимеризации этилена и расходу этилена в сополимеризации этилена с ЭН наиболее активным из исследованных *анса* – цирконоценовых катализаторов является катализатор (5) с Me_2C мостиком и t-Bu заместителем, по выходу сополимерных продуктов – катализатор (1) с Et мостиком. Рассчитаны константы реакционной способности этилена и ЭН сомономеров. Введение t-Bu заместителя в инденильный лиганд цирконоцена (катализатор 5) сильно затрудняет вхождение циклического сомономера. В случае замещённого норборнена на способность ЭН внедряться в сополимерную цепь влияют стерический объём и гибкость мостика в *анса* – цирконоцене. Тенденция к чередованию сомономерных звеньев в сополимерах в присутствии цирконоцена с Et- мостиком выше, чем при использовании катализатора с Me_2Si- мостиком. От содержания и распределения сомономерных звеньев в макроцепи зависят плотность, теплофизические и оптические свойства сополимеров. Самой высокой температурой стеклования Tc характеризуются аморфные сополимеры, полученные с катализатором (1). Полярные группы в озонированных сополимерах этилена (пропилена) и 5-этилиден-2-норборнена были идентифицированы с помощью ИК- и КР-спектров.

АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ МОНОМЕРОВ

Минеева К.О.[1], Вишневецкий Д.В.[1], Беканова М.З.[1], Губина Н.С.[1], Плуталова А.В.[1], Зотова О.С.[2], Зайцев С.Д.[2], Черникова Е.В.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
[2] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
Email: komineyeva@ya.ru

Разработка методов управления физико-химическими свойствами макромолекул путем осуществления управляемого синтеза сополимеров заданной архитектуры, например, с заранее заданной последовательностью звеньев в макромолекулах и их длиной, а также узким молекулярно-массовым распределением является одной из важнейших проблем современной полимерной химии.

В настоящей работе для решения этой проблемы используется радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) применительно к мономерам разной полярности под действием гидрофильных и гидрофобных низкомолекулярных и полимерных ОПЦ-агентов в растворителях различной полярности. В качестве гидрофильных мономеров использовали акриловую кислоту и гидроксиэтилакрилат, в качестве гидрофобных – стирол и н-бутилакрилат. Сополимеризацию проводили под действием низкомолекулярных и полимерных ОПЦ-агентов на основе симметричных тритиокарбонатов в массе и растворе ДМФА при 80°С.

Установлено, что “живой” механизм полимеризации реализуется для исследованных систем в широком интервале составов мономерной смеси и независимо от природы выбранного ОПЦ-агента.

Относительная активность мономеров зависит не только от полярности реакционной среды, но и от гидрофильности/гидрофобности ОПЦ-агента. Так, для сополимеризации стирола и акриловой кислоты в массе под действием дибензилтритиокарбоната $r_{АК}$=0.15 и $r_{Ст}$ =0.25, в ДМФА $r_{АК}$=0.08 и $r_{Ст}$ =0.85, под действием полистиролтритиокарбоната $r_{АК}$=0.11 и $r_{Ст}$ =0.54 и под действием полиакриловой кислоты тритиокарбоната $r_{АК}$=0.08 и $r_{Ст}$ =3.03.

Обнаруженные эффекты изменения относительной активности мономеров обсуждаются с позиций эффекта избирательной сольватации мономеров.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00131).

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мойкин А.А.[1,2]

[1] ООО «НПП Квалитет», Московская обл., г. Люберцы, Котельнический проезд, 4,
[2] ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23
E-mail: maa3010@mail.ru

При добыче и транспортировке нефти используется широкий ассортимент реагентов. Большое значение для перекачки нефти имеет снижение ее температуры застывания. Для этого используются полимерные депрессорные присадки. Принцип действия этих реагентов основан на предотвращении образования трехмерных структур парафинов, входящих в состав нефтей. На каждом месторождении нефть различается по своему составу, поэтому для каждого вида нефти требуется подбор мономеров и условий синтеза депрессорных присадок. Проведены работы по синтезу полимеров на основе алкил (мет)акриловых мономеров с различными алкильными радикалами и проведена оценка их эффективности на нефтях различных месторождений. Установлено, что синтезированные полимеры позволяют снижать температуру застывания и динамическую вязкость нефти, что позволяет снизить энергетические затраты на перекачку. Для придания полимерам диспергирующих свойств в состав полимеров введены специальные мономеры с полярными группами. Проведена оценка их эффективности как ингибиторов асфальто-парафиновых отложений

При производстве универсальных всесезонных масел (моторных, трансмиссионных, гидравлических) используются загущающие присадки, которые обеспечивают маслам необходимые эксплуатационные свойства (стабильность вязкости при различных температурах, стойкость к механической деструкции, низкотемпературные характеристики). Для этих целей широко используются загущающие присадки на основе алкилметакрилатов. Преимущество радикальной полмеризации состоит в возможности управления функциональными свойствами полимеров за счет подбора мономеров, инициаторов и добавок. Это позволяет организовать производство широкого ассортимента загущающих присадок с заданными свойствами.

В рамках отработки технологии получения полимеров с заданными свойствами проведены эксперименты по радикальной (со)полимеризации в различных, известных на сегодня режимах – радикальная полимеризация в присутствии передатчиков цепи, с применением добавок элементоорганических соединений, добавок, обеспечивающих полимеризацию по методу «псевдоживой» радикальной полимеризации, а также компенсационным способом в избытке одного из мономеров.

Проведена оценка в маслах реологических свойств полученных (со)полимеров, а также их стойкость к механической деструкции. По результатам работ поставлен на производство ряд новых полимерных присадок для нужд нефтеперерабатывающей промышленности.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (ПВХ)

Момзяков А.А., Яковлев И.Д., Фадеева К.С., Мустафин Т.Н., Дебердеев Т.Р.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, ул. Карла Маркса 68

В настоящее время области применения поливинилхлорида (ПВХ) охватывают практически все сферы деятельности человека. ПВХ находит применение в первую очередь в производстве жестких труб и фитингов (канализация, газо- и водоснабжение), листов и жестких пленок и др [1]. Однако, недостаток ПВХ заключается в невысокой температуре деструкции полимера, что вызывает необходимость модифицирования полимера термостабилизирующими добавками на основе солей карбоксилатов двухвалентных металлов (стеараты кальция, магния, бария, цинка, кадмия и т.д.). Традиционная технология синтеза карбоксилатов двухвалентных металлов, рассматриваемая на примере стеарата кальция, - двухстадийная, растворная, что выделяет следующие ее недостатки: использование большего количества исходного сырья, в том числе растворителей, так как процесс идет в жидкой фазе, громоздкость технологического процесса, время синтеза порядка нескольких часов (6-8), необходимость использования промывочной воды для отмывки конечного продукта (10 т воды на 1 т стеарата кальция), необходимость сушки готового продукта. Нами предлагается технология твердофазного синтеза стеарата кальция, призванная заметно облегчить получение порошкообразного стеарата кальция для дальнейшей модификации полимерных материалов.

Предлагаемая технология обусловлена взаимодействием исходного сырья, а именно стеариновой кислоты и гидроксида кальция в твердой фазе таким образом, что оба компонента, не переходя в состояние расплава, без использования растворителей взаимодействуют друг с другом в аппарате экструзионного типа. Особенность протекания твердофазного синтеза стеарата кальция заключается в высоких значениях деформационно-сдвиговых усилий, оказываемых на исходное сырье благодаря попаданию компонентов смеси в венец, находящийся между зацеплениями центрального шнека и соосно-вращающегося элемента, создающего напряжение на границе соприкосновения двух контактно-рабочих поверхностей экструзионного оборудования. В результате чего, химическое взаимодействие инициируется непосредственно в рабочем объеме аппарата.

Моделирование и проведенные исследования кинетики были выведены, опираясь на известную модель Яндера взаимодействия твердых частиц, с использованием уравнения Ерофеева-Авраами. На основе выявленных закономерностей и условий поведения взаимодействующих реагентов на межфазной границе (модель Яндера), обусловленных аппаратурно-технологическим комплексом, были исследованы свойства полученного экспериментальным путем продукта.

Литература:

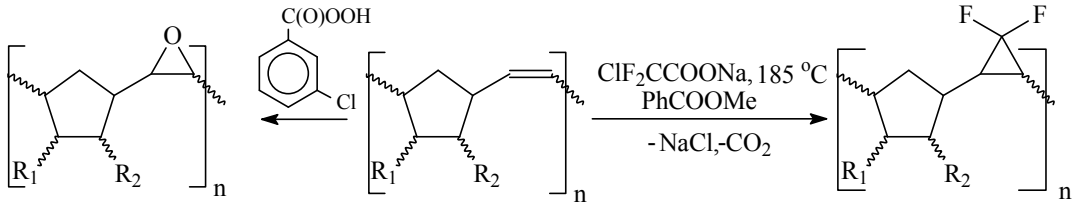
[1] Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида.- М.: Химия, 1972. – 424 с.

ВЛИЯНИЕ Me_3Si-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МЕТАТЕЗИСНЫХ ПОЛИНОРБОРНЕНАХ НА ИХ МОДИФИКАЦИЮ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Моронцев А.А.[1], Жигарев В.А.[2], Грингольц М.Л. [1], Филатова М.П.[1], Финкельштейн Е.Ш. [1]

[1] ИНХС РАН им А.В. Топчиева, Москва, Ленинский проспект, 29
[2] МТУ, Москва, пр. Вернадского, 78
E-mail: morontsev@mail.ru

Полинорборнены (МПНБ), полученные по схеме метатезиса, находят применение в качестве адсорбентов, виброгасящих материалов и др. Наличие двойных связей в основной цепи МПНБ предоставляет возможность дальнейшей функционализации для получения полимеров, которые трудно синтезировать другими методами. Ранее было показано, что введение триметилсилильной группы в боковую цепь МПНБ позволяет увеличить их газопроницаемость [1]. Представляется интересным определить возможности модификации кремнийзамещенных МПНБ для дальнейшего изучения газоразделительных свойств. В работе изучена постполимеризационная модификация МПНБ, содержащих один или два Me_3Si заместителя в мономерном звене путем эпоксидирования и дифторциклопропанирования C=C связей основной цепи. Полинорборнен, поли(5-триметилсилилнорборнен) и поли[5,6-бис(триметилсилил)норборнен] получены полимеризацией норборнена и соответствующих Si-замещенных норборненов по схеме метатезиса в присутствии катализатора Граббса 1 поколения. Эпоксидирование вели под действием м-хлорпербензойной кислоты. Дифторциклопропанирование осуществляли при 185 ºС в среде метилбензоата, в качестве источника дифторкарбена использовали коммерчески доступный хлордифторацетат натрия.



R_1 = H; $SiMe_3$; R_2 = H; $SiMe_3$

Методами ^{1}H ЯМР мониторинга показано, что введение Me_3Si – групп значительно снижает скорость модификации полимеров, что может быть связано с экранированием двойных связей объемными заместителями. Это приводит к необходимости использования более жестких условий модификации кремнийзамещенных МПНБ для исчерпывающего превращения двойных связей. Получены высокомолекулярные модифицированные МПНБ с хорошими пленкообразующими свойствами. Полимеры охарактеризованы методами ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si), ГПХ, ДСК, ТГА.

Ссылки

[1] Finkelshtein E, Bermeshev M., Gringolts M., et al., *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 341.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДОБАВОК В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ, УЛУЧШАЮЩИХ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Мошкова Ю.П., Марянина Е.В., Ананьева Г.С.

ПАО «Казаньоргсинтез», г. Казань, ул. Беломорская, 101
E-mail: moshkova@kos.ru

Модификация полимера путем введения в его состав наполнителей и добавок - один из основных способов изменения его свойств, и, как следствие, придания необходимых характеристик готовому изделию. Причем изменение свойств полимеров зависит не только от природы наполнителя, но и в большей степени от его дисперсности. Чем меньше частицы наполнителя, тем эффективнее они распределяются в полимере.

Поэтому в последнее время особый интерес представляют, так называемые наноматериалы - ультрадисперсные добавки, состоящие из совокупности объектов различного строения, геометрические размеры которых не превышают 100 нм. Наиболее известными являются наноалмазы, углеродные нанотрубки, алмазная шихта, и ряд других материалов, обладающие уникальными свойствами.

На ПАО «Казаньоргсинтез» проведен ряд опытных лабораторных исследований по модификации полимерных материалов. В процессе работы испытан ряд нанодисперсных добавок в составе полимерных композиций на базе полиэтилена высокого и низкого давления (ПЭВД и ПЭНД). В качестве объектов исследования, были выбраны многослойные углеродные нанотрубки, ультрадисперсные наноалмазы и алмазная шихта.

Одной из основных задач, решаемых в ходе проведения исследований, являлась разработка и поиск метода введения наноматериала в полимер, так как склонность наночастиц к агломерации затрудняет их равномерное распределение в полимерной матрице, снижая возможность создания композиций с заданными свойствами. В ходе испытаний было установлено, что эффективность нанодобавок в составе готовых композиций в значительной степени зависит от способа их введения и предварительной обработки самих наноматериалов. Положительные результаты получены после предварительной обработки наноматериалов, в частности ультразвуком, перед введением в расплав полимера. Для повышения сопряжения между полимером и нанодобавкой, производителями наноматериалов проводится дополнительная модификация структуры нанодобавок карбоксильными, карбонильными и другими функциональными группами.

Результаты испытаний показали, что введение углеродных наноструктурных материалов даже в минимальных количествах (до 0,1 % масс.) способно оказать положительное влияние на такие свойства полиэтилена, как стойкость к растрескиванию, стойкость к фотоокислительному старению, термостабильность.

Показана перспектива использования наноструктурных материалов, как в качестве пламезамедляющих агентов, так и усиливающих действие безгалогенных антипиренов.

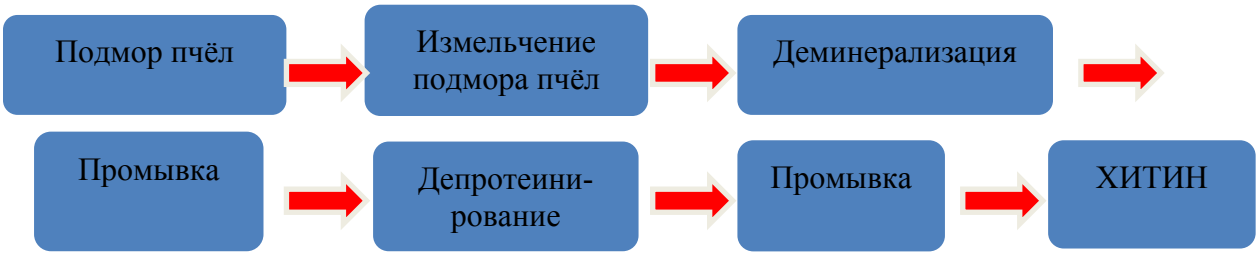
Наиболее актуальной задачей в настоящее время является повышение физико-механических характеристик полимера с использованием наноструктурных добавок.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХИТИНА И ХИТОЗАНА ИЗ ПОДМОРА ПЧЕЛ

Ихтиярова Г.А., Муинова Н.Б., Сафарова М.А. Хайдарова Х.А.

Бухарский государственный университет. Узбекистан, г.Бухара
Каршинский государственный университет

За счет широкого пчеловодства в нашей стране существует возможность получать сырье для производства хитина при подморе пчел. Наиболее доступным для промышленного освоения получения хитина в Республике Узбекистан является тутовый щелкопряд и медоносные пчёлы. Сырьем для получения хитина из пчелиных может служить подмор пчел. Подмор – пчелы, погибшие, главным образом в период зимовки и осыпавшиеся на дно улья. Летом гибель пчел гораздо значительнее, чем зимой, но менее заметна, поскольку они обычно погибают вне улья. Сила пчелиной семьи (масса находящихся в пчелиной семье рабочих пчел, измеряемая в кг) равна, в среднем, 3,5 - 4 кг. Летом в период активного медосбора и весной после зимовки пчелиная семья обновляется почти на 60 – 80 %. В связи с этим, это дает нам исследователям возможность рассматривать медоносные пчёлы, то есть подмор пчел как новый способ получения хитина и хитозана. По распространенности он уступает только целлюлозе и воспроизводится в природе из полностью возобновляемого природного сырья. Хитозан (пчелозан) - более мощное биологически активное вещество, чем хитозан ракообразных. Нами для исследований использован Сухой подмор пчел, собранный во время весеннего обновления пчелиной семьи. Массу подмора подсушивали при температуре около 35° С, выложив тонким слоем. Высушенное сырье масса 30 г измельчили и проводили деминерализацию (ДМ), далее депротеинирование (ДП) (Схема).



Сырье представляет собой черно-коричневую массу со специфическим запахом. При детальном рассмотрении видны целые неразрушенные пчелы и различные части пчел (голова, грудь, ножки, брюшко, крылья и др.). Пчелиный подмор содержит минимальное количество минеральных веществ, так как кутикула насекомых практически не минерализована. Деминерализацию проводили по способу Hackmana обрабатывали 2 М соляной кислотой в течение пяти часов при комнатной температуре. Далее суспензию ДП 1 Н раствором гидроксида натрия при 80^0С в течении 1 часа. Массу от фильтрововали и высушили при комнатной температуре. Далее полученную массу обесцвечивали 3% ым раствором перекисью водорода и промывали этанолом. Таким образом, за счет широкого пчеловодства в нашей стране существует возможность получать сырье для производства хитина из подмора пчел.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТИНА И ХИТОЗАНА ИЗ ПОДМОРА ПЧЕЛ

Ихтиярова Г.А., Севинчова Д.Н., Маматова Ш.Б., [1]Каттаев Н.Т.

Бухарский государственный университет, Узхбекистан, г.Бухара
Каршинский государственный университет
[1]Центр высоких технологий при НУУЗ. г.Ташкент

В последние годы заметно увеличивается интерес к аминополисахаридам именно к биополимерам – хитину, хитозану обладающим рядом ценных свойств таких как биоразлагаемость, экологичность и загущающие способности. Помимо этого они обладают антибактериальным свойством, хорошей биологической активностью, радиационно устойчивостью, способностью пленкообразования.Получения хитина и хитозана и из местного сырья (подмора пчел), а также изучение их физико-химических свойств является актуальным направлением. Хитозан является экологически чистым продуктом проявляет антибактериальные свойства. Хитозан представляет собой продукт дезацетилирования хитина и воспроизводится в природе из полностью возобновляемого природного сырья. В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы – N ацетил D-глюкозамина ацетильной группировки или реакция деацетилирования Далее изучили физико-химические свойства полученного хитина и хитозан (рис.).

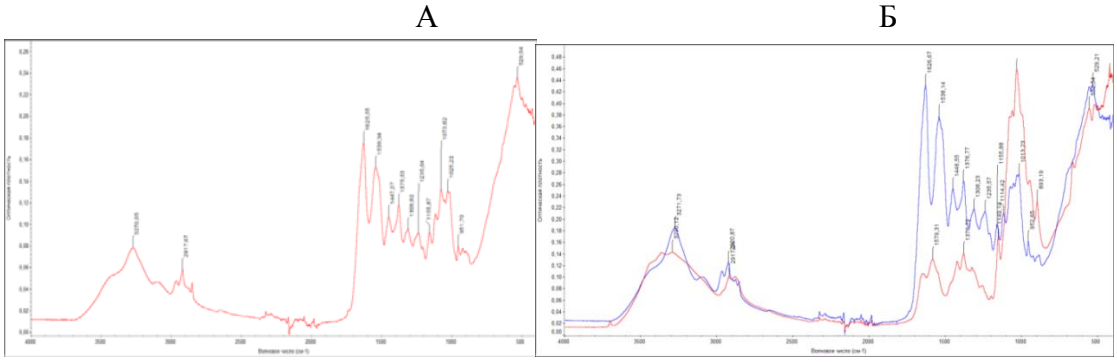


Рис. ИК спектры хитина (А) хитина-хитозана (Б) полученного из подмора пчёл

Как видно в ИК-спектре хитина наблюдаются характерные полосы поглощения в областях 3270 относящиеся колебанием связи -N–H-, а также полосы поглощения 1375 $см^{-1}$ которые свидетельствуют о присутствии -CH_3 группы и поглощения в области 1625 $см^{-1}$ характерны C=O группе. ИК спеткр хитозана показывают пики в области 3300 $см^{-1}$ и 1390–1000 $см^{-1}$, которые свидетельствуют о присутствии NH_2-группы. При этом поглощение в области 1360–1000 $см^{-1}$ у всех типов аминов появляются полосы поглощения, вызванные участием C–N связи в скелетных колебаниях молекулы. В образце хитина и хитозана зарегистрированы также полосы с максимумами при 1433 $см^{-1}$ деформационного колебания CH_2- группы и 1373 $см^{-1}$ (перегиб) деформационного колебания OH-связи. В образце хитозана наблюдается широкая полоса средней интенсивности в области 1320–1387 $см^{-1}$, соответствующая колебанию OH-связи. Таким образом, по химическому строению, физико-химическим свойствам и выполняемым функциям он близок к целлюлозе. Хитин полученный из подмора пчёл можно использовать в различных отраслях промышленности, особенно в медицине.

НОВЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Мун Г.А., Ермухамбетова Б.Б., Мангазбаева Р.А., Агибаева Л., Ирмухаметова Г.С.,

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
e-mail: mungrig@yandex.ru

Реализован новый подход в синтезе термочувствительных полимеров, основанный на радикальной сополимеризации мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе структуры. В качестве гидрофильных сомономеров использованы виниловые эфиры этилен- и диэтиленгликоля, N-винипирролидон, гидроксиэтилакрилат, в качестве гидрофобных - винилбутиловый и винилизобутиловый эфиры, гидроксиэтилметакрилат, метилакрилат, бутилакрилат. Изучена кинетика сополимеризации, методом ЯМР-спектроскопии определены составы сополимеров, выделенных на начальных стадиях конверсиях, рассчитаны константы сополимеризации. Показано, что при определенном соотношении гидрофильных и гидрофобных звеньев в макроцепи сополимеров, последние проявляют свойства, типичные для термочувствительных полимеров, а именно их водные растворы характеризуются нижней критической температурой растворения. При этом температурой фазового разделения удается регулировать в широких пределах варьированием состава сополимера.

Для полученных неионных термочувствительных линейных сополимеров исследованы межмакромолекулярные реакции с поликарбоновыми кислотами в водных средах, сопровождающиеся формированием интерполимерных комплексов (ИПК), стабилизированных кооперативной системой водородных связей. С использованием в качестве количественного критерия способности макромолекул к образованию ИПК в воде критической величины pH комплексообразования выявлено влияние различных факторов (молекулярной массы полимеров, природы поликислоты, ионной силы раствора, содержания гидрофобного компонента в составе сополимеров и др.) на устойчивость поликомплексов. Установлено, что гидрогели, полученные трехмерной сополимеризацией вышеперечисленных гидрофильных и гидрофобных сомономеров, также обладают выраженной термочувствительностью, проявляя способность к термоиндуцируемому коллапсу или контракции, параметрами которых удается регулировать в достаточно широких пределах варьированием природы и содержания гидрофобного компонента в составе полимерных сеток, а также комплексообразованием с поверхностно активными веществами и поликарбоновыми кислотами. Обсуждаются перспективы применения полученных термочувствительных сополимеров в медицине и информационных технологиях.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

Мусина Г.Ш.[1], Хуснутдинова Г.Р., Земский Д.Н.

[1]*НХТИ (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», г.Нижнекамск, 423570, пр. Строителей 47*
E-mail: musinag@gmail.com

На сегодняшний день разработано много инициирующих систем для радикальной полимеризации виниловых мономеров [1-3]. При исследовании оксипропилированных ароматических аминов обнаружено, что они также являются эффективными активаторами радикальной полимеризации виниловых мономеров. Также амины, обладают свойствами слабых ингибиторов, что позволяет снизить нежелательный эффект автоускорения [4].

Целью работы является изучение влияния на процесс радикальной полимеризации инициирующих систем, на основе вторичных и третичных оксипропилированных ароматических аминов и пероксида бензоила.

В ходе работы стирол дважды перегоняли в вакууме. Пероксид бензоила трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Полимеризацию стирола проводили дилатометрическим методом при температуре 100°С [5]; температуру поддерживали с точностью ±0.05°С. Образцы полимеров сушили в вакууме до постоянной массы при 40°С.

Исследование показало, что процесс с добавлением пероксида бензоила протекает с меньшей начальной скоростью, чем в случае, когда в состав инициирующей системы добавлен третичный оксипропилированный ароматический амин, который увеличивает скорость реакции. Также при исследовании выяснили, что вторичный оксипропилированный ароматический амин ингибирует процесс полимеризации.

В результате определили, что третичный оксипропилированный ароматический амин и пероксид бензоила образуют инициирующий комплекс, который оказывает влияние на кинетические закономерности протекания процесса радикальной полимеризации виниловых мономеров. Выяснили, что скорость полимеризации увеличивается с повышением температуры и зависит от концентрации вводимого инициатора.

[1] Матковский П. Е. *Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН.* ***2003****. - 152 с.*

[2] Праведников А. Н., Ставрова С. Д., Чихаева И. П., Ефремова Е. П., Еремина М. Г., Буданова Е. Н. // *Пласт. массы*. ***1980****. №12. С. 10-11.*

[3] Гришин Д. Ф., Щепалов А. А., Телегина Е. В., Игнатов С. К., Разуваев А. Г., Семенычева Л. Л. // *Высокомолек. соед. А.* ***2005****. Т. 47. № 6. С. 943-951. Поступила в редакцию 10.05.2007 г.*

[4] 5. Праведников А. Н., Ставрова С. Д., Чихаева И. П., Ефремова Е. П., Еремина М. Г., Буданова Е. Н. // *Пласт. массы.* ***1980****. №12. С. 10-11.*

[5] Багдасарьян Х. С. *Теория радикальной полимеризации. М.: Наука.* ***1966****. 300 с.*

КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОФОСФАЗЕНЫ

Мусинов Р.А., Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Хохлова К.А., Мелкумян Е.А., Киреев В.В.

РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл. 9
E-mail:
musinovroman@mail.ru

Цель настоящей работы – синтез функциональных карбоксилсодержащих органофосфазенов (КФ) на основе метил-4-гидроксибензоата и хлорциклофосфазенов (индивидуальных циклов или их смеси):

$$[PNCl_2]_n \xrightarrow[-2HCl]{2n HOC_6H_4COOCH_3} [PN(OC_6H_4COOCH_3)_2]_n \xrightarrow{(CH_3)_3CONa} [PN(OC_6H_4COOH)_2]_n$$

Синтез карбоксилсодержащих олигомеров осуществляли в две стадии. Первая стадия – получение олигофосфазенов с 4-метилкарбоксифенокси заместителями. Вторая стадия – удаление защитных метоксигрупп осуществляли с помощью *трет*-бутоксида натрия.

Синтезированные на основе $[PNCl_2]_3$ и $[PNCl_2]_4$ гексакис(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазен и октакис(4-метилкарбоксифенокси)циклотетрафосфазен – кристаллические вещества с температурой плавления 156 и 165 °С и химическими сдвигоми на ^{31}P-ЯМР спектре δ_P = 9,81 и -13,96 соответственно. Они хорошо растворимы в органических растворителях. Полученные на их основе карбоксилсодержащие циклофосфазены растворится только в водных растворах щелочей.

Для понижения функциональности КФ и улучшения их растворимости замещение атомов хлора в хлорциклофосфазенах проводили с использованием равномольной смеси метил-4-гидроксибензоат и фенол:

$$[PNCl_2]_n \xrightarrow[n HOPh]{n HOC_6H_4COOCH_3} [PN(OPh)(OC_6H_4COOCH_3)]_n \xrightarrow{(CH_3)_3CONa} [PN(OPh)(OC_6H_4COOH)]_n$$

где: n = 3, 4, 3-8.

Синтезированные смешанные КФ хорошо растворимы в органических растворителях. Они не содержит остаточных атомов хлора, о чем свидетельствуют синглетные сигналы производных соответствующих циклов на ^{31}P-ЯМР спектре. По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии смешанные КФ полученные при равномольном соотношении метил-4-гидроксибензоата и фенола, содержат, в соответствии со статистическими характером реакции, от 30 до 80 мол.% фенокси групп.

КФ с равномольным содержанием карбокси- и феноксигрупп могут быть использованы в для синтеза дендримеров, промежуточных соединений для получения функциональных олиго- и полифосфазенов, модификаторов стоматологических композиций, отвердителей для эпоксидных олигомеров и в качестве экстрагентов для различных металлов.

ФИТОАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ - НОВАЯ ГРУППА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мухамедова Р.Ф. [(1)], Бойко Г.И.[(1)] , Любченко Н.П[(1)]

(1)*Казахский национальный исследовательский технический университет им.К.И.Сатпаева, г.Алматы, Республика Казахстан* mukhamedovar@mail.ru

Несмотря на значительные успехи в области растениеводства, связанные в частности с созданием трансгенных растений и повышением общей культуры сельскохозяйственного производства в наиболее развитых странах, проблема обеспечения продовольствием стоит очень остро, особенно в регионах с неблагоприятными климатическими условиями и большой плотностью населения. В определенной мере решению этой проблемы может способствовать улучшение традиционных методов интенсификации растениеводства. В настоящее время известно два принципиальных подхода к созданию controlled release systems. Первый из них - обеспечение постепенного release биологического вещества за счет диффузионных факторов при использовании традиционных formulation. Значительным преимуществом этого подхода является простота приготовления препарата. В то же время этот путь не является эффективным в тех случаях, когда активное вещество в малых дозах должно быть равномерно распределено по большому числу биологических объектов или в значительном объеме. В этих случаях более эффективным является подход, заключающийся в использовании controlled release systems, в которых активное вещество связано с неким носителем, обычно - полимерным, лабильной химической связью, способной к гидролизу с определенной скоростью, определяемой строением всей системы. В связи с повышением экологических требований к регуляторам роста и развития растений и продуктам их деструкции в почве наибольшее внимание обращено к природным биологически активным веществам. Так, во всем мире все более расширяется применение гуминовых кислот как средства повышения плодородия бедных почв, а также активации ростковых процессов растений и жизнедеятельности микроорганизмов и почв. Исследования по модификации гуминовых кислот синтетическими полимерами немногочисленны и носят прикладной характер. Нами созданы новые полимерные препараты гуминовой кислоты, обладающие пролонгированным регулирующим рост и развитие растений действием ГГСМ-1 и ГРСМ-1 Показано, что полимерные формы гуминовых кислот ГРСМ-1 и ГГСМ-1 при 0,01 % концентрации могут использоваться в качестве компонентов питательной среды, повышающие регенерационный потенциал апикальных меристем культуры картофеля. Выявлено, что оптимальной концентрацией препарата ГГСМ является 0,0015% раствор. По сравнению с контролем – вода при обработке клубней картофеля 0,0015% раствором препарата ГГСМ увеличивается прирост глазков клубней на 68%. Обработка клубней полимерными соединениями ГГСМ-1 и ГРСМ-1 оказывает пролонгированное действия на рост и развитие растений. Полученная прибавка урожая картофеля превышала их мономерную форму – МГРСМ-1 – на 2,2 и 2,7 т/га или 9,8 и 12,0%.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ДЕПРЕССАНТЫ

Мухамедова Р.Ф. (1), Бойко Г.И.(1) , Любченко Н.П(1)

(1)Казахский национальный исследовательский технический университет им.К.И.Сатпаева, г.Алматы, Республика Казахстан
mukhamedovar@mail.ru

Казахстанская нефть является востребованной на западных рынках. Возникающие трудности при транспортировании нефти определяются аномалиями реологических свойств нефти, которые вызваны повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов, склонных к ассоциативным межмолекулярным взаимодействиям и образованию твердых фаз. Особенности реологических свойств нефти существенно осложняют и удорожают процесс подготовки и транспортировки.

Экономически целесообразным и эффективным способом подготовки высокопарафинистых нефтей к транспортировке является перекачка нефти и нефтепродуктов с добавлением депрессорных присадок. В Казахстане депрессорные присадки, как и другие средства химизации (ингибиторы коррозии, деэмульгаторы) нефтегазовой промышленности, не производятся.

Одним из перспективных методов получения депрессорных присадок является химическое модифицирование полимеров [3].

В настоящей работе осуществлен синтез новых полимерных депрессаторов путем иммобилизации на сополимере стирола с малеиновым ангидридом одноатомных спиртов – производных 3-амил-, 3-нонил-,3-алкил-4 тетрагидропиранолов, оценка их эффективности действия на высопарафинистых нефтях Казахстана, подбор их оптимальной концентрации для промышленного использования. Выбор исходных компонентов для синтеза депрессантов был обусловлен правилом общих признаков, характерных для полимерных депрессорных присадок: наличие в макромолекуле полиметиленовых сегментов, идентичных н-алканам и объемных функциональных (полярных) групп. Полимер должен иметь развернутую конформацию, обладать достаточно упорядоченной структурой, но не образовывать самостоятельно кристаллическую фазу.

Разработаны условия иммобилизации одноатомных спиртов на сополимере стирола и малеинового ангидрида. Показано, что оптимальными условиями синтеза являются температура реакции 120-140^{o}C, концентрация исходных веществ 20 мас.%, концентрация катализатора 2мас.%, соотношение исходных веществ 1:1 и продолжительность процесса 2-4 часа.

Эффективность депрессорных присадок оценивали по изменению температуры потери текучести и эффективной вязкости образцов нефти Кумколь и нефтесмеси Кумколь:Акшабулак (60:40об.%) после обработки присадками. Выявлено, что новые присадки проявляют высокую депрессорную активность. При введении 0,05- 0,1вес.%, депрессия составляет в зависимости от физико-химических характеристик нефтей 12-18^{o}C. Лабораторные испытания показали, что новые присадки могут конкурировать с имеющимися на рынке промышленными присадками NALKO/EXXON (ES 356A), SHELLSWIM 5x, ДМН-2005, GY-3(XR),R-140 , АР-174.

ТЕПЛОПРОДЯЩИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И НИТРИДА БОРА

Нежный П.А.[1], Кудинова О.И[1]., Гринев В.Г. [1], Крашенинников В.Г. [1], Рывкина Н.Г.[1], Березкина Н.Г.[2], Новокшонова Л.А.[1]

[1] ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, 119991, Москва, Россия, E-mail: lnov@chph.ras.ru

[2] ФГБУН Институт проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук, Ленинский пр., д. 38, к. 2, 119334, Москва, Россия.

Синтезированы высоконаполненные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и теплопроводящего наполнителя нитрида бора. Композиты получены методом полимеризационного наполнения (полимеризации in situ).

Для синтеза композитов использованы порошки гексагонального нитрида бора (h-BN), предоставленные ФГБУН ИСМАН, со средним размером частиц 8 мкм с обработкой ультразвуком (УЗ) и без УЗ обработки. Гексагональный нитрид бора имеет графитоподобную слоистую кристаллическую структуру, теплопроводность которого анизотропна – коэффициент теплопроводности λ в направлениях $\parallel$ и $\perp$ базальным плоскостям составляет 600 и 30 Вт/м·К, соответственно. При воздействии УЗ на исходные частицы h-BN образуются пластинчатые частицы с соотношением длины к толщине (l/d) не менее 20. Общее содержание наполнителя в полученных композитах находилось в пределах 40-95 мас.% (23-89 об.%).

Исследование теплопроводящих свойств композитов показало, что композиционный материал является анизотропным по теплопроводности. Коэффициент теплопроводности (λ) композитов зависит от направления теплового потока, прилагаемого к образцу. Измеренные λ композитов СВМПЭ-h-BN в направлении параллельном ($\parallel$) и перпендикулярном ($\perp$) приложению силы при прессовании образцов различались почти в 2 раза. При содержании 61 об.% h-BN $\lambda_{\parallel} = 6{,}8$, а $\lambda_{\perp} = 14{,}0$ Вт/м·К. При содержании в композите 89 об.% h-BN $\lambda_{\parallel} = 16{,}0$, а $\lambda_{\perp} = 27{,}6$ Вт/м·К.

Синтезированные композиционные материалы являются диэлектриками во всем диапазоне концентраций наполнителя, электропроводность на постоянном токе (σ_{dc}) не выше $5 \cdot 10^{-12}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ даже при $\varphi = 0{,}89$.

Композиты даже при сверхвысоких степенях наполнения (67–89 об.%) обладают высокой прочностью при сжатии и проявляет способность к пластической деформации. Использованный наполнитель h-BN позволил синтезировать композиционный материал с улучшенными теплопроводящими и диэлектрическими свойствами по сравнению с композитами, полученными нами ранее также по технологии полимеризационного наполнения, в которых в качестве теплопроводящего наполнителя использовали смесь нано- и микродисперсного порошков алюминия с барьерным диэлектрическим покрытием из Al_2O_3 [1].

[1] Новокшонова Л.А. и др., RU 2600110, Теплопроводящий электроизоляционный композиционный материал (варианты) и способ его получения.

3D МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНИЦИИРУЕМОЙ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Никитин А. Н.[1], Lacík I.[2], Hutchinson R. A.[3]

[1] *ИПЛИТ РАН - филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Святоозерская, д. 1, Шатура Московской области, 140700 Россия E-mail: anatoly_nikitin@mail.ru*

[2] *Department for Biomaterials Research, Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dubravska cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovakia*

[3] *Department of Chemical Engineering, Dupuis Hall, Queen's University, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada*

Исследования последних лет показали, что при определении константы роста цепи (k_p) лазерным методом для полимеризации акрилатов и винилэфирных мономеров необходимо использовать излучение высокой частоты (>100 Hz). При таких частотах система поддержки температуры не успевает удалять из фотополимерной композиции теплоту, выделяемую при полимеризации, что приводит к увеличению температуры. При этом было неясно, как такое увеличение температуры сказывается на точности определения k_p.

Для решения этой задачи разработана 3D модель полимеризации фотополимерной композиции из инициатора и мономера в кювете с определенными геометрическими размерами.[1] В модели учитывались наличие системы поддержки температуры, поглощение лазерного излучения инициатором, уменьшение концентрации инициатора с течением времени, повышение температуры из-за выделения теплоты и явления переноса теплоты. Разработан метод расчета молекулярно-массовых распределений (ММР) с учетом изменения кинетических параметров с температурой. На основе модели и метода расчета ММР подготовлены ФОРТРАН программы.

По этим программам рассчитаны температурные поля, ММР для полимеризации метилметакрилата, винилацетата и пивалата. Показано, что известные экспериментальные температурные поля для полимеризации метилметакрилата удается смоделировать наличием сильного поглощения в мономере, что свидетельствует о наличии неизвестного механизма, приводящего к увеличению температуры. Расчеты показывают, что, несмотря на сильное (свыше 30 °C) увеличение температуры при полимеризации винилацетата, это обстоятельство не сказывается на точности определения k_p. Также экспериментальная частотная зависимость k_p для полимеризации винилацетата не может быть объяснено повышением температуры. Вместе с тем повышение температуры может являться причиной уширения пиков в ММР, ослабления периодической структуры в распределении и некоторого увеличения измеряемого k_p по мере увеличения числа лазерных импульсов. Это особенности подтверждены в работе экспериментально для полимеризации пивалата. Согласно результатам экспериментов для полимеризации этого мономера при 30 °C получено k_p = 7270 л·мол$^{-1}$·с$^{-1}$, что также хорошо согласуется с литературными данными.

Ссылки

[1] Nikitin A. N., Lacik I., Hutchinson R. A., *Macromolecules*, **2016**, *49*, 9320 – 9335

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИЛАКТОНОВ

Т.Н. Овчинникова, В.И.Сахарова, Н.П.Бессонова, Т.Б.Богомолова

Филиал акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я.Карпова» Москва ул. Воронцово поле 10 ovchin@cc.nifhi.ac.ru.

При изготовлении изделий для медицины из биодеградируемых полимеров часто возникает проблема жёсткости материала. Работа на 3D-принтере с подобными высокомолекулярными полимерами также бывает затруднена из-за высокой температуры плавления и близкой к ней температуры деструкции. С проблемой жёсткости материала сталкивались авторы [1], изготовившие первые нити из полигликолида. Они были вынуждены получать мультифиламентные нити. При использовании пластифицирующей добавки в виде бис-2-метоксиэтил фталата в сополимеризации гликолида с L-лактидом [2] или триацетина, диэтилфталата или этилбензоата в синтезе полилактида [3] авторы получили достаточно мягкие монофиламентные нити с хорошими параметрами. Нами были найдены новые пластифицирующие добавки, которые снижают не только температуру стеклования, но и температуру плавления полилактонов. Так, при синтезе полилактида d,l, имеющего обычно температуру стеклования 54^{o}C, в присутствии разных количеств добавки, были получены полимеры с температурой стеклования 35, -20, -40^{o}C. При обычной температуре полилактид из жёсткого превращался в пластичный. При исследовании методом ДСК, обнаружено, что пластификатор снижает не только температуру стеклования, но и плавления. Использование разных количеств добавок в синтезе полигликолида обычно приводит лишь к небольшому понижению его температуры плавления. При значительной концентрации используемой нами добавки при охлаждении из расплава наблюдаются 2 температуры кристаллизации. Соответственно при повторном нагревании, а также после закалки проявляются 2 пика плавления. Введение добавки при сополимеризации гликолида с лактидом вызывает более резкие изменения температур плавления и кристаллизации независимо от количества сканирований, причем, характер изменений зависит от концентрации добавки. При малых концентрациях температура плавления при 1-ом нагревании составляет 180, а при втором 197 ^{o}C, тогда как при охлаждении наблюдаются три области кристаллизации. Введение значительного количества добавки приводит к последовательному повышению температуры плавления в ходе последующих нагреваний (191, 208 и 212^{o}C соответственно), а кривые охлаждения после 1 плавления имеют две области кристаллизации, после второго одну область кристаллизации. Всё это указывает на то, что пластификатор влияет не только на аморфную часть полимера, но и на кристаллическую, причём, в случае сополимера его влияние более существенно по сравнению с гомополимером и выявляет наличие кристаллитов разной степени дефектности. По-видимому, повышение температуры плавления при повторных плавлениях связано с выпотеванием пластификатора при первичном сканировании и восстановлением исходной структуры, что может быть использовано при работе на 3D – принтере.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail:mikhailpiskarev@gmail.com

Ранее нами было показано, что воздействие разряда постоянного тока на пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) приводит к значительной и устойчивой во времени гидрофилизации поверхности полимера, а его обработка в разряде постоянного тока на аноде является наиболее эффективным методом гидрофилизации по сравнению с другими методами и типами разряда (окисление натрий-нафталиновым комплексом, воздействие диэлектрического барьерного разряда, ВЧ-, СВЧ-плазмы и т.п.) [1]. Для практического использования модифицированного в плазме ПТФЭ актуальной является задача изучения адгезионных свойств полимера в контакте с клеями различного химического состава.

В работе использовали пленки ПТФЭ производства ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург толщиной 60 мкм. Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили на установке и по методике, описанным в [2], образцы помещали на аноде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление которого в системе составляло ~10 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 60 с. Для проведения адгезионных испытаний использовали методику ASTM 1876-01[3], Т-тест, позволяющий определять сопротивление отслаивания (***A***), и 3 типа клеев: клей марки «Уран» (раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате – ПУ), модифицированную смолу горячего отверждения ЭД-20 и циановый эфир (ЦЭ) – 4,4-метилен-бис(2,6-диметил-фенилцианат). Полученные результаты приведены в таблице и свидетельствуют о многократном увеличении адгезии образцов ПТФЭ к ряду адгезивов.

Сопротивление отслаивания (***A***) для исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на аноде пленок ПТФЭ

Адгезив	***A***, Н/м	
	Исходная пленка ПТФЭ	Пленка ПТФЭ обработана на аноде
Клей ПУ	10±1	290±26
Смола ЭД-20	10±1	160±19
ЦЭ	5±0.5	190±14

Ссылки

[1] Гильман А.Б., Пискарев М.С., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. *Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева (Рос. Хим. ж.),* **2013**, *57,* 99.

[2] Richkov D., Yablokov M., Richkov A., *Appl. Phys. A.,* **2012**, *107*, 589.

[3] *ASTM 1876-2001*, Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test).

СИНТЕЗ СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Плуталова А.В.[1], Минеева К.О.[1], Черникова Е.В.[1], Дуфлот В.Р.[2]

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

[2] АО "Государственный научный центр РФ – НИФХИт им. Л.Я. Карпова" (г. Обнинск)

E-mail: annaplutalova@gmail.com

Синтез стимул-чувствительных полимеров различной архитектуры представляет интерес в связи со способностью таких полимеров к изменению свойств при небольших изменениях физических и/или химических параметров внешней среды. Например, сополимеры акриловой кислоты (АК) с N-изопропилакриламидом (НИПАМ) обладают термо- и pH-чувствительностью, и при определенных условиях могут образовывать стимул-чувствительные гидрогели, предназначенные для контролируемой доставки биоактивных белков и лекарств в клетки.

В настоящей работе впервые осуществлен контролируемый синтез сополимеров АК/НИПАМ и АК/N-винилкапролактама (ВК) радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации в растворе 1,4-диоксана или ДМФА под действием ОПЦ-агента – дибензилтритиокарбоната (БТК) и радикального инициатора ДАК при 80^{o}C или радиолиза при 20^{o}C.

В случае использования ДАК, ОПЦ-сополимеризация АК и НИПАМ в 1,4-диоксане протекает с высокой скоростью в широком интервале составов мономерной смеси и приводит к образованию узкодисперсных сополимеров с контролируемой ММ. При этом, ПАК и ПНИПАМ являются эффективными ОПЦ-агентами в полимеризации "чужого" мономера.

Изменение способа инициирования на радиолиз и дополнительное введение 3 мол. % гидрофобного сомономера – н-бутилакрилата (БА) также позволяет осуществлять сополимеризацию в режиме "живых" цепей, однако приводит к небольшому ухудшению контроля молекулярно-массовых характеристик сополимеров.

Сополимеры АК и НИПАМ разного строения способны выполнять функции полимерного ОПЦ-агента в полимеризации БА, инициированной ДАК в ДМФА.

ОПЦ-сополимеризация АК и ВК независимо от способа инициирования протекает с низкой скоростью аналогично ОПЦ-гомополимеризации неактивных мономеров, таких как N-винилпирролидон или винилацетат. Скорость процесса увеличивается при увеличении доли АК в мономерной смеси, уменьшении концентрации ОПЦ-агента и замене 1,4-диоксана на ДМФА.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, номер проекта 15-13-30007.

СТРУКТУРА ИНИЦИИРУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Поликанов А.В.[1], Хуснутдинова Г.Р., Земский Д.Н.

[1]НХТИ (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Нижнекамск, 423570, пр. Строителей 47
E-mail: alexhx1494@yandex.ru

Наиболее распространённым и экономичным способом производства виниловых мономеров является радикальная полимерзация с использованием в качестве инициаторов перекисных соединений. Однако при радикальной полимеризации возникает ряд сложностей с регулированием скорости процесса, молекулярной массы и свойств образующегося полимера. Одним из способов решения этих проблем является введение в инициирующую систему азотосодержащих соединений, влияющих на реакционную способность, как исходных мономеров, так и растущих макрорадикалов [1,2]. Это создает возможности для регулирования процесса радикальной полимеризации и получения полимеров с заданным комплексом свойств.

Целью работы является изучение влияния вторичного оксипропилированного ароматического амина и третичного оксипропилированного ароматического амина на процесс радикальной полимеризации стирола, инициированной перекисью бензоила. Структура исследуемых образцов представлена в работах [3, 4].

Процесс полимеризации проводили дилатометрическим методом при температуре 100 °С. Соотношение перекиси бензоила и модифицирующих добавок поддерживалось в пределах 1% от массы инициатора.

В результате проделанной работы определили, что введение в инициирующую систему вторичного оксипропилированного ароматического амина приводит к ингибированию процесса полимеризации.

В свою очередь добавление третичного оксипропилированного ароматического амина приводит к существенному увеличению скорости реакции полимеризации, это может быть связано с образованием промежуточного комплекса “амин - перекись бензоила”. Распад данного промежуточного соединения приводит к образованию свободных радикалов эффективно инициирующих полимеризацию стирола.

Установлено, что процесс полимеризации в присутствии третичного оксипропилированного ароматического амина характеризуется низкой энергией активации и может протекать с высокой скоростью при более низких температурах.

[1] Галибей В.И., Волошанский И.С., Эпимахов Ю.К. *Некоторые особенности полимеризации стирола, инициированной системой пероксид бензоили диметиланилин // Высокомолек. соед. Б.*-**1982.** - *Т. 14, №8.* - С. 602 -604.

[2] Ефремова Е.П., Чихачева И.П., Ставрова С.Д., Богачев Ю.С., Журавлева И.Л., Праведников А.Н. *О механизме образования инициирующих радикалов в системе пероксид третичный амин // Высокомолек. соед. А.* - **1985**. - *Т. 27, № 3.* - С. 532 - 537.

[3] Ярулина Г.Р. *Строение третичного N,N’ - диоксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ.* – **2013**. - - *№12, том 16.* – с.12-15.

[4] Ярулина Г.Р. *Структура монооксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ.* – **2011**. - *№11,* с.146-149.

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ RAFT-АГЕНТОВ

Полозов Е.Ю., Куликов Е.Е., Зайцев С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: yegor.polozov@mail.ru

Контролируемая радикальная полимеризация по механизму ОПЦ (в англоязычной литературе обозначаемая reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization) является одним из наиболее удобных методов синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и определённой макромолекулярной архитектурой. RAFT- полимеризация отличается применимостью к широкому кругу мономеров, устойчивостью к условиям процесса (как например, температура и природа растворителя) и легкостью осуществления в лабораторных условиях. Но существует один серьезный недостаток, значительно сокращающий возможности этого метода. Заключается он в подборе определённого RAFT- агента к используемому мономеру или мономерам. Дитиоэфиры и тритиокарбанаты показали свою эффективность в полимеризации активных мономеров, таких как метилметакрилат, стирол, и др. В тоже время использование этих RAFT- агентов в полимеризации неактивных мономеров (винил ацетат, N-винилкарбазол) приводит к ингибированию и значительному снижению скорости полимеризации, а иногда и к остановке процесса. Поэтому, в частности, синтез блок-сополимеров, которые содержат блок из звеньев активного мономера и блок из звеньев неактивного мономера затруднен RAFT-полимеризацией. Новый класс RAFT-агентов, получивших в иностранной литературе название «switchable RAFT-agents» (переключаемые RAFT-агенты), показал свою эффективность в синтезе таких блок сополимеров. Особенность этого класса RAFT-агентов заключается в том, что в зависимости от условий полимеризационной среды, они могут быть успешно применены для полимеризации активных или неактивных мономеров, что открывает широкие возможности синтеза полимеров со сложной макромолекулярной архитектурой. Целью данной работы явилось изучение контролируемой радикальной полимеризации ряда активных и неактивных мономеров в присутствии RAFT-агентов названного выше класса. Определены оптимальные условия для получения узкодиспесрных гомо и блок сополимеров. Изучено влияние условий полимеризационной среды (температура, природа растворителя и т.д.) на устойчивость апробированных RAFT-агентов и полученных на их основе макро-RAFT-агентов.

СИНТЕЗ ДЕНДРОНИЗОВАННЫХ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С АКРОЛЕИНОМ

Поляничко К.В ,Добродумов А.В., Гаврилова И.И.,Панарин Е.Ф

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, 199004, Большой пр. В.О. 31
E-mail:k.polyanichko@gmail.com

Повышение эффективности методов диагностики онкологических заболеваний относится к числу важнейших задач современной медицинской химии. Одним из перспективных подходов является применение диагностических агентов на основе водорастворимых полимерных носителей, обеспечивающих адресную доставку лекарственных соединений к месту их непосредственного действия, благодаря эффекту проникновения и удерживания макромолекул в опухолевых тканях. В качестве одного из вариантов такого рода носителей являются сополимеры N-винилпирролидона, содержащего различные функциональные группы широко применяемые в качестве носителя различных биологически активных веществ.

Целью данного исследования является разработка методов синтеза сополимеров N-винилпирролидона с акролеином, позволяющих избирательно вводить в структуру носителя контролируемое количество хелатирующих агентов и/или группировок, перспективных для диагностики и терапии опухолевых заболеваний.

В данной работе описан синтез мультимерных функциональных блоков (дендронов), содержащих реакционноспособную гидразо-группу. В основе предложенного метода синтеза лежит принцип модульной сборки, позволяющий целенаправленно конструировать систему адресной доставки путем последовательного присоединения к полимерной цепи отдельных дендронов, методом селективной химической лигации. Таким методом возможно синтезировать полимерные хелатирующие агенты, эффективно связывающие радиоактивные изотопы (^{111}In, ^{68}Ga) или парамагнитные ионы Gd^{3+} и Mn^{2+} применяемых в МРТ (магнитно-резонансная томография). В качестве хелатирующих агентов использовали производные 1,4,7,10-тетрааза-циклододекан-1,4,7,10-тетрауксусной кислоты (DOTA). Возможность применения таких систем в качестве контрастных агентов для МРТ оценивали на основании данных по релаксивности, которые в последующем сопоставляли с соответствующими характеристиками стандартных препаратов Dotarem и Magnevist, используемых в клинической практике.

Полученные результаты свидетельствуют, что применение предложенного подхода для синтеза дендронизованных водорастворимых полимерных носителей является перспективным для создания противоопухолевых препаратов и диагностических агентов.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГАЗОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ПРИРОДНЫХ ДОБАВОК

Григорьева Е.А.[1], Ольхов А.А.[1], Попов А.А.[1]

[1] *ФГБУН «ИБХФ им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва, ул. Косыгина, 4*
E-mail: raraavis171009@rambler.ru

Актуальной задачей является разработка полимерных материалов, которые сохраняют свои свойства только в период эксплуатации, а затем подвергаются разложению. В данной работе предлагается инициировать биологическую разрушаемость полимера за счёт придания структуре пористости и введения в полимерную композицию природных наполнителей.

В качестве основного матрицеобразующего синтетического полимера был выбран полиэтилен низкой плотности. В полиэтилен, доведённый до состояния расплава, вводился газообразующий агент, гидроцерол, продукты разложения которого придали структуре пористость. Гидроцерол вводили в количестве 1, 3, 5, 10, 15 % масс.

В качестве модельной биоразлагаемой добавки было предложено использовать крахмал и древесную муку фракций 0-80 мкм, 0-140 мкм, 0-200 мкм. Их выбор обусловлен высокой степенью биодоступности, низкой токсичностью, а также невысокой стоимостью. Эти добавки вводись в композиции с содержанием гидроцерола 5 и 15 % в количестве 15 % масс.

Для моделирования процессов, которые могут происходить с отслужившими материалами в природе, исследуемые образцы полимерных композиций помещали в дистиллированную воду и выдерживали до насыщения, а также во влажную почву, где выдерживали в течение 40 месяцев.

Влага проникала в пористые материалы до тех пор, пока в материале не была достигнута концентрация насыщения. У образцов некоторых композиций, находящихся в почве, была обнаружена потеря массы, например, образец композиции ПЭ+15%гидр.+15%древ. муки (0-140) потерял более 20% от исходной массы. В поры и частицы наполнителя проникают влага и микроорганизмы, что инициирует появление дефектов и разрушение образца в почве. Некоторые образцы прибавили в массе, что можно объяснить проникновением микроорганизмов и развитием их в толще материала. Результаты определения изменений массы представлены на рисунке 1.

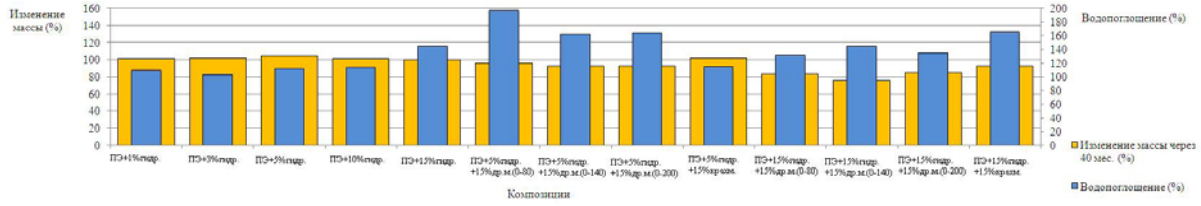


Рисунок 1. Результаты определения водопоглощения образцов и изменения массы образцов при нахождении в почве

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ХИТИНА *BOMBYX MORI*

Авазова О.Б., Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш.

Научно-исследовательский Центр химии и физики полимеров при НУУЗ
Ташкент, 100128, ул. Кодирий, 7 б, E-mail: carbon@uzsci.net

Получение наночастиц (НЧ) полисахаридов с последующей и целенаправленной их модификацией, а также создание наноструктур в более сложных многокомпонентных системах может существенно повысить эффективность их применения. В этой связи представляет интерес проведение химической модификации природных полимеров с целью получения новых перспективных материалов. В данной работе приведены результаты экспериментального исследования структурных изменений хитина в процессе кислотного и щелочного гидролиза в условиях постоянного перемешивания под действием сдвигового потока Процесс получения наночастиц хитина из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*, неизбежно сопровождается распадом надмолекулярной и молекулярной структуры отдельных функциональных групп и элементов его макромолекул. При этом скорость процесса гидролиза зависит от концентрации кислоты (или щелочи) и температуры. Однако, эффективность образования наночастиц во многом определяется также скоростью диффузии реагентов в объем хитина. Для интенсификации диффузии реагентов используется сдвиговое поле и интенсивное перемешивание среды. Особый интерес представляет определение условий превращения аморфно-кристаллического хитина в наноразмерные кристаллики (нанохитин) при кислотном гидролизе, а также функционализация их в щелочной среде с получением наноразмерных образцов хитозана. При кислотном гидролизе происходит повышение степени кристалличности $C_{кр}$ хитина. Это может быть связано с образованием нанокристаллитов в результате разрушения аморфных участков. Для подтверждения данной гипотезы, проведены комплексные исследования процесса формирования наночастиц при протекания процессов гидролиза хитина. В качестве исходного объекта использовались микрочастицы хитина *Bombyx mori* (со средним размером 250 мкм) и со степенью кристалличности $C_{кр} \approx 88$ %. С повышением концентрации щелочи степень кристалличности микрочастиц хитина понижается при постоянной частоте вращения ротора (ω) сдвигового потока. Скорость перемешивания также понижает степень кристалличности. Температура слабо влияет на параметр, характеризующий степень кристалличности наночастиц. Кинетика изменения степени кристалличности показывает мономолекулярный характер распада аморфных областей хитина. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что степень кристалличности исходного образца хитина в процессе щелочного гидролиза понижается до 57 % при увеличении всех параметров: температуры гидролиза, времени гидролиза, концентрации щелочи, скорости перемешивания водной среды. При кислотном гидролизе 2 % и 5 % соляной кислотой степень кристалличности хитина увеличивается до 90-94 %. Выявлено, что повышение концентрации HCl способствует получению продуктов гидролиза с повышенной степенью кристалличности. Таким образом, результаты экспериментального исследования показывают наличие наноразмерных частиц хитина в продуктах его кислотного гидролиза. Размеры наночастиц распределены в диапазоне 50 ÷ 130 нм с максимумом около 100 нм**.** Такое распределение объясняется тем, что при кислотном гидролизе происходит более существенное изменение макромолекулярной структуры микрочастиц хитина, в сравнении с щелочным гидролизом.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ НА ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ КОМПЛЕКС ТИТАНА С ТРИДЕНТАТНЫМ ОКСИХИНОЛИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Ришина Л.А.[1], Kissin Y.V.[2], Лалаян С.С.[1], Гагиева С.Ч.[3], Тускаев В.А.[3], Крашенинников В.Г.[1]

[1] Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

[2] Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology, 610 Taylor Rd., Piscataway, NJ 08854, USA

[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы

E-mail:rishina@polymer.chph.ras.ru

Изучены реакции полимеризации алкенов: этилена, пропилена, высших 1-алкенов (1-гексена, 1-октена, 1-децена, винилциклогексана, 3-метил-1-бутена) и реакции сополимеризации этилена с 1-октеном на новом пост-металлоценовом катализаторе, содержащем комплекс Ti(4+) с тридентатным оксихинолиновым лигандом, [2-Ph_2O-C_9H_5NO]$TiCl_2$·(HO*i*-Pr) (**I**). В качестве активатора использовали смесь $Al(C_2H_5)_2Cl$ и $Mg(C_4H_9)_2$ при мольном соотношении [Al]/[Mg] ≥ 3.0. Полимеризацию пропилена проводили в жидком мономере при 30-70 °C. Выход полипропилена находился в диапазоне ~1 – ~2.5 т/моль Ti ч. Полученный полимер (ММ = 40 000 – 80 000) представляет собой смесь аморфного и кристаллического материала; содержание фракции, не растворимой в кипящем гептане – 17-33%. Полимеризацию высших 1-алкенов осуществляли в среде чистых мономеров при 20 °C. Степень превращения 1-гексена, 1-октена и 1-децена за 24 ч составила 68, 72 и 58 %, а значения молекулярных масс M_η – 45 500, 77 000 и 119 000, соответственно. Полимеры как линейных высших 1-алкенов, так и винилциклогексана и 3-метил-1-бутена имеют преимущественно изотактическую структуру. Гомополимеризацию этилена и сополимеризацию этилена с 1-октеном проводили в толуоле при постоянной концентрации этилена. Выход полимеров при 50 °C и $P_Э$ = 4.0 атм в зависимости от состава мономерной смеси был равен ~1.5 – ~2 т/моль Ti ч. Продукты реакций – линейный кристаллический полиэтилен (ММ=254 000) и сополимеры этилена с 1-октеном, содержащие от ~2 до ~10 мол. % 1-октена (ММ = 190 000 – 57 000) с выраженной тенденцией к чередованию мономерных звеньев в сополимерных цепях (r_1r_2 = 0.55-0.70). Все полимеры и сополимеры представляют собой смесь компонентов с различными молекулярными массами. Для полипропилена характерна также неоднородность по стереорегулярности, а для сополимеров – композиционная неоднородность. Эффективность системы **I** – $AlR_2Cl/MgBu_2$ в реакциях полимеризации алкенов, вероятно, связана с образованием высоко дисперсного $MgCl_2$ в реакции AlR_2Cl с $MgBu_2$ и иммобилизацией катионных активных Ti центров на его поверхности.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 13-03-00296 и 14-03-00904

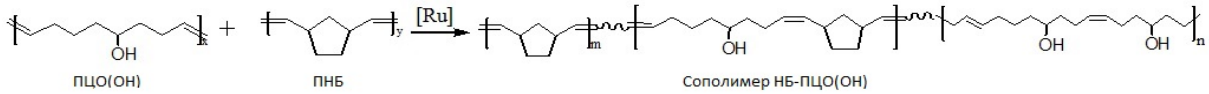
НОВЫЕ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ 5-ГИДРОКСИ-1-ЦИКЛООКТЕНА И НОРБОРНЕНА

Роенко А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Кренцель Л.Б., Шандрюк Г.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д., Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: alexroenko@gmail.com

Реакция метатезиса непредельных соединений является эффективным методом получения новых полимеров и сополимеров различного строения. Однако в ряде случаев синтез сополимеров непосредственно из мономеров затруднен. Например, получение сополимеров норборнена (НБ) и циклооктена (ЦО) представляет определенные сложности ввиду значительной разницы в полимеризационной активности мономеров. В случае замещенного циклооктена эта разница становится еще больше, и получить сополимер намного сложнее. Ранее нами было показано, что реакцией кросс-метатезиса между гомополимерами – полинорборненом (ПНБ) и полициклооктеном (ПЦО) могут быть эффективно синтезированы статистические мультиблок-сополимеры НБ-ЦО [1,2].

Интерес представляет введение функциональных групп в сополимеры НБ-ЦО, например, гидроксильные группы способны придать им амфифильные и барьерные свойства. Для этого нами был осуществлен кросс-метатезис между ПНБ и поли(5-гидрокси-1-циклооктеном), ПЦО(ОН). Исходный мономер 5-гидрокси-1-циклооктен синтезирован путем эпоксидирования 1,5-циклооктадиена с последующим восстановлением 5-эпокси-1-циклооктена. Гомополимеры – ПНБ и ПЦО(ОН) получены метатезисной полимеризацией мономеров с раскрытием цикла в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения. Реакцию кросс-метатезиса между ПНБ и ПЦО(ОН) проводили в смеси хлороформ-метанол.



Показано, что при использовании катализатора Граббса 1-го поколения кросс-метатезис ПНБ и ПЦО(ОН) протекает малоэффективно и лишь при нагревании. В присутствии катализатора Граббса 2-го поколения при комнатной температуре удается получить новые мультиблок-сополимеры НБ-ЦО(ОН), длину блоков в которых можно варьировать в широких пределах в зависимости от условий синтеза. Новые сополимеры охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ, ДСК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 16-33-60213

Ссылки

[1] Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 316–319.

[2] Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B., Litmanovich E.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Beilstein J. Org.Chem.2015. V.11.P.1796–1808.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ТРУДНОГОРЮЧЕГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВОГО МАТЕРИАЛА

Рыжкина А.А., Ваниев М.А., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, пр-кт Ленина, д. 28, 400005
aliona.ryzhkina@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей является разработка рецептур трудногорючих вспененных материалов и технологии их нанесения для термошумоизоляции моторного отсека и кузова автотранспорта. Цель настоящей работы заключается в разработке трудногорючего пенополиуретана (ППУ) и его практической апробации.

В качестве основного полиольного компонента использовали продукт марки фосполиол II, характеризующийся наличием 13 % атомов фосфора и 8,5 % гидроксильных групп, что является его основным преимуществом среди остальных антипирирующих агентов, которые присутствуют в системе в качестве наполнителя, а не фазообразователя. В таблице представлены некоторые свойства полученных материалов.

Таблица – Свойства полученных ППУ

Свойство	Номер образца ППУ*			
	1	2	3	4
Плотность, кг/м^3	210	192	190	194
Прочность при 10 % сжатии, МПа	0,233	0,312	0,415	0,528
Категория стойкости к горению	Г	ПВ-1	ПВ-0	ПВ-0
Кислородный индекс, об. %	22,5	25	25	26
$T_{нач. разл}$, ^oC	267,5	-	268,5	269,7
$T_{10\%}$ (потеря 10% массы), ^oC	276,7	-	276,3	274,8

Примечание. *1 - 4 – содержание фосполиола составляет 10, 20, 30 и 40 масс.ч., соответственно.

Термостойкость ППУ исследовалась методом синхронного термического анализа, включающего термогравиметрический (ТГ), дифференциально-термический анализы. Результаты обработки экспериментальных данных, представленные в таблице, свидетельствуют о несущественном влиянии содержания фосполиола II на стойкость к термоокислительной деструкции на первой ступени.

На основе данных ТГ анализа была подобрана модель термодеструкции образца 3, согласно которой материал в условиях эксплуатации (Т= 90 ^oC) в течение 10 лет потеряет менее 1 % массы.

В результате проведенных исследований разработана рецептура технологичной двухупаковочной полиуретанообразующей композиции для получения трудногорючего вспененного материала, которая апробирована с положительным результатом на предприятии ОАО «Волгабас Волжский» путем экспериментальной заливки элемента моторного отсека автобуса «Волжанин».

Исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ № НК 15-03-00437.

МОДИФИКАЦИЯ СИЛИКОНОВЫХ ОГНЕСТОЙКИХ ГЕРМЕТИКОВ ПРОДУКТАМИ ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН

Садыков Р.А.[1], Рахматуллина А.П.[1], Войлошников В.М.[2]

[1] *ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.*
[2] *ООО «Вестo», г. Казань, ул. Магистральная д. 100.*
E-mail: gonzik22007@yandex.ru

Силиконовые огнестойкие герметики широко применяются в строительстве, атомной промышленности, авиастроении и космонавтике. С каждым годом растут требования, выдвигаемые данными отраслями, к огнезащитным композитам. Исходя из этого, повышение огнезащитных и физико-механических показателей силиконовых огнестойких герметиков является на сегодня актуальной задачей.

Один из вариантов решения данной проблемы – разработка модификаторов, применяемых при производстве силиконовых огнезащитных герметиков. Нами предложена модифицирующая добавка [1] на основе продуктов деструкции отходов силоксановых резин и вспучивающегося антипирена. Введение данной добавки в рецептуру силиконового огнестойкого герметика позволило существенно повысить огнезащитные свойства за счет образования при огневом воздействии механически прочной вулканитовой пены (эффект вспучивания), снижающий теплопроводность защищаемого покрытия. Уникальные компоненты, содержащиеся в продуктах деструкции [2], улучшили условную прочность вулканизатов на 50 %, относительное удлинение на 25 %, адгезию в 2 раза (таблица).

Таблица – Технические параметры огнестойких силиконовых герметиков с различным содержанием модифицирующей добавки

Наименование показателей	Содержание модификатора, % мас.			
	0	2	**4**	6
Условная прочность при разрыве (f_p), МПа	1,4	1,5	**2,1**	1,7
Относительное удлинение (ε), %	125	130	**150**	135
Прочность связи при отслаивании, кг/см	0,9	1,1	**1,8**	1,85
Физико-механические показатели после выдержки в масле марки СЖР-1 (72 ч, 25°С)				
$_{\Delta}f_p$, %	-28,6	-20,0	**-16,7**	-30,8
$_{\Delta}$εр, %	-15	-12	**-10**	-10
Степень набухания образцов в масле СЖР-1, % мас.	4,2	4,0	**3,5**	5,0

Ссылки

[1] Садыков Р.А., Рахматуллина А.П., Войлошников В.М., *Вестник технологического университета,* **2015**, *18*, 104;

[2] Садыков Р.А., Бескровный Д.В., Рахматуллина А.П., Войлошников В.М., *Вестник технологического университета,* **2016,** *19,* 45-48.

ВЛИЯНИЕ $GeCl_4$ НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ИЗОБОРНИЛАКРИЛАТА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

Саломатина Е.В.[1], Будников С.Ю.[1], Смирнов А.А.[2], Ворожцов Д.Л.[1]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5
[2]Институт прикладной физики РАН, 603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, д. 46
E-mail: salomatina_ev@mail.ru

В настоящее время при создании элементов оптических устройств широко применяется лазерная модификация оптически прозрачных полимерных материалов. При этом используются лазеры с различными длинами волн излучения, в частности, Nd-лазер, работающий в УФ-диапазоне - 250 – 350 нм. Наиболее часто используемым оптически прозрачным полимером является полиметилметакрилат (ПММА), однако он полностью поглощает свет с длиной волны менее 300 нм. Поэтому актуальным является создание полимеров, прозрачных в коротковолновой области спектра.

Целью работы явилась радикальная сополимеризация метилметакрилата (ММА) с изоборнилакрилатом (ИБА), изучение влияния $GeCl_4$ на синтез и оптические и физико-механические свойства сополимеров. Сополимеры МАА-ИБА характеризуются обогащением звеньями ММА: $r_{ИБА}$=0.58 и $r_{ММА}$=1.73. Введение небольших количеств $GeCl_4$ (до 0.05 мол.%) оказывает значительное влияние на состав сополимеров, приближая его к составу мономерной смеси. Все полученные сополимеры оптически прозрачны в видимой области спектра на уровне ПММА. Существенно, что материалы глубоких конверсий, содержащие свыше 17 масс.% ИБА, являются оптически прозрачными в области 250 – 400 нм (рис 1.). Это позволяет проводить объемную и поверхностную модификации сополимеров при помощи лазерного излучения в УФ-области. Сополимеры, полученные в присутствии $GeCl_4$, характеризуются повышенной прочностью до 30 МПа. На основе сополимеров ММА-ИБА, допированных соединениями кадмия, получены люминисцентные материалы при формированиии в них наноструктур с использованием Nd-лазера, работающего на 3 и 4 гармониках (250 – 350 нм)

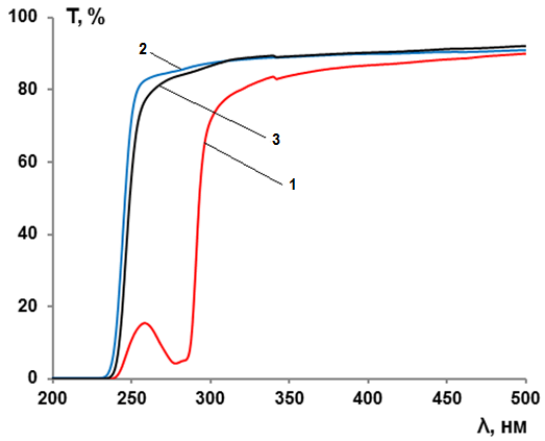


Рисунок 1. УФ-спектры ПММА (1), ПИБА (2) и сополи(ИБА-ММА) (3)

КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОСИЛОКСАНЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АЛЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Сарычев И. А.[1], Филатов С. Н.[1], Воробьева В.В. [1]

[1] *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва, 125047 Миусская площадь 9.*
E-mail: yahoo123-92@mail.ru

В настоящее время неослабевающий интерес представляют функциональные силаны и полисилоксаны, которые могут использоваться в составе различных композиционных материалов, красок, в качестве аппретирующих добавок [1], высококачественных смазок [2], водоот-талкивающих агентов [3] и в медицине [4]. Основой таких материалов являются функциональные полисилоксаны различного строения с возможными органическими группировками в боковой цепи.

Интересным классом кремнийорганических соединений являются олигосилоксаны с функциональными карбоксильными и аллильными группами в боковой цепи, пригодные к дальнейшей модификации. Такие соединения могут быть интересны как модификаторы полимерных стоматологических композиций и как основа для синтеза других элементоорганических полимеров[5].

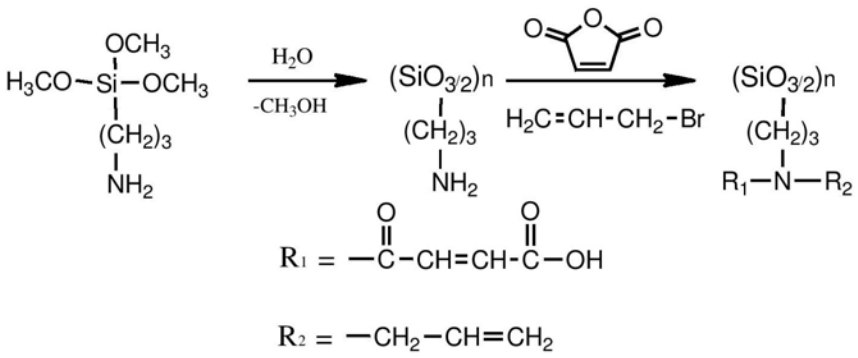


Рисунок 1. Схема получения функциональных олигосилоксанов на основе 3-аминопропилтриметоксисилана.

[1]. Organo and organohydrogen polysiloxanes, hydrophobicized silica, coupling agents and platinum based catalyst; textile, glass rubber: пат. 5023288 US; заявл. 29.06.89; опубл. 11.06.91

[2]. Applying layer of noncuring aminoalkyl terminated polysiloxane lubricant: пат. 4904433 US; заявл. 27.02.89; опубл. 27.02.90.

[3]. Waterproofing composition containing salt of amine-containing polysiloxane, hydrophobic solid dispersed in water: пат. 5661196 US; заявл. 8.11.93; опубл. 26.08.97.

[4]. Medical devices; crosslinked polysiloxane: пат. 6406792 US; заявл. 15.12.99; опубл. 18.06.02**.**

[5]. И. А. Сарычев, С.Н. Филатов, В. В. Воробьева, А. В. Комагоркина, *Успехи в химии и химической технологии*, **2016,** XXX, 86.

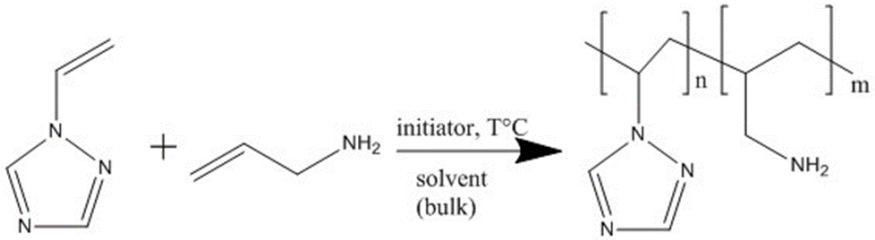
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АЛЛИЛАМИНОМ

Секретарёв Е.А., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Прозорова Г.Ф.

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1
E-mail: sekret_pk@mail.ru

Полимеры, содержащие в своем составе азотсодержащие гетероциклические фрагменты, являются одним из наиболее перспективных классов высокомолекулярных соединений. Среди них особый интерес представляют (со)полимеры 1-винил-1,2,4-триазола, которые в зависимости от различных сомономерных фрагментов способны обладать комплексом ценных свойств, таких как высокая растворимость (в том числе гидрофильность), способность к комплексообразованию и кватернизации, химическая стабильность, термостойкость, биосовместимость, нетоксичность и другие практически важные свойства. Это позволяет предполагать, что сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с функциональными сомономерами могут применяться в качестве полимеров-носителей биологически активных веществ. Первичные аминогруппы открывают большие возможности для модификации карбоксил- и карбонилсодержащих биологически активных веществ. Наиболее доступным и эффективным подходом, позволяющим в одну стадию вводить такие аминогруппы, является радикальная сополимеризация.

В настоящей работе впервые приведены результаты по синтезу и исследованию свойств сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с аллиламином различного состава. Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах при различной температуре (60-90°С) в условиях радикального инициирования как в массе сомономеров, так и в среде растворителей (вода, этанол, ДМСО). Реакция протекает в соответствии со схемой:



Полученные сополимеры с выходами до 76 % представляют собой порошки белого и желтоватого цвета, хорошо растворимые в воде, ДМФА, ДМСО, ДМАА. Структуру и состав полученных сополимеров устанавливали методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Максимальное содержание звеньев аллиамина в сополимерах, в зависимости от условий реакции, достигает 18 мол. %.

Полученные гидрофильные сополимеры являются перспективными при разработке новых нетоксичных биологически активных материалов с антимикробной, фунгицидной, противоопухолевой и др. активностью, а также систем направленной доставки контрастирующих и лекарственных средств.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ ГРУППЫ, КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Селезнева Е.В.[1, 2*], Шрагин Д.И.[1], Миленин С.А.[1], Грицкова И.А.[2]

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

[2]*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия*

**E-mail: sellisaveta@gmail.com*

За последние годы монодисперсные функциональные полимерные микросферы были широко изучены и использовались в качестве белковых носителей для иммунодиагностических анализов, нерастворимых носителей в синтезе пептидов, в качестве стационарных фаз для хроматографии и катализа и т. д. [2]. Ранее [2] было показано, что методом гетерофазной полимеризации, в присутствии полидиметилсилоксанов, содержащих карбоксильные, аминные, эпоксидные или этиленоксидные группы, могут быть получены устойчивые полимерные суспензии с диаметром частиц от 0,3 до 2 мкм и узким распределением частиц по размерам. В тоже время задача повышения содержания сухого вещества в суспензии полимерных частиц больше 30 % остается нерешенной.

В настоящее время перспективы нового типа катионного поверхностно-активного вещества – полидиметилсилоксана, содержащего четвертичные аммониевые группы (ПДМС-ЧАС) значительно расширились из-за его хорошей поверхностной и антибактериальной активности [1]. Также мы считаем, что введение заряженного фрагмента в молекулу ПАВ позволит придать дополнительную устойчивость суспензии полимерных частиц, полученной гетерофазной полимеризацией виниловых мономеров, и сделает возможным повышение концентрации сухого вещества.

В настоящей работе синтезирован ряд ПДМС-ЧАС с различными по структуре ЧАС группами по реакции гидросилилирования 11-бром-1-ундецена, 4-винилбензилхлорида и диэтилаллиламина полидиметилсилоксаном, содержащим гидридные группы, с последующей кватернизацией полученных полимеров. Определены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала методом Ленгмюра-Блоджетт, найдены максимальные значения поверхностного давления и поверхностного потенциала, соответствующие коллапсу ленгмюровской пленки, которые равны 46 мН/м и 610 мВ соответственно.

Ссылки

[1] Xiao Cui, Congde Qiao, Shijie Wang, *Colloid and Polymer Science,* **2015**, *v. 293*, p. 1971-1981

[2] Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.V., *Silicon,* **2015***, v. 7,* p. 217-227

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И БУТИЛАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИОКАРБОНАТОВ

Серхачева Н.С.[1], Черникова Е.В.[2], Прокопов Н.И.[1], Смирнов О.И.[1], Толкачев А.В.[1]

[1] *Московский технологический университет, Москва, пр-т Вернадского, д. 86*
[2] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*
Email: natalia-serkhacheva@yandex.ru

В последние годы благодаря развитию и совершенствованию методов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи возрастает интерес к синтезу фторированных поли(мет)акрилатов и сополимеров на их основе с заданной архитектурой. Такие (со)полимеры представляют интерес в качестве гидрофобных материалов для оптики, электроники и в качестве гидрофобных покрытий. Введение в макромолекулы фторированных поли(мет)акрилатов гидрофильных сомономеров приводит к образованию амфифильных сополимеров, свойства которых зависят от состава и характера распределения мономерных звеньев в цепи.

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования закономерностей сополимеризации фторалкилакрилатов (2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата, **ОФПА** и 2,2,3,3,4,4-гексафторбутилакрилата, **ГФБА**) с акриловой кислотой (**АК**) и *н*-бутилакрилатом (**БА**) под действием симметричного тритиокарбоната – дибензилтритиокарбоната (**БТК**). Сополимеризацию, инициированную ДАК, проводили при 80 ºС в ДМФА.

Установлено, что при содержании фторалкилакрилатов в мономерной смеси ниже 10 мол.% сополимеризация в ДМФА протекает с высокой скоростью. При этом образуются сополимеры с узким ММР, среднечисленная молекулярная масса которых увеличивается с ростом конверсии мономера. Увеличение доли фторалкилакрилата в мономерной смеси приводит к резкому замедлению сополимеризации и понижению выхода сополимера. При этом контроль молекулярно-массовых характеристик сополимеров сохраняется.

Переход к полимерному ОПЦ-агенту (сополимеру АК с ОФПА или ГФБА с содержанием фторалкилметакрилата не более 5 мол.%) приводит к изменению кинетических закономерностей сополимеризации: появляется индукционный период и наблюдается резкое автоускорение полимеризации. При этом ухудшается контроль молекулярно-массовых характеристик сополимеров.

Замена гидрофильного мономера (АК) на гидрофобный БА приводит к реализации “живого” механизма сополимеризации в широком интервале соотношений компонентов мономерной смеси.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-53-76007 и № 17-03-00131)

ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА И ФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Серхачева Н.С.[1], Черникова Е.В.[2], Прокопов Н.И.[1], Смирнов О.И.[1], Толкачев А.В.[1]

[1] *Московский технологический университет, Москва, пр-т Вернадского, д. 86*
[2] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*
Email: natalia-serkhacheva@yandex.ru

В последние годы для получения амфифильных сополимеров различного строения активно используют гетерофазную полимеризацию. Применение полимерного прекурсора, способного стабилизировать образующиеся полимер-мономерные частицы и одновременно обеспечивать реализацию “живого” механизма полимеризации, позволяет получать блок-сополимеры, самоорганизованные в процессе синтеза в частицы со структурой «ядро-оболочка». Особый интерес среди амфифильных сополимеров вызывают блок-сополимеры, содержащие блок на основе фторированных акрилатов, придающие полимерам выраженные гидрофобные и адгезионные свойства. Дисперсии на основе подобных блок-сополимеров могут быть использованы для получения микро- и наноструктурированных пленок и покрытий, применение которых будет определяться химической природой гидрофильного блока и типом морфологии пленок.

В настоящей работе представлены первые результаты исследования дисперсионной, эмульсионной и миниэмульсионной (со)полимеризации *н*-бутилакрилата с фторалкилакрилатами на примере 2,2,3,3,4,4-гексафторбутилакрилата (**ГФБА**) и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (**ОФПА**). В качестве прекурсоров использовали полимерные тритиокарбонаты – полиакриловую кислоту и ее сополимеры с ГФБА и ОФПА.

Дисперсионная полимеризация оказалась наиболее перспективным методом синтеза. Показано, что скорость процесса, средний размер частиц и молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров регулируются составом дисперсионной фазы и природой ОПЦ-агента. Синтезированные дисперсии формируют наноструктурированные пленки, состоящие из гексагонально-упакованных сферических частиц.

В случае эмульсионной и миниэмульсионной полимеризации, независимо от типа инициатора (азоинициатор или персульфат калия) и соотношения фаз мономеры/вода, процесс протекал с высокой скоростью. При этом контроль молекулярно-массовых характеристик оказался хуже, а образующиеся дисперсии менее стабильными по сравнению с дисперсионной полимеризацией.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-53-76007)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТГУАНИДИНА И МЕТАКРИЛОИЛГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИДА

М.Р. Меняшев, Н.А. Сивов, А.И. Мартыненко, Н.И. Попова, Н.А. Клещева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, sivov@ips.ac.ru

Создание полимерных биоцидных соединений является весьма актуальной задачей современной химии ВМС, при этом к строению и молекулярной массе новых полимеров для такого использования предъявляется ряд специальных требований. В данной работе изучена сополимеризация метакрилатгуанидина (МАГ) и метакрилоилгуанидин гидрохлорида (МГГХ) с целью регулирования строения и ряда других свойств получающихся сополимеров. Радикальная сополимеризация выполнялась в воде под действием персульфата аммония в течение 2 часов при температуре 60^0C, суммарная концентрации сомономеров 0.8 моль/л (соотношение сомономеров менялось от 10 к 90 до 90 к 10 моль%), концентрации инициатора 5×10^{-3} моль/л. В результате исследований обнаружено, что сополимеризация протекает гетерогенно с образованием набухающих или нерастворимых в воде ополимеров.

Соотношение сомономеров в сополимере было определено по данным элементного анализа и на основании этих данных определены константы сополимеризации r_1 (МГГХ) = 0.71 ± 0.03 и r_2 (МАГ) = 0.18 ± 0.02 .

Показано методом ДСК, что получающиеся сополимеры термически устойчивы, а по данным биологических испытаний обладают достаточно высокой бактерицидностью (относительно штаммов золотистого стафилококка и кишечной палочки).

ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРАХ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Сидоренко Н.В., Гусев Д.О., Широкова В.В.

[1] Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, 400005, пр. им. В.И. Ленина, 28
E-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Фотополимеризация как метод перехода от жидких мономерных и олигомерных составов к трехмерносшитым материалам приобретает все большее значение, поскольку в настоящее время применяется не только для получения покрытий, но в технологиях прецизионного послойного формирования изделий (аддитивные технологии).

Наибольшее распространение получили высокореакционноспособные композиции, структурирующиеся в условиях фотохимического инициирования радикальной полимеризации.

Необходимо отметить, что при осуществлении фотополимеризации по радикальному механизму возможно ингибирование процесса кислородом воздуха, а также, в ряде случаев, неизбежно присутствие в получаемом материале низкомолекулярных мономеров и олигомеров.

С учетом вышеизложенного, использование катионной фотополимеризации, не ингибирующейся кислородом воздуха и протекающей по живому механизму, представляется более перспективным.

В источниках научно-технической информации имеются данные о фотополимеризации эпоксидных смол и модельных составов на основе виниловых, глицидиловых эфиров и т.д., при этом не уделено должное внимание возможностям модификации композиций растворенными высокомолекулярными соединениями.

Целью исследования являлась разработка структурирующихся в условиях катионной фотополимеризации составов, содержащих растворенные высокомолекулярные соединения и исследование некоторых свойств получаемых материалов.

В качестве объектов исследования использовали моно- и дифункциональные глицидиловые эфиры различного строения, эпоксидные смолы, высокомолекулярые соединения- модификаторы (полисульфон, блок-сополимер SEBS, эпихлоргидрированный каучук и др.).

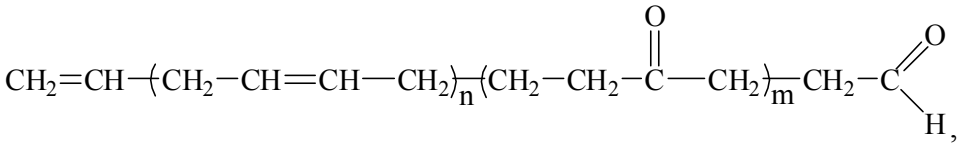
Изучены основные особенности фотополимеризации. Показано, что она протекает по механизму живых цепей; структурирование продолжается и после прекращения облучения, что, в ряде случаев, приводит к постепенному увеличению содержания гель-фракции и прочностных характеристик материалов на протяжении 30 суток.

КЛЕЕВОЙ СОСТАВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКЕТОНА

Сидоров О.И.[1], Кукина О.С.[1], Беляков Д.А.[1], Дубков К.А.[2], Семиколенов С.В.[2], Пармон В.Н.[2], Плешаков Д.В.[3]

[1]*ФГУП «ФЦДТ «Союз», 140090, Московская область, г. Дзержинский. ул. Академика Жукова, д. 42, fcdt@monnet.ru*
[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, 5, dubkov@catalysis.ru*
[3]*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9, dmvpl@mail.ru*

Для скрепления высоконаполненной полимерной композиции (ВПК) с жёсткой многослойной подложкой разработан клеевой состав (КС) на основе нового класса реакционноспособных олигомеров – поликетонов



отвердителя поликетона – хинолового эфира, эпоксидианового олигомера, олигоэфирэпоксида, изометилтетрагидрофталевого ангидрида и катализатора отверждения эпоксидсодержащих компонентов – ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолий дицианамида.

С использованием метода дифференциально-сканирующей калориметрии показано, что поликетон совместим с эпоксидиановым олигомером, а с помощью метода интерференционной микрометрии установлено, что поликетон не совместим с трансформаторным маслом – пластификатором ВПК.

Определены константы вязкого течения поликетона, а также константы гелеобразования при отверждении поликетона хиноловым эфиром.

Установлено, что КС на основе поликетона имеет две температуры стеклования -70°С и 20°С, ограниченно набухает в трансформаторном масле до 6%. На основании кинетики изменения вязкости КС при различных температурах рассчитаны константы процессов вязкого течения и отверждения КС. КС на основе поликетона при 20°С имеет прочность при разрыве ~7кгс/см^2 и деформацию ~70% и обеспечивает скрепление ВПК с жёсткой многослойной подложкой.

Проведённые исследования свидетельствуют о перспективности использования поликетона в КС для скрепления ВПК.

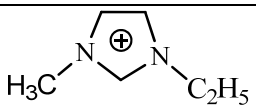
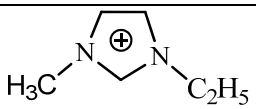
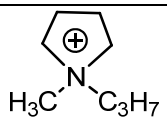
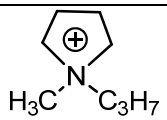
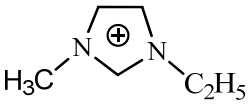
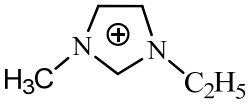
Благодарность. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00706).

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ДИЦИАНАМИДНЫМ И ТИОЦИАНАТНЫМ АНИОНАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОСТАВОВ

Сидоров О.И.*, Выгодский Я.М.**, Лозинская Е.И.**,
Беляков Д.А.*, Кукина О.С.*

**ФГУП «ФЦДТ «Союз», 140090, Московская область, г. Дзержинский. ул. Академика Жукова, д. 42, fcdt@monnet.ru,*
***Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28, yasvyg@ineos.ac.ru*

Проведены исследования влияния ионных жидкостей (ИЖ) на закономерности отверждения эпоксидно-каучукового состава с ангидридной системой отверждения, эпоксидного связующего на основе смеси эпоксидианового олигомера с эпоксидным алифатическим олигомером, отверждаемых триэтанолиаминтитанатом, а также эпоксидно-аминного состава. Химическое строение ионных жидкостей приведено в таблице.

Название	Катион	Анион
1-этил-3-метилимидазолий дицианамид		$N(CN)_2^-$
1-этил-3-метилимидазолий тиоцианат		SCN^-
N-пропил-N-метилпирролидиний дицианамид		$N(CN)_2^-$
N-пропил-N-метилпирролидиний тиоцианат		SCN^-
1-этил-3-метилимидазолий бис(трифторметил-сульфонил)имид		$N(CF_3SO_2)_2^-$
1-этил-3-метилимидазолий тетрацианоборат		$B(CN)_4^-$

Определены константы процессов гелеобразования и отверждения эпоксидных составов. Показана эффективность использования ИЖ, в которых имидазолиевый и пирролидиниевый катионы сочетаются с дицианамидным и тиоцианатным анионами, для ускорения отверждения эпоксидных составов. Химическое строение катиона не оказывает существенного влияния на каталитическую активность ИЖ. Приведённые исследования свидетельствуют, что ИЖ с дицианамидным и тиоцианатным анионами перспективны для ускорения отверждения эпоксидных составов.

ЭПОКСИФОСФАЗЕНЫ И КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

Сиротин И. С.[1], Сарычев И. А.[1], Онучин Д. В.[1], Орлов А. В.[1], Филатов С. Н.[1]

[1] *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва, 125047 Миусская площадь 9.*
E-mail: isirotin@muctr.ru

Связующие композиционных материалов на основе эпоксидных играют важнейшую роль в современной промышленности благодаря сравнительно высокой прочности, адгезии, способности отверждаться без выделения побочных продуктов с малой усадкой. К числу «слабых мест» эпоксидных связующих относятся высокая горючесть, низкая тепло- и термостойкость. Необходимость устранения этих недостатков стимулирует разработку новых специальных эпоксидных смол и отвердителей или разнообразных модификаторов для обычных эпоксидных смол.

Среди перспективных модификаторов эпоксидных связующих отдельно стоит выделить эпоксифосфазены – органофосфазены с реакционноспособными эпоксидными группами в органическом радикале при атоме фосфора. Благодаря возможности ковалентно связываться с матрицей (антипирены реактивного типа) эпоксифосфазены повышают стойкость к высоким температурам, горению и увеличивают физико-механические показатели изделий, в отличии от антипиренов аддитивного типа, таких как: карбонат кальция, диоксид кремния, оксида титана и оксида алюминия, имеющих склонность к выслаиванию и ухудшению перечисленных свойств. Таким образом, эпоксифосфазены представляют собой группу перспективных гибридных модификаторов-антипиренов эпоксидных смол.

Объектом исследования в настоящей работе являлись различные эпоксифосфазеновые олигомеры, в том числе их синтез и взаимосвязь структуры и свойств. Рассмотрено влияние на свойства композиций одной из важных характеристик эпоксидных олигомеров – функциональность. Эпоксиарилоксициклофосфазены характеризуются высокой функциональностью (от 6 эпоксидных групп в молекуле), что не всегда целесообразно. В настоящей работе с целью понижения функциональности в структуру фосфазенового эпоксидного олигомера вводились спиро-фрагменты взаимодействием звеньев $N{=}PCl_2$ с 2,2’-дигидроксибифенилом. Выполнено сравнение свойств композиций на основе эпоксифосфазенов со спиро-фрагментами и некоторых других эпоксидных олигомеров.

Спирофосфазены интересны также наличием ряда уникальных свойств, например склонности к образованию клатратов, которые могут применяется для разделения органических соединений, фракционирования полимеров, регулирования стереорегулярности при полимеризации, получения микропористых полимерных материалов и др. Выявление соответствующих свойств в составе полученных композиций является целью дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", номер соглашения 14.583.21.0056, уникальный идентификатор RFMEFI58316X0016.

НОВЫЙ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИИМИД: СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. Е. Солдатова[1], А. Ю. Цегельская[1], Т. С. Куркин[1], С. И. Белоусов[2], П. В. Дмитряков[2], А. А. Кузнецов[1]

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

[2] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, 123098, пл. акад. Курчатова, 1

E-mail: alexandrova_na92@mail.ru

Ароматические полиимиды (ПИ) обладают уникальным комплексом эксплуатационных свойств, но большинство из них не могут быть переработаны в объемные изделия из-за высоких температур перехода в вязко-текучее состояние. Для решения проблемы перерабатываемости в повторяющееся звено вводят два или более «шарнирных» атомов кислорода и фрагменты, искривляющие цепь. Примером такого подхода к дизайну является полиэфиримид Ultem® 1000 и термопластичный полиимид Extem® с Tg=217°C и 257°C. Все базовые свойства ароматических ПИ при этом сохраняются, однако, так как оба полимера имеют аморфную структуру, верхний предел эксплуатации ПЭИ не превышает соответственно 190°C и 230°C.

В связи с этим большой интерес представляют полностью ароматические полиимиды, обладающие способностью к кристаллизации, у которых за счет наличия кристаллической фазы эксплуатационная теплостойкость может быть повышена на 100 и более градусов. В настоящей работе синтезирован новый полностью ароматический термопластичный термо- и теплостойкий ПИ с температурой плавления кристаллической фазы 360-370 °C и Tg = 250 °C. Синтез проводили методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации двухшарнирного диангидрида и ароматического диамина в расплаве бензойной кислоты (БК) [1]. Из порошка, выделенного из синтеза, методом горячего прессования при 380° С приготовлены механически прочные пластинки толщиной 0.3-0.5 мм. ПИ исследован методами ИК-спектроскопии, ДСК, ТМА, ТГА, рентгеноструктурного анализа (ШУРР). Температура начала весовых потерь по данным ТГА составляет 470 °C. Методом капиллярной вискозиметрии исследованы реологические свойства ПИ при 360 °C. Эффективная динамическая вязкость расплава снижается при увеличении скорости сдвига. Проведено сравнение реологических свойств Ultem® 1000 и синтезированного ПИ. Степень кристалличности существенно зависит метода синтеза. Для образца, полученного низкотемпературной поликонденсацией с последующей термической, циклизацией, она существенно ниже, чем образца, полученного одностадийным методом. Синтез в расплаве БК позволяет получить полностью циклизованный ПИ со степенью кристалличности до 60%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-01119)

[1] A. A. Kuznetsov, *High Performance Polymers*, **2000**, *12*, 445-460.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Сулимов А.В.[1], Булгаков Б.А.[2], Бабкин А.В.[2]

[1] *Факультет наук о материалах МГУ, Ленинские горы д.1 стр. 73*
[2] *Химический факультет МГУ, кафедра ХТиНМ, Ленинские горы д.1 стр. 11*
E-mail: sulimov.art@gmail.com

На сегодняшний день полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе фталонитрильных связующих наиболее перспективны в аэрокосмической области ввиду высоких термических свойств отвержденной матрицы ($T_{разм}$ > 400 °C) и сравнимых с алюминиевыми сплавами механических параметров при меньшем удельном весе. Однако узкий технологический интервал, обусловленный близостью температур плавления мономера (170-200 °C) и начала полимеризации (220-250 °C), вносит ограничения на использование классических фталонитрильных связующих в промышленности. Ранее введением гибкого фосфатного фрагмента в структуру мономеров удалось понизить температуру стеклования до 22 °C [1]. Мономеры с такой температурой стеклования позволяют формовать ПКМ перспективными инжекционными методами в мягких условиях и, таким образом, имеют существенные технологические преимущества перед классическими фталонитрилами.

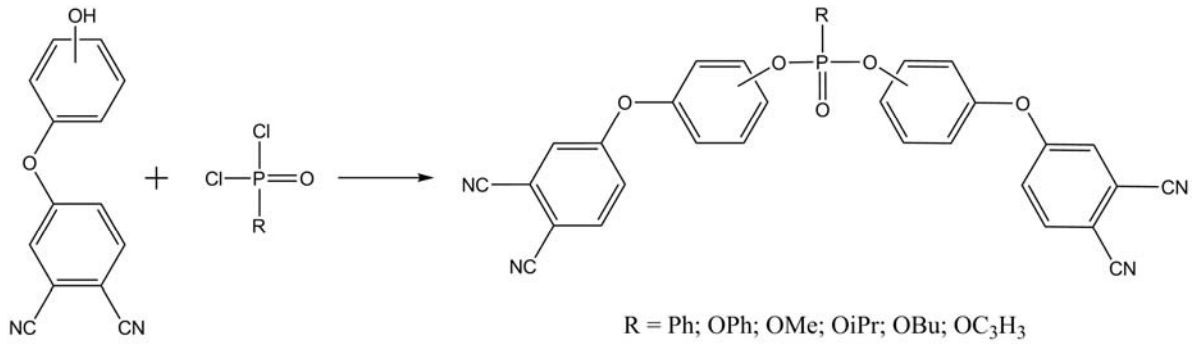


Рисунок 1. Схема синтеза исследуемых соединений.

По схеме, приведенной на рис. 1, были синтезированы новые легкоплавкие фталонитрильные мономеры, при нагревании которых в присутствии ароматического диамина были получены полимеры, обладающие свойствами, присущими классу фталонитрилов ($T_{разм}$ > 450 °C, $T_{разл}$ > 500 °C). На основе полученных мономеров был разработан состав связующего, подходящий по своим реологическим свойствам для проведения вакуумной инфузии, после чего был сформован ПКМ с использованием углеродной ткани в качестве наполнителя. Исследование механических свойств материала показало, что прочностные характеристики находятся на уровне высокотемпературных ПКМ и сохраняются на 90% при 300 °C.

[1] B. A. Bulgakov, A. V. Babkin, P. B. Dzhevakov et al. // *European Polymer Journal*. — **2016**. — #84. — стр. 205–217

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ГАЛОИДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ БУТИЛКАУЧУКА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ДАВЛЕНИЕМ НАБУХАНИЯ

Сухарева К.В.[1], Андриасян Ю.О.[1], Михайлов И.А.[1], Попов А.А.[1]

[1] *ФГБУН «ИБХФ им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва, ул. Косыгина, 4*
E-mail: aspirantras@mail.ru

Из литературных источников [1] известно, что давление набухания, возникающее при взаимодействии полимера с растворителем, способно вызывать в полимерной фазе механохимические превращения аналогичные тем, которые протекают при переработке полимера (эластомера) на смесительном оборудовании (резиносмеситель, вальцы и др.). В ранее проведенных исследований было обнаружено и доказано, что при воздействии давления набухания протекают процессы механодеструкции и механоактивации.[2]

Величина давления набухания несшитого каучука зависит от природы полимера, степени его «псевдосшитости» (наличие узлов, переплетений, перепутываний макромолекул). Рассматривая все эти явления, можно отметить что все они свидетельствуют о дискретном характере поглощения растворителя каучуком, связанным с различными неоднородностями его структуры. Неоднородность процесса переноса растворителя в структуру каучука приводит к возникновению градиентов скоростей поглощения, что вызывает образование напряжений в макроцепях на границе этих микрообластей. При скорости поглощения растворителя, превышающей время, необходимое для распутывания петель и зацеплений между макромолекулами, возникают перенапряжения в растягиваемых при набухании областях, которые приводят к появлению механических напряжений в макроцепях и механодеструкции.

В качестве объектов исследования был взят промышленный образец бутилкаучука (БК) марки БК-1675, в качестве растворителя для проведения модификации использовали толуол. Галоидную модификацию каучука осуществляли с применением хлормодификатора - предельный хлорсодержащий углеводород $C_{30}H_{38}Cl_{24}$. Данные по определению содержания общего и связанного хлора в образцах после экстракции представлены в табл. 1 (табл. 1).

Таблица 1. Содержание общего и связанного хлора в модифицированных образцах БК

Модифицированные образцы БК	№ 1	№2	№ 3	№4
Общее содержание хлора в образцах, %	3,0	3,0	9,0	15,0
Содержание связанного хлора в образцах, %	6,0	6,0	8,29	14,5

1] Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М. : Химия, 1978. – 384
[2] . Sukhareva K.V., Mikhailov I.A., Andriasyan Yu.O., Popov A.A. Thermomechanochemische Modifikation des Butylkautschuks in Anwesenheit von chlorhaltigen Reagenzien., GAK, 06/2016, pp.374-377

СИНТЕЗ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОЦИКЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Талалаева Е. В.[a], Нуртдинова Г.Р. [a], Белова Л. О.[c], Демченко Н. В.[a], Калинина А. А.[a,b], Музафаров А. М.[a,b]

[a]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова, Москва, Россия*
[b]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия*
[c]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский технологический университет" МИТХТ*
zhentalalaeva@rambler.ru

Развитие синтетических методов и подходов для получения полимеров с заданной архитектурой и свойствами является актуальной задачей полимерной химии. Известно, что различия в строении полимеров одного состава (макроциклы, линейные, разветвленные полимеры, ротаксаны) обуславливают различия в их свойствах. [1] В настоящее время синтез силоксановых макроциклов представлен в литературе несколькими примерами, характеризующимися низким выходом целевого продукта, необходимостью и сложностью получения исходных прекурсоров. В свою очередь развитие синтетического подхода к получению диметилсилоксандиолятов натрия с заданной длиной цепи [2] обуславливает перспективность получения диметилсилоксановых олигомеров индивидуальной длины, содержащих гидридные, винильные, хлорсилильные и гидроксисилильные группы по концам цепи, синтез которых обеспечит эффективный контроль за формированием диметилсилоксановых макроциклов по реакциям гидросилилирования и гетерофункциональной конденсации.
В связи с этим, целью данной работы является синтез функциональных телехеликовых диметилсилоксановых олигомеров и сравнение подходов к формированию макроциклов на их основе.
В докладе будут представлены результаты исследования влияний условий взаимодействия гидроксида натрия и октаметилциклотетрасилоксана на выход и длину цепи диметилсилоксандиолятов натрия; получения на их основе: α,ω – дигидро-, α,ω – дивинил-, α,ω – дигидрокси- и α,ω – дихлороктаметилтетрасилоксанов. Будет дана оценка перспективности подходов к формированию макроциклов путем гидросилилирования и гетерофункциональной конденсации полученных олигомеров.
Полученные продукты охарактеризованы совокупностью методов физико-химического анализа: газо-жидкостной и гельпроникающей хроматографии, ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента для молодых ученых №МК-898.2017.3.

Ссылки:
[1] Bischoff, R., *Progress in Polymer Science*, **1999**, 24, 185.
[2] Talalaeva E. V., Kalinina A. A., Demchenko N. V., Muzafarov A. M., VI Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», **2016**, P-58, с. 136.

ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНО-ФЕНОЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

Тузова С.Ю.[1], Горбунова И.Ю.[2]

[1]*Некоммерческая организация «Фонд информационного обеспечения науки», Россия, Москва, 123557, Пресненский вал, д. 19, стр. 1*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва А-47, Миусская пл., 9*
E-mail: touzova2000@mail.ru

Эпоксидно-фенольные композиты (ЭФК) нашли широкое применение в качестве внутренних покрытий пищевой консервной тары, аэрозольных баллонов и для других ответственных целей где требуется высокая химическая стойкость, большая адгезионная прочность и эластичность получаемых покрытий. Отверждение и в ряде случаев эксплуатация композитов происходит при температуре 210-350°С, что формулирует высокие требования к термостойкости данных материалов.

Такие композиты представляют собой смеси на основе дановых эпоксидных и бутанолизированных фенолформальдегидных олигомеров, в частности, синтезированных на основе диана [1]. Получают такие композиты в основном методом форконденсации, а также при помощи ультразвукового совмещения [3].

Несмотря на то, что содержание фенолформальдегидного олигомера в этих продуктах, как правило, гораздо меньше, чем эпоксидного, именно он в значительной мере определяет свойства эпоксидно-фенольных покрытий на их основе [2].

Как показали проведенные нами исследования, наличие в структуре бутанолизированного дианформальдегидного олигомера О-алкилированного заместителя по фенольной гидроксильной группе заметно снижает склонность этих олигомеров к структурообразованию и позволяет получать композиции без форконденсации путем механического смешения исходных растворов олигомеров при комнатной температуре. ЭФК на основе О-алкилированных фенол-формальдегидных олигомеров обладают повышенной стабильностью при хранении (до года против двух месяцев для композитов на основе обычного дианформальдегидного олигомера). Следует также отметить и значительное повышение термостойкости ЭФК при использовании О-алкилированных олигомеров.

Эпоксидно-фенольные покрытия на основе О-алкилированных олигомеров обладают высоким комплексом эксплуатационных характеристик и не уступают по своим свойствам традиционным эпоксидно-фенольным покрытиям.

Таким образом, становится очевидным, что применение О-алкилированных дианформальдегидных олигомеров при получении ЭФК крайне перспективно и экономически целесообразно.

[1] Тузова С.Ю, Антипов Е.М., *Химическая технология*, **2014**, *№4, с.201*

[2] Кочнова З.А., Тузова С.Ю., Баранов А.О., Цейтлин Г.М., Прут Э.В., *Пластические массы*. **2002**, *№ 9. с.12*

[3] Тузова С.Ю., Горбунова И.Ю., Антипов Е.М., Шерстнева Н.Е., Максимова Е.Ю., *Химическая технология*, **2013**, *Т. 14, № 11, с. 667*

НОВЫЕ ЗАЛИВОЧНЫЕ КОМПАУНДЫ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИИМИДА АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Умерзакова М.Б.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Казахстан, 050010, ул. Валиханова, 106
E-mail: umerzak@mail.ru

Известно, что на основе ароматических полиимидов получают все виды технических материалов, предназначенных для длительной эксплуатации при 250–300 °С, а иногда и при более высоких температурах. В промышленности выпускают электроизоляционную полиимидную пленку**,** эмаль для обмоточных проводов, заливочные компаунды и др.

Нами проведены исследования по выяснению возможности применения сополиимида арилалициклического строения (СПИ) на основе диангидридов трициклодецен-, дифенилоксидтетракарбоновой кислот и оксидианилина в качестве составляющей заливочного компаунда. Получена новая термостойкая композиция на основе эпоксидной смолы ЭД-16 с эпоксидным числом 16–18 и сополиимидов, в которой СПИ использовался в качестве модифицирующего термостойкого компонента. Для этого порошкообразный сополиимид смешивали с эпоксидной смолой (ЭС) при соотношении СПИ:ЭС=20:80 мас. %, затем ЭС отверждали триэтиламином согласно методике [1].

Определены некоторые технические характеристики опытного компаунда (удельное объемное электрическое сопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь, электрическая прочность, термическая устойчивость). Сравнение полученных данных со свойствами модифицированных компаундов, описанных в работах [2,3], показало, что разработанное нами изделие имеет более высокие характеристики. Особенно это относится к термической устойчивости: температура начала разложения и потери 5 % массы сопоставимы, т.к. определяются эпоксидной составляющей. Затем начинает работать полиимидная матрица и температуры потерь 10, 25 и 50 % массы композиции на 30–70 °С выше по сравнению с известным эпоксидным компаундом. Учитывая эти данные и результаты других испытаний при различных температурных режимах новую композицию можно рекомендовать к использованию при температуре от минус 60 до плюс 140 °С.

Ссылки

[1] Патент 2247752 РФ. Опубл. 10.03.2005, бюл. № 7.

[2] Суменкова О.Д. *Разработка композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера с регулируемыми эксплуатационными свойствами*: автореф. … канд. техн. наук, **М.**, **2004**, 22 с.

[3] Гладких С.Н., Кузнецова Л.И. *Авиакосмическая техника и технологии*, **2004**, *№ 3*, С. 14.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА

Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Умерзакова М.Б.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Казахстан, 050010, ул. Валиханова, 106
E-mail: umerzak@mail.ru

В работе представлены результаты исследований по созданию новых пленкообразующих металлсодержащих полимерных композиций на основе алициклического полиимида и сополиимидов арилалициклического строения, синтезируемых из диангидридов трициклодецен- (АБ), дифенилоксид- (ДФО), бензофенон- (БЗФ) тетракарбоновых кислот и оксидианилина (ОДА) с использованием солей кобальта, никеля, железа, и исследованию их основных свойств. Эти работы проводятся как с целью установления закономерностей получения новых полимерных композиций, так и создания материалов для получения микроэлектронных устройств с усовершенствованным способом формирования на их поверхности диэлектрических или электропроводящих слоев, регулируемого процесса металлизации и образования на поверхности пленок слоев металла с более высокой адгезией к органической поверхности.

Найдены оптимальные составы новых металлсодержащих композиций с высокими физико-механическими характеристиками, которые получали двумя способами: механическим смешиванием полиимида и солей металлов и каталитической поликонденсацией. Установлено, что по первому способу в полиимидный раствор можно ввести до 10 мас. % соли металла. Исследования проводились с $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$ и $FeCl_3$. Показано, что при небольшой концентрации солей, 1–3 мас. %, наблюдается некоторое повышение прочности пленок, затем эта характеристика снижается. Более существенным образом проявляется действие хлорида $FeCl_3$, обладающего более сильными кислотными свойствами. Значения вязкости при получении полимерных композиций механическим смешиванием компонентов по сравнению с исходным полимером практически не меняются, но в микроструктуре поверхности пленок по данным АСМ наблюдаются отличия от исходного ПИ.

По второму способу полимерную композицию получали одностадийной поликонденсацией исходных мономеров в ДМАА в присутствии указанных выше солей в количестве от 0,1 до 5 мас. %. Показано их каталитическое влияние на ход образования (со)полиимида. Наибольший эффект отмечен для $FeCl_3$. Были изучены механические, термические, электрические свойства, стойкость к воздействию агрессивных реагентов, адгезия к органической поверхности новых полимерных металлсодержащих композиций, полученных поликонденсацией. Механические свойства пленок находятся на уровне образцов, полученных механическим смешиванием и составляют 150–170 МПа. Вязкостные характеристики практически в два раза выше по сравнению с (со)полиимидами, полученными в отсутствие исследуемых солей.

НОВЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АРИЛОКСИДЫ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ, ДЛЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА И ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕН/ПРОПИЛЕН/5-ЭТИЛИДЕННОРБОРНЕН-2

Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Бравая Н.М.

Институт проблем химической физики РАН, 142432.
Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1
E-mail: fevgeny@mail.ru

Металлоценовые каталитические системы – эффективные ионно-координационные катализаторы для синтеза гомо- и сополимеров олефинов и диенов. Наиболее распространенным и эффективным активатором таких систем является метилалюмоксан (МАО). Однако, МАО обладает рядом существенных недостатков: неопределенность состава и строения, неустойчивость при хранении, вследствие этого необходимость применения его в больших мольных избытках по отношению к металлоцену, а также высокая стоимость МАО. Поэтому актуальной задачей является разработка новых эффективных, устойчивых при хранении и дешевых активаторов и новых подходов к активации металлоценовых комплексов.

В работе предложен новый тип активаторов металлоценовых катализаторов для синтеза полиолефинов – стерически объемные арилоксиды изобутилалюминия, содержащие третбутильные группы в 2,4,6- положениях арильного лиганда. Продемонстрирована высокая эффективность каталитических систем с новыми активаторами в гомо- и сополимеризации этилена и пропилена, и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиденнорборнен-2. Активность таких систем в полимеризационных процессах сопоставима с МАО активированными катализаторами. Представлены молекулярно-массовые характеристики и теплофизические свойства полученных полимеров. Методом высокотемпературной ^{13}C ЯМР спектроскопии изучены растворы полученных полимеров и показано, что сомономеры разделены в полимерной цепи блоками полиэтилена, имеют низкое содержание PEP последовательностей и не содержат блоков сомономеров. Такое строение сополимеров обеспечивает их низкие температуры стеклования, низкую кристалличность и хорошие эластомерные свойства. ЯМР анализ спектров тройных сополимеров показал, что внедрение 5-этилиденнорборнен-2 в полимерную цепь в процессе полимеризации протекает по винильному типу, экзоциклическая двойная связь сохраняется и может использоваться для дальнейшей функционализации или сшивки.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-02307-а).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПКМ ИЗ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Сугоняко Д.В., Фарвазева А.А., Нго Хонг Гниа, Нгуен Зуй Хынг

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань, ул. Карла Маркса, 68.
E-mail: ayg.farvazeva@yandex.ru

Диоксид кремния применяется как наполнитель для улучшения физико-механических показателей полимерных композиционных материалов. Различают синтетический диоксид кремния, выпускаемый под торговой маркой «Аэросил», и диоксид кремния растительного происхождения. Последний получают из отходов сельского хозяйства – рисовой шелухи и рисовой соломы по патентованной технологии [1]. Диоксид кремния растительного происхождения отличается по свойствам и составу от синтетического.

Исследованы размер частиц и элементный состав растительного и синтетического диоксида кремния. Методом инфракрасной спектроскопии определен молекулярный состав, который показал, что все образцы растительного диоксида кремния в своем составе содержат только алюмосиликаты, а синтетический диоксид кремния содержит оксид кремния без никаких других примесей. В результате исследования размеров частиц было обнаружено, что размеры частиц растительного диоксида кремния колеблются в пределах 100-150 нм, синтетического – 200-250 нм. Отмечено, что диоксид кремния растительного происхождения в отличие от синтетического не склонен к агрегации.

Для выявления влияния диоксида кремния на свойства полимерных композиционных материалов были получены образцы из полиэтилена с разным содержанием диоксида кремния. Проведены исследования физико-механических свойств полученных образцов. Результаты представлены в таблице.

Таблица 1. Физико-механические свойства образцов ПКМ из полиэтилена.

Содержание аэросила, %		0	1	2,5	5	10
Наполнитель синтетический диоксид кремния	Предел прочности при растяжении, МПа	26,84	28,80	27,08	30,55	30,93
	Прочность при деформации, МПа	21,47	23,04	21,66	24,43	24,73
Наполнитель растительный диоксида кремния	Предел прочности при растяжении, МПа	26,84	28,87	28,57	29,47	27,07
	Прочность при деформации, МПа	21,47	23,09	22,85	23,57	21,66

Из исследования прочности образцов полиэтилена, выявлено, что синтетический и растительный диоксид кремния одинаково увеличивают прочность ПКМ из полиэтилена. Наилучшими результатами обладают образцы с содержанием диоксида кремния 5%.

Ссылки

1. Земнухова Л.А., Юдаков А.А., Сергиенко В.И. *Патент 2245300 РФ,* **2005**.

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ АЭРОСИЛА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Сугоняко Д.В., Фарвазева А.А., Нго Хонг Гниа, Нгуен Зуй Хынг

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань, ул. Карла Маркса, 68.
E-mail: ayg.farvazeva@yandex.ru

Диоксид кремния используется в полимерных композиционных материалах как наполнитель для улучшения физико-механических свойств. Существует синтетический диоксид кремния известный под торговой маркой «Аэросил», и его аналог растительного происхождения, который отличается по своим свойствам и составу. Растительный диоксид кремния получают пиролизом рисовой шелухи.

Аэросил представляет собой очень легкий микронизированный порошок белого цвета без запаха. Растительный диоксид кремния китайского производства имеет желтовато-белый оттенок и твердые сферолитные частицы, нерастворимый в воде, без запаха. Измерили удельную поверхность образцов на приборе СОРБИ-М путем сравнения объемов газа, сорбируемого исследуемым образцом и эталоном с известной удельной площадью поверхности. Измерение проводилось по четырех точечному методу БЭТ. В качестве газа-адсорбата использовали азот газообразный, в качестве газа-носителя – газообразный гелий. Результаты измерения удельной поверхности показали, что синтетический аэросил имеет полную удельную поверхность – 200 $м^2/г$. Общая поверхность образца диоксида кремния растительного происхождения выходит за пределы измерения прибора, что возможно связано с кристаллической структурой и малыми размерами пор диоксида кремния, что затрудняет адсорбцию азота.

Исследования размеров частиц аэросила на приборе Zeta Sizer показали, что средний размер частиц растительного аэросила – 100-150 нм, синтетического – 200-250 нм.

Методом инфракрасной спектроскопии определен молекулярный состав экстрагированных в ацетоне образцов диоксида кремния. Результаты показали, что все образцы растительного диоксида кремния содержат в своем составе алюмосиликаты. В составе синтетического аэросила содержится только оксид кремния.

Проведен дополнительный элементный анализ на анализаторе Vario ElCube, где выявлено присутствие небольшого количества серы в составе растительного диоксида кремния; углерода и азота в составе синтетического аэросила. Наличие примесей связано со способом получения диоксида кремния.

Получены образцы полиэтилена и полипропилена с разным содержанием диоксида кремния. Результаты испытания физико-механических свойств показали, что по своим свойствам полученные образцы идентичны.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР - ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И БИОПОЛИМЕРОВ

Харькова Е. М., Менделеев Д. И., Гусева М. А., Герасин В. А.

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
119991 Москва, Ленинский пр., 29
E-mail: kharkova@ips.ac.ru

В связи со все возрастающими объемами производства и потребления полимеров, создание биоразлагаемых полимерных материалов, которые могли бы после их использования распадаться под действием окружающей среды становится все более актуальным. Для создания таких материалов наиболее перспективно и экономически выгодно было бы использование природных, постоянно воспроизводимых полимеров, таких как полисахариды. Однако невысокие эксплуатационные характеристики полученных образцов определяют поиск путей создания смесей с синтетическими полимерами, в частности с полиолефинами и получения полимер-полимерных композиций с требуемым комплексом свойств.

Полимер-полимерные композиции, содержащие полиэтилен и биополимеры: крахмал, целлюлозу или поли-3-гидроксибутират, были получены методом полимеризационного наполнения. Процесс осуществлялся в суспензионном режиме на традиционном катализаторе Циглера-Натта [$TiCl_4$+$(C_2H_5)_2AlCl$] в “мягких” условиях. Показано, что активность катализатора в присутствии биополимеров выше, чем без наполнителя. Структура и свойства полученных композитов исследованы различными физико-химическими методами. Полиэтиленовая матрица с молекулярной массой 1.2–1.6 млн. (СВМПЭ) характеризуется температурой плавления 138 - 143^oC, высокими значениями энтальпии, кристалличностью 60-70%. Термогравиметрический анализ показал уменьшение температуры разложения и максимальной скорости деструкции полимер - полимерных композиций по сравнению с ненаполненными полиэтиленом и биополимерами. Наблюдается улучшение деформационно-прочностных характеристик полимерной матрицы, в частности увеличение модуля упругости и относительного удлинения при разрыве. Изучена фотоокислительная деструкция композитов под действием солнечного света и УФ-облучения.

Образцы исследовались методом ИК-спектроскопии. Степень окисления рассчитывалась по т.н. карбонильному индексу.. Было показано, что полученные полимер-полимерные композиты обладают значительно меньшей стойкостью к фотоокислительному старению (в 2–3 раза) по сравнению с ненаполненным полиэтиленом. Кроме того, во всех образцах наблюдается появление полосы 910 $см^{-1}$, однозначно указывающей на образование двойных связей при разрыве полимерной цепи ПЭ. Т.о. фотоокисление макромолекул полимерной цепи протекает с образованием карбонильных и винильных групп, вызывающих деструкцию, что облегчает дальнейшее разложение полимера под действием биологических агентов в естественных условиях.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНОГО ПЛЕНОЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ПКМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ RFI

Хафизов В. А., Петрунина Е.С., Магсумова А.Ф.

Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева –КАИ, Казань, ул. Толстого д.15
E-mail: vitl-xaf@mail.ru

В авиационной промышленности все большее применение находят изделия из полимерных композиционных материалов. Для изготовления ударостойких, крупногабаритных изделий, таких как носовой обтекатель или задний гермошпангоут, используется метод под названием RFI (Resin Film Infusion). Особенностью данной технологии является использование пленочных связующих (ПС) [1,2]. В настоящее время при разработке составов ПС весьма актуальны вопросы подбора марок смол, оптимального соотношения компонентов, входящих в состав связующего, исследование реологических, теплофизических свойств высоковязких композиций.

В представленной работе рассмотрены технологические этапы разработки смесевых высоковязких эпоксидных составов, на основе которых получены ПС. Описаны результаты исследований их реологических, теплофизических, физико-химических свойств, а также изучение свойств липкости высоковязких композиций. Для ПС на основе аминного отвердителя проведены исследования жизнеспособности.

Реологические свойства смесей были исследованы при различных температурах на ротационном динамическом реометре «Reostress 6000» фирмы «Haake» при постоянной скорости сдвига. Температуру стеклования эпоксидных смесей определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на ТГ/ДСК-анализаторе «STA 449C Jupiter» («Netzsch») с низкотемпературной приставкой при Т <293 К. Липкость пленок измеряли на установке, выполненной по стандартам ASTM 3231, методом «катящегося шара». Исследования жизнеспособности было получено на динамическом механическом анализаторе DMA 242 фирмы NETZSCH (скорость динамического нагрева 5 К/мин, динамическая нагрузка 4Н с амплитудой в 30 мкм).

Исследования теплофизических, реологических и липкостных свойств показали, что составы D.E.N.438-ЭД10 (50%-50%, 25%-75%), ЭХД-ЭД10 (50%-50%, 25%-75%), ЭХД-ЭД8 (50%-50%, 25%-75%) могут быть выбраны в качестве основы для ПС. Следующим этапом данной работы был подбор отверждающего агента. В результате литературного обзора было установлено, что в составе ПС наиболее востребованы порошковые отвердители. Исследования жизнеспособности ПС показали, что процесс гелеобразования начинает происходить при температуре 140°С, а полное отверждение наступает при достижении Т=207°С.

Таким образом, предлагаемые составы смесевых композиций могут быть использованы в качестве пленочных связующих.

Ссылки

[1] Тимошков П. Н., Платонов А.А., Хрульков А.В. *Труды ВИАМ,* **2015 год**, *№5,* 9 с.

[2] Истягин С.Е., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Коган Д.И. *Труды ВИАМ,* **2016 год**, *№ 5,* С.53-60.

ОЛИГОМЕРНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА

Хохлова К.А., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Мусинов Р.А., Киреев В.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл.,9.
E-mail:
kriskhokhlova17@gmail.com

Олигомерные гидроксиарилоксифосфазены – полифункциональные фосфазенсодержащие фенолы, синтез которых в значительной мере осложнен высокой функциональностью исходных хлорциклофосфазенов и дифенолов и образованием в следствии этого трехмерных, нерастворимых полимеров.

Нами осуществлён синтез гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена, реакцией гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с резорцином в системе из двух несмешивающихся растворителей: циклогесана и пиридина.

$$P_3N_3Cl_6 + n HOC_6H_4OH \xrightarrow[-HCl]{} P_3N_3(OC_6H_4OH)_6$$

где: $n \geq 6$.

Исходные растворители обладают разной способностью к растворению реагентов и продуктов реакции. Так, циклогексан растворяет только ГХФ, а пиридин – все исходные реагенты и образующиеся гидроксиарилоксифосфазены. Также пиридин выступает в роли акцептора, выделяющегося хлороводорода. Реакция протекает в пиридиновой фазе, при постоянном избытке резорцина по отношению к ГХФ по ходу реакции, постепенно, переходящему из циклогексана в пиридиновую фазу.

При использовании эквимольных количеств ГХФ и резорцина происходит образование сшитого полимера, содержащего от 1 до 3 остаточных атомов хлора. В случае увеличения количества резорцина до 8 моль на 1 моль ГХФ основным продуктом является гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена (δ_P = 9,89 м.д.). Его образование подтверждено методом MALDI-TOF масс-спектрометрии показавшим, что кроме полностью замещенного производного с массой 790 в ходе реакции образуются олигомеры с молекулярной массой 1358 и 1468, молекулы которых построены из соединённых одним или двумя диоксиароматическими радикалами полностью замещенных двух фосфазеновых циклов.

Полученные гидроксиарлиоксифосфазены были использованы для синтеза функциональных органофосфазенов с метакриловыми и эпоксидными группами, а также в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров.

СТРОЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Хуснутдинова Г.Р.[1],Земский Д.Н.

[1]*НХТИ (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», г.Нижнекамск, 423570, пр. Строителей 47*
E-mail: yarulinagr@mail.ru

Ароматические амины в составе инициирующих систем свободнорадикальной полимеризации виниловых мономеров представляют существенный интерес для исследователей в области высокомолекулярных соединений. В синтезе полимеров методом радикальной полимеризации наиболее изученными являются пероксидные соединения, в частности пероксид бензоила. При взаимодействии перекиси с ароматическим амином первично происходит образование комплекса, что в дальнейшем приводит к образованию свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию виниловых мономеров [1].

Целью работы является исследование свободнорадикальной полимеризации виниловых мономеров инициированных перекисью бензоила в присутствии вторичного и третичного оксипропилированных ароматических аминов. Объектами исследования были выбраны монооксипропилированный анилин (МОПА) и N,N'-диоксипропилированный анилин (ДОПА). Кинетику радикальной полимеризации изучали дилатометрическим методом. Методы приготовления исследуемых оксипропилированных ароматических аминов, а также их структура рассмотрены в работах [2, 3]. Изучен способ формирования каталитических систем на основе оксипропилированных ароматических аминов, пероксида бензоила и мономера, обеспечивающих полное протекание полимеризации виниловых мономеров при относительно низких температурах. Вторичный оксипропилированный ароматическй амин является ингибитором процесса полимеризации, тогда как третичный в составе инициирующей системы увеличивает скорость реакции [4]. С применением методов ЯМР и ИК-спектрометрии был предложен примерный механизм разложения перекиси бензоила под действием аминов. Данный механизм носит двухстадийный характер. Радикалы, инициирующие реакцию полимеризации, возникают не только при распаде комплекса пероксид – амин, но и в результате дальнейших превращений продуктов распада. Таким образом между ДОПА и перекисью бензоила происходит образование комплекса, в результате чего исследуемый амин оказывает влияние на кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров и свойства получаемых полимеров.

[1] Horner L. *Zur umsetzung von diacylperoxyden mit tertiären aminen // J. Polymer Sei..* - **1955**. - *V. 18, № 3*. - P. 438-439.

[2] Ярулина Г.Р. *Строение третичного N,N' - диоксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ.* – **2013**. - - *№12, том 16.* – с.12-15.

[3] Ярулина Г.Р. *Структура монооксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ.* – **2011**. - *№11,* с.146-149.

[4] Lai J., Green R. *Effect of amine accelerators on the polymerization of methyl methacrylate with benzoyl peroxide // J. Polymer Science.* - **1955.** - *V. 17, №85.*-P. 403-409.

СИНТЕЗ ПЭГИЛИРОВАННЫХ И ФЛЮОРЕСЦЕНТНО-МЕЧЕНЫХ ЭУДРАГИТОВ

Порфирьева Н.Н.[1], Мустафин Р.И.[1], Хуторянский В.В.[2]

[1] *Казанский Государственный Медицинский Университет, Казань, Ф.Амирхана, 16*
[2] *University of Reading, Reading, United Kingdom*
E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

Синтетические сополимеры фармацевтического назначения на основе различных функциональных (мет)акрилатов, выпускаемые немецким концерном «Evonik Röhm GmbH» (ранее «Degussa», «Röhm Pharma») под торговой маркой эудрагиты (Eudragit®), нашли широкое применение в фармацевтической технологии при создании пероральных микропартикулярных систем с модифицированным высвобождением (сферы, гранулы, капсулы и др.) различных лекарственных веществ (ЛВ) [1].

В данной работе предпринята попытка химической модификации двух эудрагитов - Eudragit® L100 и Eudragit® EPO. Eudragit® L100, представляющий собой сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата, был модифицирован путем реакции с O-(2-аминоэтил)полиэтиленгликолем (5 кДа). Данную реакцию проводили в водной среде в присутствии N-гидроксисукцинимида и гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)-карбодиимида. В результате реакции происходит образование конъюгата посредством амидной связи. Полученный конъюгат был охарактеризован методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, а также путем исследования его растворимости в водных средах с различным pH. Планируется использование ПЭГилированного эудрагита для создания новых нано- и микро-партикулярных систем для доставки ЛВ.

Флюоресцентно-меченый Eudragit® EPO, представляющий собой катионный тройной сополимер диметиламиноэтилметакрилата, бутилметакрилата и метилметакриалата, был получен реакцией с 6-(иодоацетамидо)флюоресцеином в тетрагидрофуране. Полученный конъюгат был очищен путем диализа против этанола, с последующей заменой растворителя на воду с кислыми значениями pH, а затем на деионизированную воду. Полученный продукт был охарактеризован методом флюоресцентной спектроскопии. Планируется применение флюоресцентно-меченого Eudragit® EPO в получении модельных лекарственных форм, с последующим исследованием их поведения *in vivo*.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-15-01059). Хуторянский В.В. благодарит Министерство образования и науки Республики Татарстан за предоставленный грант по программе «Алгарыш».

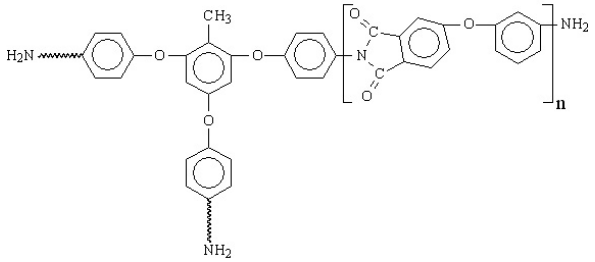
Ссылки
[1] Мустафин Р.И., *Казанский медицинский журнал*, **2016**, 97, 142.

СИНТЕЗ ТРЕХЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ РЕАКЦИОННЫХ ОЛИГОИМИДОВ С УЗКИМ ММР

Цегельская А.Ю[1]., Александрова А.Е.[1], Шахнес А.Х.[2], Абрамов И.Г.[3], Семенова Г.К.[1], Кузнецов А.А.[1]

[1]ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН,Москва, 117393, Профсоюзная ул., 70, E-mail: kuznets24@yandex.ru
[2]ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 47.
[3]Ярославский Государственный Технический Университет, Ярославль, Московский пр.,88.

Одностадийной высокотемпературной поликонденсацией трехфункционального диамина - 2,4,6-трис(4-аминофенокси)толуола (ТАФТ, мономер В3) [**1**] и 4,5-бис-(3-аминофенокси)фталевой кислоты (АФФК, мономер АВ) в каталитическом растворителе –расплаве бензойной кислоты (БК) синтезированы звездообразные трехлучевые олигоимиды (ОИ ТАФТ-АФФК) с концевыми аминогруппами. Синтез по схеме (В3+АВ) проходит при 140°С в одну технологическую стадию с образованием полностью имидизованных продуктов с выходом близким к количественному. Структура целевых олигомеров (I) подтверждена методами ИК-, ^{1}НЯМР-спектроскопии и ГПХ.



Структура I

Среднюю длину лучей в олигомерах n контролировали варьированием количества молей мономера АВ m=3n (m= 10, 20,) в исходной реакционной смеси, приходящегося на 1 моль ТАФТ. Гель-хроматограммы продуктов имеют мономодальный характер с узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n=1.30) олигомерных продуктов, при увеличении m максимум пика сдвигается в более высокомолекулярную область. Теоретически, ММР для данного случая рассчитывается как сумма случайных величин $(M_w/M_n)_т$=1+1/f, где f - функциональность добавки. Для f=3, $(M_w/M_n)_т$=1.33, что практически совпадает с экспериментальным значением. Олигомеры представляют собой порошки аморфной структуры с температурой стеклования Tg=220° С, растворимые в хлороформе, ТГФ, ДМСО, амидных растворителях. Взаимодействием олигомеров с эндиковым ангидридом получены звезды с концевыми непредельными группами, способные к образованию трехмерных полиимидных сеток по полимеризационному механизму при нагревании до 330-360°С.

[1] Чукова С. Н., Шахнес А. Х., Перов Н. С., Красовский В. Г., Шевелев С. А., Кузнецов А. А., *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2015**, *2*, 473-474.

СИНТЕЗ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ ПО СХЕМЕ (B4+A'B'+A2)

Цегельская А.Ю[1]., Солдатова А.Е.[1], Дутов М.Д.[2], Серушкина О.В.[2], Абрамов И.Г.[3], Кузнецов А.А.[1]

[1]ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН,Москва, 117393, Профсоюзная ул., 70,
[2]ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 47.
[3]Ярославский Государственный Технический Университет, Ярославль, Московский пр.,88.
E-mail: pech651@yandex.ru

Одностадийным высокотемпературным методом в расплаве бензойной кислоты (БК) [1] синтезированы новые сверхразветвленные полиимиды (СВР ПИ) с регулируемой длиной линейных фрагментов по схеме (B4+A′B′+A2). В качестве мономера А4 использовали 1,4-фенилен-бис-(4-окси-1,3-фенилендиамин) (ТАФБ), полученный восстановлением соответствующего тетранитропроизводного, в качестве мономера А2 2,2-пропилиден(бис-1,4-фениленокси)дифталевый ангидрид, мономера A′B′ - 3-аминофеноксифталевую кислоту (АФФК) в цвиттер-ионной форме. Мольное отношение B4/A2 составляло во всех синтезах 1:1. Количеством введенного мономера A′B′ (от 0 до 20 молей на 1 моль B4) регулировали эффективную длину линейных фрагментов. На первой стадии к раствору ТАФБ в расплаве БК при 140 °С в течение 30 мин вводили АФФК; процесс продолжали еще в течение 1 часа. В результате получали звездообразный олигомер с лучами заданной длины с концевыми аминогруппами. На второй стадии в реакционную смесь без выделения промежуточного продукта добавляли диангидридную компоненту в латентной форме- в виде этанольного раствора диэфирдикислоты, предварительно приготовленной из ДА, и процесс вели еще 1 час. Получили полностью имидизованные высокомолекулярные СВР ПИ (структура 2) концевыми аминогруппами (схема 1) и протяженными линейными фрагментами. Введение таких фрагментов в СВР ПИ способствует улучшению пленкообразования (по сравнению с СВР ПИ, полученного по схеме B4+A2 без участия A'B'(структура 1)).

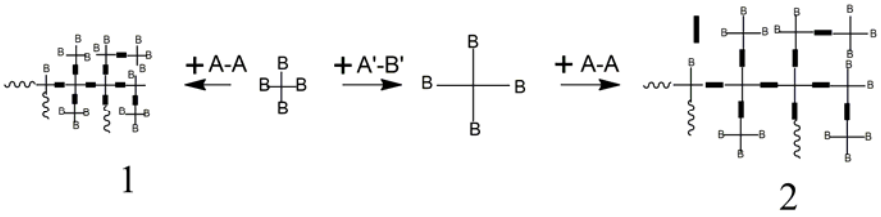


Схема 1

Продукты охарактеризованы методами ^{1}H ЯМР, ИК-спектроскопии, ДСК, ГПХ, вискозиметрии. Способность концевых аминогрупп к дальнейшим превращениям показана на примере реакций их ацилирования уксусным и фталевым ангидридом.

[1] С. Н. Чукова, А. Х. Шахнес, Н .С. Перов, В. Г. Красовский, С. А. Шевелев, А. А. Кузнецов, *Известия. Академии Наук, серия химическая,* **2015**, 2, 473-474.

СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ОГРАНИЧЕННОГО ДОСТУПА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВ И МАРКЕРОВ ИЗ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Попов А.Ю.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28, E-mail: mts@ineos.ac.ru

В настоящее время в медицине востребованы точные, быстрые и воспроизводимые методы анализа концентрации лекарств и маркеров в плазме или сыворотке крови. Для этой цели в США на базе частиц пористого силикагеля (поры 80-100 Å) были получены сорбенты ограниченного доступа (Restricted Access Materials, RAM). Крупные молекулы белков и ферментов крови не адсорбируются на внешней гидрофилизированной поверхности частиц RAM сорбентов и не проникают в их поры, тогда как малые неполярные молекулы лекарств удерживаются в порах с гидрофобизированной поверхностью и могут быть разделены по обращено-фазовому механизму, если колонка с RAM сорбентом используется в прямом анализе плазмы методом ВЭЖХ. Надо отметить, однако, что синтез RAM сорбентов трудоемок и дорог.

Сверхсшитые полистирольные сорбенты представляют собой новый тип материалов ограниченного доступа. Отсутствие протяженных гидрофобных областей на поверхности гранул таких сорбентов предотвращает адсорбцию крупных молекул глобулярных белков плазмы. В то же время микропористая внутренняя структура гранул полностью доступна для малых молекул. Важно, что в отличие от известных RAM материалов сверхсшитый полистирол способен сорбировать не только гидрофобные малые молекулы, но и такие гидрофильные вещества, как фенолы, гидроксиламин, мочевина и пр.

Сверхсшитые полистирольные RAM сорбенты целесообразно использовать для твердофазного концентрирования лекарств из физиологической жидкости с целью их последующей десорбции и анализа методом ВЭЖХ. Патроны для твердофазной экстракции (ТФЭ) желательно заполнять сферическими гранулами диаметром 30-60 мкм. Поэтому был разработан простой и воспроизводимый способ синтеза сополимеров стирола с дивинилбензолом (предшественников сверхсшитого полистирола) методом суспензионной сополимеризации. Желаемую фракцию гранул удалось получить, соблюдая определенные условия проведения процесса.

Сшиванием синтезированных сополимеров монохлордиметиловым эфиром в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса были получены сверхсшитые сорбенты со степенями сшивания 100 и 200%. Исследование их способности поглощать фенилкарбоновые кислоты (маркеры сепсиса) показало, что в статических условиях 0,125 г сорбента извлекают из 10 мл модельного раствора с концентрацией 10^{-4} М 83-95% бензойной, 4-гидроксибензойной, 3,4-дигидроксибензойной и 3-фенилпропионовой кислот. Их десорбция 3 мл щелочного метанола близка к 100%. Последующий ВЭЖХ анализ концентрата не представляет трудностей.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Черезова Е.Н., Готлиб Е.М., Милославский Д.Г., Медведева К.А., Дудина Е.С., Губайдулин Р.Р.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань, 420015, Татарстан, ул. К.Маркса, 68, E-mail: cherezova59@mail.ru

В последние годы при модификации свойств полимерных материалов на основе эпоксидных смол особое внимание исследователями уделяется лапролатам, представляющим собой олигоэфирциклокарбонаты. Использование лапролатов позволило разработать композиции с повышенной прочностью склеивания алюминиевых сплавов и цветных металлов [1]. Циклокарбонаты, согласно литературным данным [4], могут реагировать с первичными аминами с образованием уретановых связей. Очевидно, циклокарбонаты встраиваются в пространственную сетку эпоксиполимера с образованием в ней гидроксиуретановых фрагментов, способных повышать адгезию. Известные данные о применении лапролатов в рецептуре эпоксидных клеев позволяет ожидать эффекта повышения адгезионных свойств при использовании для модификации эпоксиаминных полимеров циклокарбонатов растительных масел. Последние могут быть получены на основе коммерческого эпоксидированного растительного масла [2], которое, как известно [3], хорошо совмещается с эпоксидными смолами и используется в качестве разбавителя.

В качестве модификаторов эпоксидных клеев на основе смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) изучены олигомерные циклокарбонаты эпоксидированного соевого масла (ЦКЭСМ) с 90 % конверсией эпоксидных групп в циклокарбонатные, полученный по методике, приведенной в работе [3]. В качестве модификатора сравнения использован лапролат марки ТМП, производства НПП «Макромер». Отверждение эпоксидных композиций проводили при помощи аминоалкилфенола (АФ-2) (ТУ 2494-052-00205423-2004) и опытного аминофенольного продукта, полученного с использованием фенола, параформа и бисамина [5].

Введение ЦК-модификатора в количестве 20 %мас. приводит к увеличению прочности клеевого соединения при сдвиге по сравнению с контрольным образцом. При дальнейшем увеличении содержания ЦК-модификатора рост прочности не отмечен. При этом применение ЦКЭСМ, обеспечивают более высокую прочность клеевого соединения, по сравнению с использованием лапролата ТМП.Определение гель-фракции композиций, отвержденных АФ-2, показало, что введение ЦК-модификаторов приводит к увеличению количества геля в образующемся полимере.

Ссылки

[1] Гладких С.Н., Колобкова В.М., Башарина Е.Н. *Клеи.Герметики. Технологии.* **2006**, 7, 8-13.

[2] Zhu J., Chandrashekhara K., Flanigan V., Kapila S. *Composites: Part A ,* **2004**, 35, 95–101.

[3] Милославский Д.Г., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Буркин К.Е., Готлиб Е.М. *Вестник казанского технологического университета.* **2013**, 9, 138-141.

[4] Tamami B., Sohn S., Wilkes G.L. *Journal of Applied Polymer Science*. **2004**, 92, 2, 883-891.

[5] Медведева К.А., Черезова Е.Н. *Клеи.Герметики. Технологии.* **2014**, 10, 21-23.

СИНЕРГИЧЕСКИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2,6-ДИ(3,3',5,5'-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4,4'-ОКСИБЕНЗИЛ)-ЦИКЛОГЕКСАН-1-ОНА

Черезова Е.Н., Сайгитбаталова С.Ш.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г.Казань, 420015, Татарстан, ул. К.Маркса, 68, E-mail: cherezova59@mail.ru

Распространенным методом, применяемым при стабилизации полимеров, является использование смесевых стабилизирующих композиций, обладающих синегрическим антиокислительным (АО) эффектом. Использование эффекта синергизма позволяет достичь более эффективной защиты полимера от старения, чем при использовании индивидуального АО [1]. Достаточно часто используются синергические АО смеси состава «фенол-фосфит» [2]. Синергические АО смеси состава «фенол 1 – фенол 2» исследованы крайне мало, несмотря на достигаемые значительные эффекты.

В ходе данной работы выявлены стабилизирующие смеси состава «фенол 1-фенол 2», где в качестве одного из фенольных АО был задействован новый опытный АО 2,6-ди(3,3',5,5'-ди-трет-бутил-4,4'-оксибензил)циклогексан-1-он (I).

Таблица 1 - Время (τ) до начала окисления СКЭПТ (p_{O2}=250 мм рт.ст., T=170^{0}C)

АО, %мас.		τ, мин.
(I)	*Агидол 2*	
0	0,2	160
0,2	0	170
0,067	0,133	360
0,133	0,067	420

Эффективность стабилизирующего действия смесей стабилизаторов в полимерах оценивалась по продолжительности индукционного периода окисления полимера (τ) в атмосфере кислорода в жестких температурных условиях.

Таблица 2 - Время (τ) до начала окисления СКЭПТ (pO2=250 мм рт.ст., T=170^{0}C)

АО, %мас.			τ, мин.
Агидол 2	*(I)*	*Иргафос 168*	
0	0	0,2	90
0,2	0	0	160
0,133	0	0,067	260
0,067	0	0,133	210
0	0,2	0	170
0	0,133	0,067	220
0	0,067	0,133	180
0,067	0,067	0,067	440
0,133	0,067	0	360

Показано, что при окислении СКЭПТ стабилизатор (I) проявляет синергический антиокислительный эффект в смеси с дифенилолпропаном или Агидолом 2 (таблица 1). Обнаружен значительный синергический АО эффект в тройных смесях состава «фенол 1 – фенол 2 - фосфит» (таблица 2). Установлено, что введение фосфита позволяет также повысить цветостабильность полимеров.

Аналогичные АО эффекты найдены при окислении БК, ПЭНД, ПП.

Ссылки

[1] Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. *Старение и стабилизация каучуков и вулканизатов.* М.: Химия, 1980. 263 с.

[2] Денисов Е.Т. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*. – Л.: Химия, 1986.-315с.

НОВЫЙ МЕТОД ПРОВЕДЕНИЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Чоговадзе Е.Г.[1,2], Транкина Е.С.[1], Черкун Н.В.[1], Завин Б.Г.[1], Музафаров А.М.[1]

[1] *ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

[2] *Московский технологический университет, Москва, Россия*

e-mail: trankina@ineos.ac.ru

Основным методом получения полиорганосилоксанов в современной технологии силиконов остается гидролитическая поликонденсация (ГПК) кремнийорганических мономеров. В настоящее время большое внимание привлекает совершенствование методов ГПК и поиск альтернативных путей её проведения. В этом отношении особое место среди исследований в указанном направлении занимают процессы ГПК хлор- и алкоксисиланов в гомогенных безводных средах, в которых вода генерируется в результате химических реакций между компонентами реакционной среды [1-3].

Ранее нами было показано [2, 3], что источниками генерирования воды для проведения ГПК могут служить процессы дегидроконденсации кетонов (1,3-дикетоны, ацетон, циклогексанон, ацетофенон) с карбамидом. Эти процессы развиваются с участием сильных кислот, в частности, при добавлении хлорсиланов. Образующаяся вода расходуется на гидролиз кремнийорганических мономеров. Таким образом, создаётся система из двух взаимозависимых сопряженных реакций (дегидроконденсации и гидролиза), каждая из которых определяет ход другой. Благодаря этому, ГПК развивается как типичный каскадный процесс.

Разработанный нами метод позволяет получать кремнийорганические полимеры различного состава и строения. Так, при использовании R_2SiCl_2 с высокими выходами образуются полиорганосилоксаны циклического и линейного строения. При гидролизе $RSiCl_3$ были получены стабильные растворы кремнийорганических смол общей формулы: $[RSiO_{1,5]a}[RSiO(OH)]_b$, R= Me, Ph. Также при согидролизе $RSiCl_3$ с линейными α,ω-дихлор(олигосилоксанами) были синтезированы циклолинейные блок-сополимеры общей формулы $\{[Me_2SiO]_n[RSiO_{1,5}]_{m-a}\ [RSiO(OH)]_a\}_x$, R= Me, Ph.

Примечательно, что в указанной системе вода генерируется на молекулярном уровне и в строго стехиометрических количествах. Это позволяет тонко регулировать скорость её поступление в зону реакции с целью управления условиями формирования макромолекул полиорганосилоксанов. Такой подход применён нами и для синтеза сополимеров путём проведения ГПК смесей сомономеров, содержащих, наряду с хлорсиланами, также органоалкоксисиланы. Структура и состав образующихся продуктов были изучены методами ЯМР ^1H, ^{29}Si, ГЖХ, ГПХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-03-05235)

[1]. Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Шрагин Д.И. *Бесхлорная химия силиконов - новая реальность*. Москва, «Перо», **2016**, 231.

[2]. Завин Б.Г., Транкина Е.С., Музафаров А.М. *Известия АН, Сер. хим.*, **2013**, *№6*, 1459-1461.

[3]. Завин Б.Г., Транкина Е.С., Кондрашова А.А., Каграманов Н.Д., Иконников Н.С., Музафаров А.М. *Известия АН, Сер.хим*, **2016**, *№3*, 767-773.

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОСИЛАНОЛЯТОВ ЛИТИЯ В УСЛОВИЯХ НЕРАВНОВЕСНОГО ИОННОГО ОБМЕНА

Чоговадзе Е.Г.[1,2],Черкун Н.В.[1], Сергиенко Н.В[1]., Матвиенко О.В.[1], Буяновская А.Г.[1], Завин Б.Г.[1]

[1] *ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

[2] *Московский технологический университет, Москва, Россия*

e-mail: cherkun4ik@gmail.com

Щелочные производные силанолов и силоксанолов, содержащие группировки Si-O-M (щелочные органосиланоляты), широко используются в химии кремнийорганических ВМС в качестве инициаторов анионной полимеризации (ring opening polymerization – ROP) циклических мономеров и в каталитической перегруппировке линейных и циклических олигосилоксанов [1,2], а также в качестве прекурсоров при направленном синтезе макромолекул различной архитектуры, в том числе - статистических и блок-сополимеров [3]. Среди многочисленных представителей щелочных силанолятов особый интерес представляют органосиланоляты лития. Пониженная реакционная способность этих соединений позволяет свести к минимуму реакции передачи цепи в анионной ROP циклосилоксанов, которые нарушают распределение силоксановых звеньев в цепях полимеров и искажают архитектуру растущих макромолекул [2]. По этой причине органосиланоляты лития широко используют для получения макромолекул с узким ММР в анионной ROP полимеризации циклосилоксанов, а также синтеза силоксановых сополимеров со сложной архитектурой макромолекул. Привлекательной особенностью силанолятов Li (по сравнению с Na и K производными) является их более высокая растворимость в органических средах. К сожалению, существующие металлорганические методы синтеза органосиланолятов лития [4] сложны и требуют специальной техники.

Нами предложен более удобный синтез силанолятов Li, путём катионного обмена, исходя из более доступных силанолятов Na и K. С этой целью изучено взаимодействие LiCl с силанолятами: Me_3SiONa; $NaO-(Me_2Si-O)_n-Na$ (n=2-3); $[RSiOOM]_n$ (R= Ph, Vin; M=Na, K; n=3-4); $RSi(OEt)_2ONa$ (R= Ph, Me, Vin) согласно схеме:

$$\equiv Si-O-M \underset{-\,MCl}{\overset{LiCl}{\rightleftharpoons}} \equiv Si-O-Li \qquad M = K, Na$$

Реакции проводили в абсолютном этаноле (или ТГФ) в «неравновесных» условиях, обеспечивающих выпадение образующегося NaCl (KCl) в виде осадка. В результате с высоким выходом (≥85%) получены органосиланоляты лития, в которых остаточное содержание ионов Na^+ и K^+ не превышает 10% (степень замещения на литий более 90%мольн.).

[1] J. Chojnowski,* M. Cypryk, W. Fortuniak, M. SÄ Cibiorek, and K. Ro´zga-Wijas, *Macromolecules,* **2003**, *36,* 3890-3897

[2] T. C. Kendrick; B. M. Parbhoo; J. W. White, *In Comprehensive Polymer ChemistryEds*: Eastmond, G. C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P; Pergamon Press: Oxford, **1989**; Chapter 25, pp. 459-523;

[3] А. Ношей, Дж. Мак-Грат, *Блок-сополимеры*, Мир, Москва, **1980**, с. 478;

[4] Beatrice Kern, Hannes Vitze, Michael Bolte, Matthias Wagner und Hans-Wolfram Lerner*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1830-1832

СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ В ЯДРО АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОВ

Кобзарь Я.Л., Ткаченко И.М., Шекера О.В., Шевченко В.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины 02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, Украина
E-mail: valshevchenko@yandex.ru

Ряд уникальных свойств полибензоксазинов (ПБО) в сочетании с простотой их синтеза делает указанные полимеры перспективными для применения в электронике и аэрокосмической промышленности [1, 2]. Основным недостатком большинства ПБО являются высокая хрупкость, что осложняет их дальнейшую переработку. Включение в состав ПБО фторированных фрагментов и гибких эфирных связей в сочетании с изомерией аминогруппы предоставляет возможность не только улучшить механические характеристики ПБО при сохранении высоких термической и химической стойкости, но и значительно расширить комплекс свойств таких полимеров.

В связи с этим нами развивается направление синтеза изомерных фторированных в ядро бис(бензоксазиин)содержащих мономеров с 4,4'-тетрафторбензол или 4,4'-октафторбифенил диоксифенильными центральними фрагментами и ПБО на их основе.

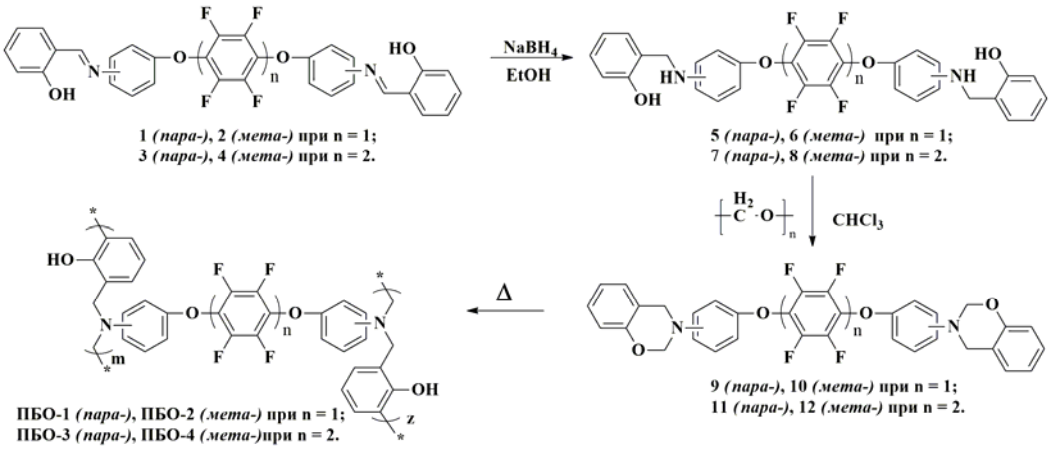


Схема 1. Синтез фторированных в ядро полибензоксазинов

Путем восстановительного аминирования азометинсодержащих бисфенолов **1-4** с последующей конденсацией синтезированных диолов **5-8** с параформальдегидом получены бис(бензоксазиин)содержащие мономеры **9-12** (Схема 1). Соединения **9-12** представляют собой бледно-желтые порошки, которые хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. Фторированные в ядро **ПБО-1 – ПБО-4** получены термическим отверждением соответствующих бензоксазинов **9-12**.

Химическое строение синтезированных в работе соединений охарактеризовано методами ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F ЯМР и ИК спектроскопии. Значения T_c полученных ПБО находятся в интервале 153-216 ^{o}C, а начало разложения при 415-491 ^{o}C.

Ссылки

[1] Ishida H. and Agag T. Handbook of benzoxazine resins – Elsevier, 2011. – p. 688.

[2] Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Lobko E.V., Shekera O.V., Syrovets A.P., Shevchenko V.V. *Mendeleev Communication*, **2017**, *27*, 41.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ СМЕСЕЙ

Шергин А. А., Магсумова А. Ф.

Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н.Туполева, г. Казань, ул. Л. Толстого, 15
rapsody93@mail.ru

Связующие, применяемые в производстве изделий из композиционных материалов, должны обладать такими технологическими свойствами, как низкая вязкость, высокие смачивающая и пропитывающая способности. Для обеспечения указанных свойств эпоксидных связующих широко используются их модификация активными разбавителями.

В качестве объектов исследования были выбраны низковязкие эпоксидные смолы марок ЭД-20, DER-331, DER-332 и YD-128, а также активные разбавители эпоксидный олигомер (ЭА), монофункциональный глицидиловый эфир (LGE), диглицидиловый эфир этиленгликоля (ДЭГ-1), диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (ДГЭБД), а также продукт полимеризации эпихлоргидрина Э-181.

Исследование вязкости модифицированных эпоксидных смесей были проведены при различных температурах на ротационном динамическом реометре «Reostress 6000». Поверхностное натяжение, смачивающая способность низковязких составов изучались на приборе DSA20E (EasyDrop). Плотность композиций изучали при помощи пикнометра в температурном интервале 20÷80 град.

По результатам проведенных реологических исследований было выявлено, что максимальную эффективность в снижении вязкости эпоксидных систем (в 2-3 раза) проявляют активные разбавители LGE и ДГЭБД, причем при их содержании до 6 мас%. Из изучаемых основ наиболее выгодными с целью достижения минимальных значений вязкости оказались смолы марок ЭД-20 и DER-331.Установлено, что для композиций (DER-331+ДГЭБД) и (ЭД-20+ДГЭБД) модификация приводит в целом к возрастанию показателя поверхностного натяжения, а в случае с композициями (DER-331+LGE) и (ЭД-20+LGE) наблюдается его снижение. Пропитывающая способность модифицированных эпоксидных основ в значительной степени зависит от данных реологических, физических и физико-химических измерений. Результаты изменения реологических и физико-химических свойств изучаемых составов в процессе их модификации активными разбавителями были использованы для расчетов пропитывающей способности.

Температуру стеклования эпоксидных смесей определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на ТГ/ДСК-анализаторе «STA 449C Jupiter» («Netzsch») с низкотемпературной приставкой при T<293K. Показана возможность использования теплофизических данных изученных смесевых систем при выборе наиболее эффективного разбавителя.

Таким образом, подобраны составы с оптимальным уровнем технологических свойств, высокой смачивающей и пропитывающей способностями.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Шехавцова Т.Н.[1], Шаталов Г.В.[1], Шестаков А.С.[1], Папков В.Н.[2], Тихомиров С.Г.[3], Карманова О.В.[3], Попов А.П[3]

[1] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Университетская площадь,1; rabotaxim@mail.ru
[2] Воронежский филиал ФГУП «НИИСК» им. акад. С.В.Лебедева, Воронеж, Менделеева 3[б], vfniisk2007@yandex.ru
[3] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Проспект революции, 19

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) как полимеры специального назначения уступают по объёму производства лишь полихлоропрену. Развитие производства БНК обусловлено сочетанием в них маслобензостойкости и эластических свойств в довольно широком интервале температур [1].

При полимеризации БНК в результате побочных превращений происходит образование частично сшитого полимера. При этом процесс сопровождается механическим отложением полимера на металлических стенках аппаратуры. Каучук, извлеченный с поверхности производственного оборудования, неизбежно уходит в отходы производства. Переработка БНК затруднена из-за высокой жесткости, обусловленной большим межмолекулярным взаимодействием. Обрабатываемость каучуков различных марок зависит от их исходной вязкости, а также от содержания нитрильных групп.

В связи с гелеобразованием при синтезе каучуков проведены исследования по созданию новых катализаторов и деструкции сетчатого полимера.

Термоокисление БНК проводили в толуольном и ксилольном 10% масс. растворах полимеров, барботируя через них кислород воздуха при нагревании 70-80 ^{0}C. В качестве инициатора процесса деструкции использовали азодиизобутиронитрил (АИБН) в сочетании с N-метилпирролидоном (МПР).

В процессе термоокислительной деструкции полимеров наряду с разрушением высокомолекулярных цепей происходит накопление кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, перекисных), зафиксированные методом ИК-спектроскопии.

Получаемый продукт может быть включен в состав товарного каучука либо при более глубокой деструкции из него получается низкомолекулярный бутадиен-нитрильный полимер, который имеет самостоятельное применение, например, в лакокрасочной промышленности, в изготовлении адгезионных и полимерно-битумных композиций.

Таким образом, деструкция промышленных полимеров позволяет получать на их основе низкомолекулярные продукты, которые могут иметь самостоятельное значение.

[1] Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. *Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства.*. Воронеж: ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет инженерных технологий", 2014. - 218 с.

ДЕСТРУКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАУЧУКОВ СКД-НД В РАСТВОРЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Шехавцова Т.Н.[1], Шестаков А.С.[1], Шаталов Г.В.[1], Папков В.Н.[2], Тихомиров С.Г.[3], Карманова О.В.[3], Попов А.П[3]

[1] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Университетская площадь,1; rabotaxim@mail.ru
[2] Воронежский филиал ФГУП «НИИСК» им. акад. С.В.Лебедева, Воронеж, Менделеева 3[б], vfniisk2007@yandex.ru
[3] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Проспект революции, 19

Деструктивное окисление синтетических каучуков в растворе позволяет получать низкомолекулярные полимеры. Этот метод применяется, прежде всего, для переработки некондиционных и вторичных каучуков. Получение олигомеров термоокислительной деструкцией проще, чем их синтез непосредственно из диеновых углеводородов. Такие продукты находят применение в различных отраслях промышленности, например, лакокрасочной, в изготовлении адгезионных и полимерно-битумных композиций.

Окислительную деструкцию товарного и некондиционного каучуков СКД-НД осуществляли в автоклаве в присутствии радикального инициатора азодиизобутиронитрила (порофор ЧХЗ-57), растворенного в толуоле с добавкой N-метилпирролидона, который позволял получить гомогенный раствор. Процесс проводили под давлением сжатого воздуха (1,5±0,1 кгс/см^2) при температуре 70±2,0 ^{0}C. Образование продуктов деструкции в растворе контролировали по изменению их характеристической вязкости. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, концентрации комплекса азодиизобутиронитрила с N-метилпирролидоном на молекулярно-массовые параметры образующихся продуктов с использованием эксклюзионной хроматографии.

Установлено, что окисление кислородом воздуха *цис*-1,4-полибутадиенового каучука СКД-НД в растворе при невысоком давлении протекает в две стадии. На первой (2-2,5 ч) происходит собственно деструкция, сопровождающаяся существенным падением характеристической вязкости и незначительным накоплением функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, перекисных) в макроцепи полимера. На второй стадии происходит дальнейшее окисление полибутадиена с незначительным падением характеристической вязкости и интенсивное образование функциональных групп.

Методом математического моделирования процесса установлено, что при деструкции высоковязких растворов коэффициент образования деструктора (радикала) выше, чем при деструкции менее вязких. Это может быть объяснено эффектом клетки.

Таким образом, установлено, что термоокислительная деструкция каучука СКД-НД в растворе под давлением в присутствии кислорода воздуха и комплекса азодиизобутиронитрил - N-метилпирролидон позволяет получать низкомолекулярные продукты с кислородсодержащими функциональными группами.

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Алексеев Е.И., Юсупов Р.А., Янов В.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. ул. К. Маркса, 68. E-mail: vladyanoff@yandex.ru

К одному из полимеров, способных к биологическому распаду, относится натуральный каучук (НК). Коммерчески доступный твердый НК кроме основного полимера полиизопрена содержит нейтральные липиды (2,4%), глико- и фосфолипиды (1,0%), белки (2,2%), углеводы (0,4%), золу (0,2%), а также другие соединения (0,1%).

Тот факт, что НК не накапливается в природе, а вырабатывается растениями, говорит о том, что он подвержен микробиологическому распаду. Микробная деградация НК была исследована в течение последних 100 лет. Выявлено, что бактерии, а также грибы, способны разлагать НК. Были описаны многие бактериальные штаммы, которые способны использовать НК и резину на основе НК в качестве единственного источника углерода и энергии.

Предлагается способ использования в качестве материала, способствующего деструкции полимерного композита на основе полиэтилена, НК. Поскольку как полиэтилен, так и НК являются неполярными полимерами, то они совместимы, что положительным образом влияет на перерабатываемость полимерной композиции и получение композитов, в которых не происходит "выпотевания" добавки НК.

Объектом исследования являлись полимерные композиции (ПК) на основе полиэтилена ПВД марки10803-020 В качестве материала, способствующего биодеградации, использовался НК производства Вьетнама, вводимый в композицию в количестве до 15 % масс.

Оценивался основной комплекс физико-механических показателей ПК в зависимости от количества введенного НК. Выявлено, что в пределах введения НК до 15 % масс за исключением модуля эластичности свойства изменяются незначительно. Несущественно снижается показатель текучести расплава, модуль и вязкость ПК при некотором повышении прочности на разрыв. Введение больших количеств НК приводит к снижению прочностных показателей.

Исследована способность полимерных композиций на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука деструктировать в условиях ускоренных испытаний. Определено изменение основных физико-механических свойств до и после облучения ультрафиолетовым излучением в сочетании с воздействием температуры и влаги в течении 72ч. Установлено, что происходит резкое снижение физико-механических свойств исследуемых смесей, которое, возможно, вызвано усилением деструкции основных цепей полимеров за счет присутствия в ПК НК.

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ, НАПОЛНЕННЫХ ШУНГИТОМ

Шаганов О.Т., Янов В.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. ул. К. Маркса, 68. E-mail: vladyanoff@yandex.ru

В последнее время все чаще в полимерных композициях (ПК) используется уникальный природный материал шунгит (Ш). Он необычен по происхождению, структуре входящего в его состав углерода и самих пород. Уникальные свойства Ш объясняются его необычной структурой. Шунгитовый углерод образует в породе матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные силикаты со средним размером около 1 мкм. Свойства шунгитовой породы определяются как свойствами шунгитового углерода, так и структурой породы, взаимоотношениями углерода и силикатов.Ш в основном состоит из углерода, значительная часть которого очень напоминает молекулы сферической формы – фуллерены. В противоположность алмазу, графиту и карбину, фуллерен является новой формой углерода. Уникальность фуллерена в том, что молекула C_{60} содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые запрещены природой для неорганических соединений. Молекула фуллерена является органической молекулой, а кристалл, образованный такими молекулами (фуллерит) – это молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органическим и неорганическим веществом. Благодаря своему сетчато-шарообразному строению фуллерены оказались идеальными наполнителями и смазкой. Они катаются, словно шарики размером с молекулу, между трущимися поверхностями.
Интерес к использованию Ш в качестве наполнителя вызван наличием в его составе некристаллического углерода и диоксида кремния – двух компонентов, по химической природе близких к наиболее используемым наполнителям – техническому углероду (ТУ) и диоксиду кремния (белая сажа). В основном Ш используется взамен ТУ, что приводит к увеличению пластичности и улучшению перерабатываемости ПК. Отмечено, что Ш может рассматриваться как усиливающий наполнитель. Причем, количество его введения, приводящее к показателям соизмеримым с таковыми для ТУ, намного меньше (доли процента по сравнению с десятками для ТУ), что объясняется присутствием в Ш наночастиц фуллеренов. Тем не менее отсутствуют исследования по влиянию Ш на поведение ПК с его использованием в жестких условиях эксплуатации.
Исследовано влияния шунгита в количествах до 5,0 % масс., используемого в качестве наполнителя полиэтилена и полипропилена на комплекс физико-механических показателей в условиях кооперативного воздействия температуры и УФ-облучения. Показано, что шунгит увеличивает перерабатываемость полимерной композиции, оцененной по показателю текучести расплава. При использовании шунгита прочность меняется незначительно, а увеличение количества введенного шунгита приводит к существенному падению показателя относительного удлинения, который наиболее чувствителен к совместному воздействию температуры и УФ-облучения.

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ 2,5-ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.М. Сахаров, О.У. Смирнова, А.А. Ярош

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

119991, Москва, Ленинский пр., д.47, yar@ioc.ac.ru

2,5-фурандикарбоновую кислоту получают окислением одного из основных синтонов органического синтеза (a versatile platform chemical) – 5-оксиметилфурфураля (5-HMF).

В результате кипячения 2,5-фурандикарбоновой кислоты с метанолом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора был синтезирован соответствующий диметиловый эфир. Строение его было подтверждено спектрами ЯМР-^{1}H и ^{13}C, которые совпадали с литературными данными (схема 1). Выход целевого продукта составил 55%:

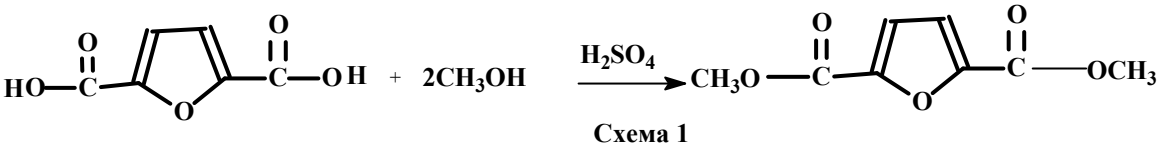


Схема 1

Были рассмотрены два пути синтеза фторсодержащих эфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты: Реакцией переэтерификации диметилового эфира 2,5-фурандикарбоновой кислоты при его взаимодействии с 1-Н-тетрафторамиловым спиртом (спирт-теломер n=2), а также при конденсации исходной кислоты с указанным спиртом. В результате были получены соответствующие фторорганические производные 2,5-фурандикарбоновой кислоты (схема 2):

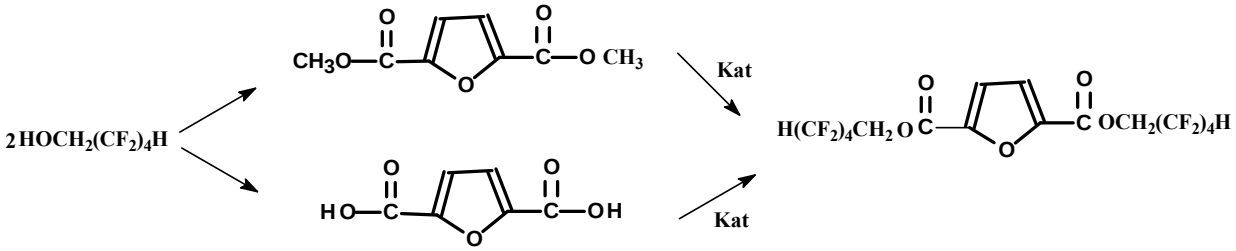


Схема 2

В качестве катализаторов переэтерификации использовали H_2SO_4, CF_3COOH, а также $Ti(OC_4H_9)_4$ в растворе ДМФА. Контроль за ходом реакции осуществляли по данным ЯМР-^{1}H и ^{19}F. Однако в присутствии серной и трифторуксусной кислот реакция переэтерификации не происходит. Кроме того, было обнаружено что тетрабутоксититан в данной реакции работает не только в качестве катализатора, но и при 125□C вступает в реакцию переэтерификацию со спиртом n=2.

При конденсации спирта n=2 с 2,5-фурандикарбоновой кислотой в толуоле с использованием в качестве катализатора применяли H_2SO_4 или $NaHSO_4$. Выход целевого продукта достигал 60-70%.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследования (грант № 14-50-00126).

Секция 2

Растворы полимеров и полиэлектролиты, полимеры в биологии и медицине

Приглашённые доклады

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ/НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Горин Д.А.[1]

[1] *Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Саратов, 410012, Астраханская 83*

Современные носители лекарств представляют собой мультифункциональные системы, к которым предъявляется целый ряд требований, а именно: 1) способность переносить инкапсулированное лекарственное вещество в необходимой терапевтической дозе; 2) обеспечение адресной доставки; 3) реализация возможности визуализации данных систем in vivo, используя современные методы диагностики, такие как МРТ, фотоакустика, флуоресцентная томография; 4) обеспечение сенсорной функции; 5) дистанционное высвобождение инкапсулированнного вещества в заданном месте и в заданное время.

Одним из методов, позволяющих создавать такие носители является метод последовательной адсорбции, который позволяет формировать планарные слои, структуры ядро- оболочки, микрокапсулы. Неоспоримым достоинством данного метода является возможность получения композитных носителей лекарств, содержащих неорганические наночастицы, обеспечивающие мультифункциональность, получаемых объектов. Эта особенность совместно с использованием достижений биофотоники позволила реализовать требования, предъявляемые к современным системам доставки лекарств. Адресная доставка в настоящее время реализуется двумя способами химическим с использованием направляющих белковых молекул и физическим, где используются действие физических полей, например, техника оптического пинцета или градиент магнитного поля. Наличие плазмонно-резонансных наночастиц в структуре ядро-оболочка дает возможность обеспечить возможность их 3D управляемого перемещения в культуральной среде и ее расположение на поверхности фибробласта с помощью метода оптического пинцета [2]. Показано, что наличие плазмонно-резонансных наночастиц на поверхности структур ядро-оболочка и микрокапсул, позволяет визуализировать их в крови, фотоакустическим методом [3]. Обнаружено, что фотоакустический сигнал от капсул превосходит данный сигнал от структур ядро-оболочка аналогичной структуры и состава [3]. Альтернативный вариант физической адресации связан с использованием градиента магнитного поля для перемещения микрокапсул, содержащих наночастицы магнетита [4]. Установлено, что контраст МРТ изображения микрокапсул, содержащих наночастицы магнетита, можно изменять варьируя среднее значение между наночастицами магнетита в нанокомпозитной оболочке [5]. Оболочку капсул можно разрушать с помощью УЗ воздействия [6].

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства РФ (гр. №14.Z50.31.0004) и СГУ

Ссылки

[1] Sukhorukov G. B. et al, *Colloids and Surfaces A,* **1998**, *137*, 253 [2] Stetciura I.Yu. et al, *Analyst*, **2015**, *140*, 4981 [3] Yashchenok A. M. et al, *Journal of Biophotonics*, **2016**, *9*, 792 [4] Gorin D. A. et al, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, *10*, 6899 [5] German S. V. et al, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, *18*, 32238 [6] Korolovych V. F. et al, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, *18*, 2389

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МУЛЬТИЛИПОСОМАЛЬНЫЕ НАНОКОНЪЮГАТЫ

Ефимова А.А.[1], Сыбачин А.В.[1], Мулашкин Ф.Д.[1], Руденская Г.Н.[1], Гроздова И.Д.[1], Мелик-Нубаров Н.С.[1], Евтушенко Е.Г.[1], Кулебякина А.И.[2], Разуваева Е.В.[2], Чвалун С.Н.[2], Кривцов Г.Г.[3], Ярославов А.А.[1]

[1] МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений, Москва, 119991, Ленинские горы,1-3
[2]НИИ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова 1, г. Москва, 123182
[3] НИИ вакцин и сывороток им. И.И.Мечникова РАМН, Москва, 105064, Малый Казенный пер.,5а
E-mail: ephimova@genebee.msu.su

В настоящее время десятки лекарственных форм на основе липосомальных контейнеров применяются в противоопухолевой, противовирусной и противомикробной терапии. Иммобилизация липосом на поверхности биосовместимых коллоидных частиц открывает путь к формированию мультилипосомальных контейнеров с различными наполнителями и может привести к более эффективному захвату липосом клетками, а также многократному усилению терапевтического действия лекарств. Комплексная терапия требует одновременного приема двух и более лекарственных веществ, которые часто несовместимы или плохо совместимы друг с другом. Это стимулирует дополнительный интерес к получению мультилипосомальных биодеградируемых контейнеров, которые будут деструктировать под действием ферментов и покидать организм после выполнения транспортной функции.

В первой части работы описан способ получения биодеградируемых мультилипосомальных конъюгатов путем модификации анионных липосом полилизином и последующей адсорбции полученного катионного комплекса на поверхности отрицательно заряженных мицелл, сформированных из диблок-или триблок-сополимеров полилактида и полиэтиленгликоля. Во второй части исследовано формирование биодеградируемых конъюгатов анионных липосом с катионными наночастицами хитозана. Полученные конъюгаты демонстрировали стабильность в физиологическом растворе с концентрацией хлорида натрия равной 0.15 моль/л и низкую цитотоксичность. Липосомы с инкапсулированным противоопухолевым препаратом (доксорубицином) сохраняли свою целостность в составе конъюгата. При взаимодействии таких комплексов с клетками наблюдается высвобождение лекарственного препарата, при этом доксорубицин преимущественно накапливался в ядрах клеток. Разрушение конъюгатов под действием протеолитических ферментов приводило к уменьшению среднего гидродинамического диаметра частиц до 10-15 нм, что позволяет рассчитывать на их выведение из организма после выполнения ими транспортной функции. Полученные результаты могут быть использованы для создания биодеградируемых мультилипосомальных контейнеров для инкапсулирования и доставки лекарственных веществ.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00255.

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ: НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА СИНТЕЗ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Зорин И.М., Фетин П.А., Щербинина Т.М., Лезов А.А., Билибин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9
i.zorin@spbu.ru

Ионные комплексы полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами (полиэлектролит-коллоидные комплексы, ПЭКК) и интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) традиционно рассматриваются как продукты взаимодействия компонентов – ПАВ и полиэлектролита, либо двух полиэлектролитов. Следствием этого являются возможные негомогенность состава, примеси противоионов, нестехиометрия.

В данной работе рассматривается подход к синтезу полиэлектролитных комплексов, основанный на процессах полимеризации в системах-предшественниках: мицеллярных растворах реакционно-способных ПАВ [1], в дисперсиях и растворах ПЭКК [2], сформированных на основе полимеризуемых противоионов и полиэлектролитов различного типа.

Полимеризация в мицеллярных растворах по механизму близка к микроэмульсионной и протекает с высокой скоростью и конверсией даже в разбавленных растворах. В условиях мицеллярной полимеризации стехиометрические ПЭКК могут быть получены с высоким выходом и без примесей сторонних ионов.

ПЭКК, как правило, являются высокоупорядоченными системами с ламеллярной или гексагональной структурой, ИПЭК, получаемые традиционным путем – чаще аморфны.

ПЭКК, сформированные на основе реакционно-способных противоионов могут выступать в качестве прекурсоров для получения ИПЭК. В работе рассмотрены возможности фиксации упорядоченных структур ПЭКК в результате полимеризации, протекающей с участием внутримолекулярных мицелл ПАВ, связанных в комплекс.

Представлены результаты исследования ПЭКК и ИПЭК комплексом методов, включая СЭМ, АСМ, ДРС, МУРР и др.

Благодарность
Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПБГУ: магнитно-резонансные методы исследования, рентгенодифракционные методы исследования, нанотехнологии, оптические и лазерные методы исследования вещества, «Геомодель». Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Гранты № 16-03-00803 А, 16-33-00258 мол_а, 15-03-08690 А).

Ссылки:
[1] A.Yu Bilibin et al. // Colloid Polym Sci 293 (2015) 1215–1225
[2] N.V. Tsvetkov et al. // Journal of Molecular Liquids 211 (2015) 239–246

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ, БЕЛКОВ И ПЕПТИДОВ

Зубов В.П.[1], Капустин Д.В.[2]

[1,2] ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, г. Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая, д. 16/10
E-mail: zubov@ibch.ru

В течение нескольких лет в лаборатории «Полимеры для биологии» ИБХ РАН был разработан ряд новых технологий получения сорбционных композиционных носителей, модифицированных нанослоями фторполимеров и полианилинов (ПАНИ). Наиболее технологичные способы синтеза таких сорбентов основаны на локализации процесса полимеризации в поверхностных слоях носителя и обеспечивают дополнительную функциональность получаемым наноструктурированным системам. Несмотря на очевидное различие в химической структуре фторполимеров и полианилина (ПАНИ), композиты, поверхностно модифицированные указанными полимерами, демонстрируют сходные сорбционные свойства. Они не удерживают молекулы двунитевых ДНК, обратимо удерживают РНК и в различной степени обратимо удерживают молекулы белков в зависимости от значений их pI. Было проведено сравнительное исследование механизмов сорбции нуклеиновых кислот и белков на поверхности кремнеземных композиционных сорбентов, модифицированных фторполимерами, ПАНИ и полиарамидами с закономерно меняющейся структурой, содержащими набор «ключевых» элементов (ароматический азот, фтор), а также донорные и акцепторные фрагменты. Было показано, что сорбционные свойства исследованных материалов определяются, в первую очередь, химической структурой полимерного модификатора, но не морфологией поверхностного слоя. Продемонстрирована эффективность применения полученных композитов в биосепарации (в частности, при одностадийном выделении ДНК из лизатов бактериальных культур и из клинических проб, включая образцы, содержащие бактериальные и вирусные возбудители особо опасных инфекций, из образцов, содержащих патогенные грибы, из крови человека и животных, из экстрактов растительных тканей и др.) при пробоподготовке для ПРЦ-анализа, а также в биоаналитических целях (на примерах использования полимермодифицированных носителей при проведении SELDI-TOF MS и спектрально-корреляционного метода в режиме реального времени). Продемонстрирована эффективность использования исследованных полимерных модификаторов при синтезе композиционных сорбентов на основе различных носителей, таких как объемно-пористые дисперсные неорганические носители, полимерные монолиты, синтетические полимерные мембраны и мультикапиллярные стеклянные наконечники.

Благодарность

Работа частично поддержана грантом РФФИ РТ-оми №15-59-32401 Новые мультифункциональные наноструктурированные полимерные материалы.

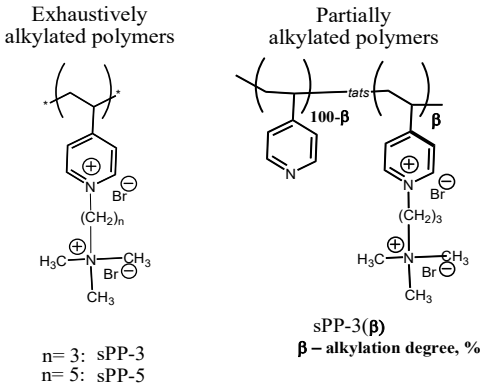
СУПЕРЗАРЯЖЕННЫЕ ПОЛИКАТИОНЫ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Изумрудов В.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет izumrud@genebee.msu.ru

Полимеры со значительной плотностью заряда, но несущие не более одной заряженной группы в звене формируют класс хорошо известных виниловых полиэлектролитов. Информация о более высокозаряженных полимерах, в том числе с двумя ионными группами в звене, встречается гораздо реже и носит отрывочный характер. Между тем здравый смысл подсказывает, что такие “суперзаряженные” цепи могут эффективнее связываться с противоположно заряженными партнерами, в частности (био)полимерами.

Мы разработали простые и надежные пути синтеза хорошо охарактеризованных модельных поликатионов, пригодных для изучения суперзаряженности. Для этого третичные аминогруппы одного и того же образца поли4-винилпиридина исчерпывающе кватернизовали алкилирующим агентом, уже содержащим в молекуле четвертичную аминогруппу и получали суперзаряженные поликатионы sPP-3 и sPP-5 соответственно с тремя (n=3) или пятью (n=5) метиленовыми группами в спейсоре (см. рис, левая часть):



Данные по измерению дзета-потенциала свидетельствовали о доступности практически всех заряженных групп sPP катионов для образования ионных пар с полиметакрилатным анионом, причем наиболее устойчивым оказался комплекс sPP-3, тогда как комплекс sPP-5 мало отличался по стабильности от комплекса поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида, не обладающего суперзаряженностью. Таким образом, удвоение плотности заряда является необходимым, но не достаточным условием стабилизации комплексов, которая во многом может определяться взаимным расположением зарядов на цепях.

В отличие от исчерпывающего алкилирования, частичная кватернизация полиамина позволяет получать сополимеры с функциональными группами, например, sPP-3(β) степени алкилирования β (см.рис, правая часть). Наличие в таких цепях неалкилированных пиридиновых колец открывает широкие возможности их направленной модификации для решения важных практических задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект *14-08-01202а*

УПОРЯДОЧЕННЫЕ МНОЖЕСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ МИКРОРЕЗЕРВУАРОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Кирюхин М. В.

*Institute of Materials Research and Engineering, Agency for Science, Technology and Research (A*STAR), 2 Fusionopolis Way, Innovis, 08-03, Singapore 138634, kiryukhin-m@imre.a-star.edu.sg*

Полиэлектролитные многослойные (ПЭМ) плёнки представляют собой уникальный класс материалов, так как в одной плёнке можно встроить различные функциональные составляющие [1].

В данном докладе будет представлен подход к получению ПЭМ плёнок в виде множества полых микрорезервуаров различных размеров и геометрических форм, заключающийся в послойной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов на поверхности подложки с заранее нанесёнными микроструктурами и последующим переносом полученных пленок на другую подготовленную подложку [2, 3]. В докладе будут рассмотрены особенности адсорбции полиэлектролитов на микроструктурированной поверхности, а также критерии механической стабильности микрорезервуаров, режимы их эластической и пластической деформации под действием внешней силы в зависимости от скорости её приложения.

Микрорезервуары могут быть загружены различными типами соединений через стадию заполнения микроструктур подложки пористыми коллоидными частицами с адсорбированными макромолекулами (белками, ферментами, сенсорными красителями) [4]. Такие структуры находят применение в качестве мультианалитических сенсорных систем или платформы для управляемого дистанционного вскрытия микрорезервуаров и выброса содержавшихся в них соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Агенства по науке, технологиям и исследованиям республики Сингапур (Agency for Science, Technology and Research, A*STAR) project nos 1121770041, 1619077004.

Ссылки

[1] Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, 2nd Edition, Eds: G. Decher, J. Schlenoff, **2012**.

[2] M. V. Kiryukhin, S. M. Man, S. R. Gorelik, G. S. Subramanian, H. Y. Low, G. B. Sukhorukov. *Soft Matter*, **2011**, *7*, 6550-6556.

[3] M. V. Kiryukhin, S. M. Man, A. V. Sadovoy, H. Y. Low, G. B. Sukhorukov. *Langmuir*, **2011**, *27*, 8430-8436.

[4] M. V. Kiryukhin, S. R. Gorelik, S. M. Man, G. S. Subramanian, M. N. Antipina, H. Y. Low, G. B. Sukhorukov, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 87−93.

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ БИОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Курочкин И.Н.[1,2], Еременко А.В.[1], Сиголаева Л.В.[2], Пергушов Д.В.[2]

[1]ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук», 119334, Москва, ул. Косыгина 4, ikur@sky.chph.ras.ru
[2]Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы 1, стр.3

Рассмотрены подходы к созданию новых полимерных нанокомпозитов для высокочувствительных электрохимических и оптических биоаналитических систем и биосенсоров на основе использования наноразмерных частиц диоксида марганца, фермент-полиэлектролитных комплексов и плазмонных наноструктур золота и серебра.

Возможности биоаналитического применение создаваемых с использованием такого рода полимерных нанокомпозитов рассмотрены на примерах определения ингибиторов холинэстераз, эстераз крови, гликированных форм белков, белков-маркеров острого инфаркта миокарда, вирусных и бактериальных частиц.

КАКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ОТКРЫВАЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИЕМОВ КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЯ

Лозинский В.И.[1], Звукова Н.Д.[1], Иванов Р.В.[1], Колосова Е.Ю.[1], Кулакова В.К.[1], Петренко А.Ю.[2], Петренко Ю.А.[2], Подорожко Е.А.[1], Родионов И.А.[1], Рогульская Е.Ю.[2], Рябев А.Н.[1], Синицкая Е.С.[1], Цискарашвили А.В.[3]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова 28; e-mail: loz@ineos.ac.ru
[2] Институт проблем криобиологии и криомедицины НАНУ, 61015 Украина, Харьков, Переяславская ул. 23.
[3] Центральный научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии им. Н.Н.Приорова, 127299 Москва, ул. Приорова 10.

Формирование макропористых полимерных материалов с использованием приемов *криоструктурирования* (или *криогенного структурообразования*) включает три основные стадии: 1) замораживание исходного раствора или содержащей необходимые предшественники жидкой коллоидно-дисперсной системы (суспензии, эмульсии, пены); 2) выдерживание образца в замороженном состоянии; 3) наконец, в зависимости от конкретного случая, либо оттаивание, либо удаление замороженного растворителя сублимацией или криоэкстракцией. Когда в замороженной системе происходит формирование ковалентных или нековалентных узлов трехмерной сетки, то такой процесс называют *криотропным гелеобразованием*, а получающиеся полимерные объекты – *криогелями*. Если же гелеобразование отсутствует, то конечными продуктами (обычно после удаления замороженного растворителя) являются полимерные объекты, называемые *криоструктуратами*. Характерной морфологической особенностью и криогелей, и криоструктуратов является их макропористость, индуцируемая поликристаллами замороженного растворителя, выполняющих функцию порогена. При этом большинство макропор взаимосвязаны. Их форма и размеры зависят от многих факторов, в частности, от природы используемого исходного растворителя, свойств и концентрации растворенных в нем веществ, режимов криогенной обработки, способа удаления порогена. Именно особая макропористость в сочетании во многих случаях с хорошими механическими свойствами различных криогелей и криоструктуратов, особенно на основе биосовместимых полимеров, делает такие высокопористые матрицы перспективными материалами биомедицинского назначения. Авторами доклада разработаны, исследованы и успешно испытаны в биологических (*in vitro* и *in vivo*) тестах ряд новых дренажных и кровоостанавливающих покрытий на раны и ожоги; основанные на криогелях материалы для костной и хрящевой хирургии; серия гелевых систем контролируемого высвобождения лекарств; биодеградируемые носители депо-форм лекарственных средств; эмболизующие и хемоэмболизующие микрогранулы; широкопористые подложки для объемного культивирования клеток (в том числе и стволовых), используемые в клеточной и тканевой инженерии, и др. Полученные результаты подтверждают широкие возможности методологии криоструктурирования для создания перспективных макропористых полимерных материалов биомедицинского назначения.

Работа поддержана Программой Президиума РАН «Фундаментальные исследования для разработки биомедицинских технологий»

ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРЫ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И АГРЕГАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Филиппов А.П., Тарабукина Е.Б., Захарова Н.В., Амирова А.И., Симонова М.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 199004, Большой пр., 31
afil@imc.macro.ru

Обобщаются результаты исследований процессов самоорганизации и агрегации в водных растворах термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры. Изучены образцы термочувствительного звездообразного поли-2-изопропил-2-оксазолина с каликсареновым ядром, различающиеся длиной лучей (степень полимеризации от 9 до 25) и их числом (4 и 8). Термо- и pH-чувствительный привитой сополимер с полиимидной основной цепью и боковыми цепями поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилата характеризовался высокими молекулярной массой M_w = 470000 г/моль, густотой прививки боковых цепей (z = 0.44) и их длиной (степень полимеризации – 152). Для сравнения изучены линейные статистические сополимеры N-изопропилакриламида с малеиновой или метакриловой кислотами.

В широком интервале температур, концентраций и pH измерены значения интенсивности рассеянного света I, оптического пропускания I*, гидродинамических радиусов R_h и доли S_i присутствующих в растворах частиц. Определены значения температур начала T_1 и окончания T_2 интервала фазового расслоения и установлены их зависимости от концентрации раствора и pH среды.

Показано, что поведение термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры в водных растворах соответствует тому, что наблюдается для их линейных аналогов, так как на уровне функциональных групп процессы, ответственные за наблюдаемые явления, одинаковы (дегидратация или протонизация мономеров). При переходе от линейных полимеров к разветвленным обнаружено изменение набора объектов, присутствующих в растворах, образуются унимолекулярные мицеллы, ядром которых служит гидрофобный блок, а оболочкой – гидрофильные лучи или боковые цепи. Показано, что в растворах полимеров сложной архитектуры процессы установления равновесного состояния системы после изменения температуры происходят очень медленно, что связано с их высокой внутримолекулярной плотностью. Плотная гидрофильная оболочка затрудняет контакты гидрофобных компонентов макромолекул и, соответственно, замедляет процессы агрегации. Установлено, что наличие больших гидрофобных компонентов в макромолекулах приводит к снижению температур фазового расслоения в растворах термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры по сравнению с линейными аналогами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).

ВЫДЕЛЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ РАСПАДА ПРОТОПЕКТИНА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Халиков Д.Х., Бободжонова Г.Н., Горшкова Р.М.

Институт химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан, город Душанбе, ул.Айни, 299/2 E-mail:dkhalikov@rambler.ru

Целью работы является исследование процесса распада протопектина (ПП) широкого спектра растительного сырья под действием кислотных катализаторов и разработка эффективных способов выделения отдельных фракций: водонабухающих компонентов – микрогеля (МГ) и водорастворимых – пектиновых веществ (ПВ), отработка условий их взаимного перехода и выявление областей применения отдельных компонентов. Объектами исследований являлись: яблочные (ЯВ), персиковые (Пр), абрикосовые (Абв), айвовые (Ай), апельсиновые (АВ), тыквенные выжимки (Ткв), кожура цитрусовых: апельсинов (АК), мандаринов (Мк), лимонов (ЛК), свекловичный жом (Св), стебли и листья ревеня (Рв) и корзинки подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию растительных материалов проводили в статическом (СР) и динамическом режимах (ДР), а также методом гидролиз-экстракции под воздействием высокой температуры и давления (ВТД). Выход компонентов распада ПП зависит не только от сырьевого источника, но и от способа получения. Для большинства сырья, суммарный распад ПП значительно выше при гидролиз-экстракции под воздействием ВТД, а максимальный выход МГ наблюдается в ДР. Параметрами, определяющими свойства ПВ, являются содержание звеньев галактуроновой кислоты (ГК), степень этерификации (СЭ) и молекулярная масса (ММ). Показано, что новые разработанные методы ДР и ВТД позволяют значительно, по сравнению с СР, увеличить выход целевых продуктов и улучшить их качества за счёт возрастания звеньев ГК в продуктах реакции. Общим для всех процессов гидролиз – экстракции является соблюдение процесса распада ПП кинетике последовательной реакции с образованием МГ как промежуточное соединение. По экспериментальным данным рассчитаны численные значения кажущихся констант химической реакции и соответствующих энергий активации и сделан вывод о возможности направления реакции в сторону увеличения доли МГ или ПВ. Изучена растворимость МГ и ПВ в воде при различных соотношениях компонентов и широкой области температуры и pH раствора. Показано, что в нейтральной области pH происходит процесс набухания МГ, в кислой - параллельные процессы набухания и экстракции ионов кальция, а в щелочной области – набухание и деэтерификация. Для ряда фракций ПВ КП определены ММ и температура фазового перехода (Тс) для различной концентрации, используя которые рассчитаны значения критической температуры (Ткр) растворения ПВ. Величина Ткр для различных фракций достаточно хорошо коррелируется с величиной ММ на основе уравнении Флори (R^2=0,97). Показано действие ПВ на желчевыделительную функцию печени, нормализация больных с кишечным амебиазом и острой дизентерией. Изучена применимость ПВ в качестве сорбента для удаления билирубина. На основе ПВ сформированы микрокапсулы с лекарственными препаратами.

ПРИРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Чвалун С.Н.[1,2]
[1] *НИЦ «Курчатовский институт»*
[2] *ИСПМ РАН*
e-mail: Chvalun_SN@nrcki.ru

Обсуждаются современные представления о надмолекулярной организации природных нанокомпозиционных материалов на основе структурных полисахаридов и коллагена [1]. На основании проведенных структурных исследований предложена модель строения хитин-протеинового комплекса кальмара *Berryteuthis magister* [2]. Рассмотрены разработанные методы получения нанокристаллов и нанофибрилл целлюлозы и хитина, а также их структура и свойства. Приведены различные способы получения нанокомпозитов с использованием водорастворимых, воднодиспергируемых и гидрофобных полимерных матриц. Особое внимание уделено способам преодоления несовместимости полимера и частиц полисахаридов. Предложена оригинальная методика эксфолиации β-хитина и синтеза композиционного материала методом полимеризации *in situ.* Метод полимеризационного наполнения позволяет получать композиты с равномерным распределением фибрилл наполнителя. На примере β-хитина в качестве наполнителя полиакриловой кислоты показано, что использование небольших наполнений позволяет кратно увеличить модуль Юнга композита по сравнению с чистой полимерной матрицей при высокой относительной влажности воздуха. Рассмотрены особенности структурной организации межклеточного коллагенового матрикса тканей живых организмов, начиная с молекулярного и заканчивая клеточным уровнями. Показано влияние процедуры децеллюризации на структуру и механические свойства коллаген-содержащего межклеточного матрикса, особенно на его устойчивость к циклическим нагрузкам [3].

1. Богданова О.И., Чвалун С.Н. Природные и синтетические нанокомпозиты на основе полисахаридов // Высокомолекулярные соединения, А. – 2016. – Т. 58. – № 5. – С. 407–438.

2. Bogdanova O.I. et al. Structure of β-chitin from Berryteuthis magister and its transformation during whisker preparation and polymerization filling // Carbohydrate Polymers. – 2016. – V. 137. – P. 678–684.

3. Gubareva E.A. et al. Orthotopic transplantation of a tissue engineered diaphragm in rats // Biomaterials. – 2016. – V. 77. – P. 320–335.

Устные доклады

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, ИХ КОМПЛЕКСОВ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ТРИТИЯ

Бадун Г.А., Чернышева М.Г.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы д.1, стр.3.
E-mail: masha.chernysheva@gmail.com

Метод термической активации трития, основанный на обработке атомарным тритием органических соединений, является удобным способом получения меченых веществ. Так как атомы трития получают при диссоциации молекул на нагретой до 1500-2000 K вольфрамовой проволоке, а органическое соединение наносится на стенки реакционного сосуда и термастатируется при 77-290 K, то такой подход позволяет эффективно ввести тритий в различные полимеры, не нарушая их свойств и структуры [1, 2]. Меченные тритием полимеры являются мощным инструментом исследования их поведения в сложных биологических системах [3-5]. При анализе распределения трития по компонентам полимеров можно получить ценную информацию об их расположении относительно поверхности обрабатываемого вещества, что в совокупности с моделированием укладки полипептидной цепи позволяет предсказать пространственную структуру белков и белковых комплексов, в том числе и в составе вирусных частиц [6-8].

В докладе обсуждаются возможности метода термической активации трития при получении меченых полимеров, приводятся примеры использования меченых полимеров для исследования их свойств и поведения в живых организмах. Рассматривается применение метода термической активации для исследования адсорбционных слоев белков и смесей белков с поверхностно-активными веществами на межфазной границе вода-воздух, а также комплексов белков и поверхностно-активных веществ, образующихся при нековалентной модификации углеродных наноматериалов (наноалмазов, углеродных нанотрубок, оксида графена).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-03-00985, 17-03-01141 и Гранта Президента Российской Федерации № МК-4881.3.2016.

Ссылки

[1] Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. *Radiochimica Acta*, **2012**, *100*, 401.
[2] Badun G.A., Chernysheva M.G., et all. *Radiochimica Acta*, **2010**, *98*, 161.
[3] Demina T.V., Budkina O.A., et all. *Biomacromolecules,* **2014**, *15*, 2672.
[4] Kulikova N.A., Abroskin D.P., et all. *Scientific Reports*, **2016**, *6*, 28869.
[5] Gallyamov M.O., Chaschin I, et all. *J. Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials,* **2017**, DOI:10.1002/jbm.b.33852
[6] Баратова Л.А., Богачева Е.Н., Гольданский В.И., Колб В.А., Спирин А.С., Шишков А.В. Тритиевая планиграфия биологических макромолекул. М.: Наука, 1999, 163.
[7] Shishkov A., Bogacheva E., et all. *FEBS J.,* **2011**, *278*, 4905.
[8] Lukashina E., Kenofontov A., N. et all. *Molecular Plant Pathology*. **2012**, *13*, 38.

ПОЛИМЕРНЫЕ КАПСУЛЫ ДЛЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ БИОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Бородина Т.Н.[1], Лысова Е.Ю.[1,2], Гилева А.М.[2], Трушина Д.Б.[1,3], Марквичева Е.А.[2], Букреева Т.В.[1,3]

[1] ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский пр. 59
[2] ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков Ю.А. Овчинникова и М.М. Шемякина РАН, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10
[3] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
E-mail: tatiana_borodina@hotmail.com

Создание нано- и микрокапсул с применением нанотехнологий привлекает все большее внимание исследователей в различных областях научных разработок. Особое место занимает задача инкапсулирования гидрофобных биоактивных соединений, так как капсулы позволяют стабилизировать фазовое разделение компонентов системы, при этом защищая содержимое от воздействия окружающей среды и обеспечивая возможность его контролируемого выхода. Модификацию органических оболочек капсул неорганическими наночастицами используют для придания системе магнитных свойств с целью магнитной доставки или магнитного разделения компонентов, в том числе при адресной доставке лекарственных препаратов.

Перспективной является методика получения капсул одностадийным синтезом с использованием ультразвука: слой полимера может частично полимеризоваться под действием высокой энергии, выделяющейся при коллапсе кавитационных пузырьков в ультразвуковом поле на границе раздела фаз. С использованием данного подхода ранее нами были созданы капсулы на основе природных полисахаридов – хитозана и ксантановой камеди [1] и показана их эффективность для включения липофильных соединений (витамин Е, краситель Нильский красный, тимохинон [2]). В данной работе расширен спектр полимеров для получения капсул – хитозан заменен ДЭАЭ-декстраном, который является полимером фармакологического назначения.

Получены стабильные капсулы в широком диапазоне размеров: 300 нм - 5 мкм. Показана возможность модификации поверхности капсул с помощью электростатической адсорбции поли-L-лизина, при этом заряд поверхности системы менялся от -40 mV (нативные капсулы) до +25 mV (капсулы, покрытые поли-L-лизином). Также показана возможность включения гидрофобных наночастиц магнетита внутрь липофильного ядра, и гидрофильных частиц магнетита – с помощью электростатической адсорбции из предварительно синтезированного золя наночастиц и методом *in situ.* В качестве модельного противоопухолевого соединения в капсулы инкапсулирован тимохинон (100 мг/мл) и изучена цитотоксичность капсул (МТТ-тест), их накопление и распределение в клетках аденокарциномы молочной железы человека MCF-7 (проточная цитометрия и конфокальная микроскопия).

[1] Borodina T. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**;6(9):6570-8.
[2] Akasov R., Borodina T., Zaytseva E. et al., *ACS Appl. Mater Interfaces,* **2015***;*7(30):16581-9.

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАН-СО-ОЛИГОЛАКТИДОВ

Демина Т.С.[1], Истомин А.В.[1], Бардакова К.Н.[2], Свидченко Е.А.[1], Сурин Н.М.[1], Тимашев П.С.[2], Акопова Т.А.[1], Баграташвили В.Н.[2], Зеленецкий А.Н.[1]

[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393, ул. Профсоюзная, 70*
[2]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Троицк, 142092, ул. Пионерская, 2*
E-mail: detans@gmail.com

Гидрогели являются одним из наиболее перспективных типов материалов для медицины и биотехнологии. Однако, применение гидрогелей в качестве матриксов для тканевой инженерии (подложек для прикрепления и роста клеток) предъявляет особые требования как к материалу для их получения, так и к трехмерной структуре гидрогелей. В качестве исходного полимера для их получения зачастую используют полисахариды, в т.ч. хитозан, т.к. он биосовместим, способен к биодеградации, обладает высокой аффинностью к животным клеткам. Для модифицирования свойств гидрогелей на его основе, а также для расширения методов их получения можно использовать производные и привитые сополимеры хитозана. Ранее нами было показано, что прививка на хитозан коротких цепей (степень полимеризации СП≤10) олиго(L,D-лактида) позволяет получать гидрогели с заданными свойствами и структурой, в т.ч. методом лазерной микростереолитографии [1, 2].

В работе исследовано влияние прививки на хитозан более длинных (СП≤70) фрагментов олиго(L,L-/L,D-лактидов) на структуру и свойства гидрогелей, полученных методом лиофильной сушки и двухфотонной лазерной микростереолитографии. Сополимеры получали методом твердофазного реакционного смешения хитозана (ММ 81 кДа, СД 0.89) с олиго(L,L-/L,D-лактидами) (ММ 5 кДа) при соотношении компонентов 40 : 60 мас. % и температуре 55°C. Гидрогели на основе полученных сополимеров методом лиофильной сушки и лазерной микростереолитографии получали как описано в [1, 2]. Исследовано влияние прививки и стереохимического состава привитого олиголактида на морфологию (методами сканирующей электронной и оптической микроскопий), механические и сорбционные свойства гидрогелей, скорость к ферментативному гидролизу в присутствии лизоцима. Показано, что введение относительно длинных фрагментов олиголактида в структуру хитозана приводит к повышению его способности к структурированию методом лазерной микростереолитографии. Введение олиго(L,D-лактида) более эффективно для получения сшитых гидрогелей, чем введение олиго(L,L-лактида).

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 15-02-06233-а).

Ссылки

[1] Демина Т.С., Бардакова К.Н., Свидченко Е.А., Минаев Н.В., Пудовкина Г.И., Новиков М.М., Бутнару Д.В., Сурин Н.М., Акопова Т.А, др., *Химия высоких энергий*, **2016**, Т. 50. С. 411-416;
[2] Demina T.S., Zaytseva-Zotova D.S., Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Markvicheva E.A., *Journal of Applied Polymer Science*. **2017**. DOI: 10.1002/app.44651.

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МУЛЬТИЛИПОСОМАЛЬНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ

Заборова О.В.[1], Сыбачин А.В., Самошин В.В.[2], Деминг Т.[3], Ярославов А.А.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3
[2] University of the Pacific, 3601 Pacific Avenue, Stockton, CA 95211, USA
[3] Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, CA 90095 USA
E-mail: olya_z_88@mail.ru

Сферические бислойные липидные везикулы (липосомы) широко используются в качестве контейнеров для инкапсулирования и контролируемого высвобождения биологически активных веществ. Несмотря на значительный прогресс в области создания липосомальных контейнеров, лишь немногие лекарственные препараты были реализованы на практике. Основные причины неудач – ограниченная емкость липосомального контейнера, низкая эффективность захвата липосом целевыми клетками и медленное высвобождение лекарства в зоне терапевтического действия. В данной работе исследованы свойства мультилипосомальных pH-чувствительных конструкций, иммобилизованных на биодеградируемых катионных частицах. Для придания липосомам способности высвобождать включенное вещество в ответ на изменение pH среды в липидную мембрану на стадии получения встраивали липидоподобное вещество, флипид. При понижении pH среды с 7,4 до 5,5 флипид изменяет свою конформацию, что приводит к дестабилизации липидного бислоя и вытеканию включенного вещества. В качестве биодеградируемого носителя использовали везикулы, состоящие из блочного полипептида, гидрофобный блок которого представлен полилейцином, а катионный – полиаргинином.

Была показана возможность концентрирования липосом, заполненных различными веществами в заданном соотношении, на поверхности полипептидных везикул. Были получены комплексы липосом с полипептидными везикулами, способными полностью высвобождать содержимое внутреннего объема при изменении pH среды с 7,4 на 5. Продемонстрирован ферментативный гидролиз полиаргининовых фрагментов как полипептидных везикул, так и их комплексов, причём комплексообразование не препятствует ферментативному разложению полиаргинина.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-01083

ПОЛИМЕРНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ В БИОЛОГИИ КЛЕТКИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

Зайцев С. Ю.

ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина, ул. Академика Скрябина, 23, Москва, 109472, Россия

szaitsev@mail.ru

Изучение природных полимерных супрамолекулярных систем (ПСС) и создания искусственных ПСС с заданными свойствами, представляющих собой высокоорганизованные комплексы белков, липидов и других биологически активных соединений (БАС), является современной и актуальной проблемой [1]. Общие примеры таких ПСС - это полимерные аналоги биомембран, липосомы, наночастицы, пленки с иммобилизованными белками и т.д. [2-4]. Эти системы являются уникальными моделями для исследования процессов молекулярного узнавания и взаимодействия БАС, а также перспективными бионаноматериалами с комплексом особых свойств [2]. В процессе развития наших исследований различные липиды и их производные, поверхностно-активные мономеры и полимеры, мембранные белки и ферменты были изучены как структурно-функциональные компоненты таких ПСС [2-4]. Полимерные пленки с бактериородопсином (БР), который является уникальным светочувствительный белком – аналогом зрительных белков фоторецепторных клеток животных и человека [3]. Проведено изучение особенностей функционирования ППС на основе БР и других фоторецепторных белков, которое имеет важное фундаментальное и прикладное значение во многих областях биохимии и биотехнологии [4].

Организованные слои ферментов (глюкозооксидазы, уреазы и т.д.), адсорбированные на положительно заряженных или цвиттер-ионных полимерных монослоях. Показано, что сенсоры, полученные на основе таких ПСС (полимер-ферментных пленок), способны определять соответствующие БАС (глюкозу, мочевину и т.д.) в физиологической области концентраций [2]. Получен ряд типов ППС на основе производных красителей, пептидов-ионофоров, мембранных белков и липидов [2-4]. Такие системы обладают комплексом свойств: заданным гидрофильно-гидрофобным балансом; самоассоциацией на границе раздела фаз; селективным связыванием ионов и органических соединений; фоторецепцией и фотоактивацией; сочетанием упорядоченности и мобильности; заданным изменением наноразмерной структуры в процессе комплексообразования. Важность таких наноразмерных систем обусловлена не только их фундаментальным значением, но и широкими возможностями использования как наноматериалов в сенсорах, фильтрах, мембранах, электродах, фотохромных элементах, материалах для записи и хранения оптической информации и т.д.

Отдельные части данной работы были поддержаны грантом РНФ (14-16-00046).

[1] Zaitsev S. Yu. *Adv. Colloid Interface Sci.,* **2016.** *v.235,* p.201–213.

[2] Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. – М.: ЛЕНАНД, **2010.** 208 с.

[3] Zaitsev S. Yu., Solovyeva D.O., Nabiev I. *Adv. Colloid Interface Sci.,* **2012**, *v.183–184*, p.14–29.

[4] Zaitsev S. Yu., Solovyeva D.O., *Adv. Colloid Interface Sci.,* **2015.** *v.218*, p.34–47.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОГИБРИДОВ В ОБЛУЧЕННЫХ РАСТВОРАХ И ГЕЛЯХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ: ПРОЦЕССЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА НАНОЧАСТИЦ

Зезин А.А.[1,2], Фельдман В.И.[2,1], Абрамчук С.С.[2], Даниелян Г.В.[1], Зезин С.Б.[2], Зезина Е.А.[2]

[1] Институт синтетических полимерных материалов Российской Академии наук, 117393 Москва, Профсоюзная ул. 70
[2] МГУ Имени М. В. Ломоносова. Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: aazezin@yandex.ru

Металлополимерные наногибриды обладают уникальными оптическими, электрическими и магнитными свойствами, высокой химической, антибактериальной и каталитической активностью [1]. Сборка металлических НЧ путем восстановления ионов металлов является универсальным средством для контролируемого синтеза металлических наноструктур [1,2]. Радиационно-химические подходы для получения НЧ являются исключительно плодотворными как для изучения процессов формирования наноструктур на разных стадиях, так и для синтеза нанокомпозитов [3]. Способность функциональных групп полиэлектролитов связывать ионы металлов и стабилизировать формирующиеся наночастицы обеспечивает широкие возможности их применения в качестве прекурсоров для получения полимерно-металлических гибридов [1,3].

Работа посвящена особенностям формирования металлических наночастиц переходных и благородных металлов в облученных растворах, суспензиях и гелях полиакриловой кислоты, полиэтиленимина, поливилимидазола, поливинилтриазола; в их интерполимерных и интерполиэлектролитных комплексах. Для радиационно-инициированного восстановления ионов металлов применяли источники рентгеновского и γ-излучения; ускорители электронов. Для изучения формирования наноструктур наночастиц использовали электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ и оптическую спектроскопию. Данные о размерах макромолекул, их ассоциатов и мицелл получены методом светорассеяния.

В работе представлены данные о влияние взаимодействия ионов функциональными группами макромолекул и взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц при различных значениях pH на механизмы зародышеобразования и роста наночастиц. Обсуждаются возможности варьирования термодинамических и кинетических параметров процессов восстановления для регулирования размеров наноструктур в полимерных матрицах различного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 15-03-04886).

[1] Зезин А.А. Высокомолекулярные соединения С, 2016, Т. 58, №1, С. 128 – 141
[2] Belloni J. // Catal. Today 2006. V.113. №3-4. P.141
[3] Pergushov D.V., Zezin A.A., Zezin A.B., Müller A.H.E. // Adv. Polym. Sci. 2014. V.255. P.173

БИОПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИКСЫ И ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И СШИВАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Кильдеева Н.Р. [1], Касаткина М.А.[1] , Сажнев Н.А. [1], Дроздова М.Г.[2], Демина Т.С.[3], Успенский С.А.[3], Марквичева Е.А.[2]

[1]Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина, Москва, 117997 Садовническая ул. д. 33, E-mail:kildeeva@mail.ru
[2]Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, 117997 улица Миклухо-Маклая, 16/10
[3]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 улица Профсоюзная, 70

Наиболее распространенным сшивающим реагентом, легко реагирующим с аминогруппами хитозана и других аминосодержащих полимеров, является глутаровый альдегид (ГА). Однако перспективы использования сшивающих реагентов для получения гидрогелей на основе биополимеров определяются не только реакционной способностью, но и уровнем токсичности продуктов их взаимодействия. Показано, что сшивка хитозана ГА сопровождается ростом числа сопряженных двойных связей, что увеличивает токсичность сшитого хитозана. Альтернативой ГА может служить сшивающий реагента природного происхождения дженипин. Проведено сравнительное исследование условий формирования биополимерных пленок и гидрогелей хитозана, сшитого глутаровым альдегидом или дженипином (молекулярной массы полисахарида, pH и концентрации раствора хитозана), на время гелеобразования и свойства биополимерных матриксов для тканевой инженерии, полученных путем лиофильного высушивания сшитых гидрогелей. Показано влияние на положение точки гелеобразования молекулярной массы хитозана В результате уменьшения трансляционной подвижности макромолекул в растворе и усиления межмолекулярных взаимодействий между полимерными цепями большей длины для потери системой способности к течению оказалось достаточно меньшего числа химических сшивок, фиксирующих структуру геля.

Исследование взаимосвязи молекулярной массы хитозана, условий гелеобразования в его растворах и свойств полученных гидрогелей позволили получить биополимерные матриксы на основе хитозана с содержанием сшивающего реагента всего 0.005 и 0.01 моль/моль аминогрупп хитозана. Полученные матриксы различались по структуре (морфология, степень анизотропии, средний размер пор) и влагоудерживающей способности. Показано, что столь низкое содержание сшивающего реагента обеспечивает отсутствие цитотоксичности гидрогелям, полученным как с использованием дженипина, так и ГА, и создает перспективы для создания на их основе раневых покрытий, биодеградируемых гидрогелевых матриц для тканевой инженерии и систем контролируемого выделения и доставки лекарственных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Проект № 15-04-07669.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЛУЧЕЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИАЛКИЛОКСАЗОЛИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кирилэ Т. Ю., М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, В.О. Большой проспект, д.31
tatyana_pyx@mail.ru

С целью установления влияния строения лучей на поведение звездообразных термочувствительных полимеров в водных растворах исследованы восьмилучевые полиалкилоксазолины с каликс[8]ареновым ядром (КА-(ПАОЗ)$_8$). В полимере КА-(ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)$_8$ лучами служат блок-сополимеры полиэтилоксазолина (ПЭОЗ) и полиизопропилоксазолина (ПИПОЗ), причем к ядру присоединен более гидрофильный блок ПЭОЗ; в КА-(ПИПОЗ-блок-ПЭОЗ)$_8$ в качестве лучей использованы такие же блок-сополимеры, но к ядру присоединен ПИПОЗ. В молекулах звезды КА-П(ЭОЗ-град-ИПОЗ)$_8$, лучами которой являются градиентные сополимеры этил- и изопропилоксазолина, на периферии превалируют более гидрофобные звенья ИПОЗ. Лучи КА-(ПЭОЗ)$_8$ – полиэтилоксозалин с концевой алкильной группой C_5H_{11}. В полимерах, лучи которых являются сополимерами, мольное соотношение компонентов ЭОЗ и ИПОЗ близко к 1. Исследования проводились при концентрации c = 0.012 г/см^3.

Влияние строения лучей КА-(ПАОЗ)$_8$ на процессы самоорганизации и агрегации их макромолекул проявляется уже при комнатной температуре. В растворах КА-(ПИПОЗ-блок-ПЭОЗ)$_8$ существуют только агрегаты средних размеров, а в растворах остальных КА-(ПАОЗ)$_8$ зафиксированы три типа частиц. Это различие обусловлено тем, что температура дегидратации звеньев ЭОЗ заметно выше, чем для звеньев ИПОЗ. В случае полимодального распределения весовая доля унимолекулярных мицелл в растворах (КА-(ПАОЗ)$_8$) заметно выше доли средних и больших агрегатов.

При нагревании в области умеренных температур повышение степени дегидратации ИПОЗ вызывает компактизацию звездообразных макромолекул за счет образования внутримолекулярных водородных связей. Компактизация наиболее существенна для полимеров с внешним более гидрофобным ИПОЗ слоем вследствие перемещения потерявших растворимость звеньев ИПОЗ с периферии макромолекул к их центру. При более высоких температурах начинается дегидратации звеньев ЭОЗ, что ускоряет рост агрегатов в растворах КА-(ПАОЗ)$_8$ и приводит в конечном итоге к фазовому расслоению. При этом введение этилоксазолиновых звеньев в макромолекулы сопровождается возрастанием как температур фазового расслоения, так и ширины этого интервала по сравнению с соответствующими характерстиками для растворов звезды с ПИПОЗ лучами. Причем для КА-(ПАОЗ)$_8$ с сополимерными лучами температуры окончания фазового расслоения различаются незначительно, поскольку их значение определяется суммарной степенью дегидратации ИПОЗ и ЭОЗ звеньев.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ БЕТАИНОВ

Кудайбергенов С.Е. [1,2], Шахворостов А.В.[1,2], Жаппасбаев Н.Ж.[1,2], Нурадже Н.[3]

[1]Лаборатория инженерного профиля, Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, 050013, Алматы, ул. Сатпаева 22, Республика Казахстан

[2]Институт полимерных материалов и технологии, 050013, Алматы, ул. Сатпаева 22, Республика Казахстан

[3]Отдел инженерной химии, Техасский технологический университет, Лаббок, Техас, США

E-mail: skudai@mail.ru

Гидрофобно-модифицированные полимерные карбобетаины, содержащие в боковой цепи длинные алкильные радикалы $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$ и $C_{18}H_{37}$, синтезированы путем конденсации гидрофобно-модифицированных аминокротонатов с метакриловой кислотой по реакции Михаэля. Физико-химические, гидродинамические и конформационные свойства гидрофобных полимерных бетаинов исследованы методами ЯМР, ИК-Фурье, ДСК, ДЛС, ПЭМ и вискозиметрии. Определены среднегидродинамические размеры и значения дзета-потенциалов в водном растворе в зависимости от pH среды. Изоэлектрические точки гидрофобно-модифицированных полимерных карбобетаинов лежат в интервале pH 2.7-3.4. Показано существование мицеллярных структур в водном растворе и их переход в состояние «обратных» мицелл в растворе ДМСО. Гидрофобно-модифицированные полимерные карбобетаины в комбинации с сополимером этилена и винилацетата способны снижать температуру потери текучести высокопарафинистых нефтей до минус 24 °C. Представлены результаты использования гидрофобно-модифицированных полимерных карбобетаинов в качестве полимерных ПАВ при извлечении тяжелой нефти месторождения Каражанбас.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № 3397/GF4 2015-2017).

НАНОЧАСТИЦЫ ПОЛИЛАКТИДА: МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МИЦЕЛЛЫ, МИЦЕЛЛЫ «ЯДРО-КОРОНА», НАНОЧАСТИЦЫ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА ПАВ»

Кулебякина А.И.[1], Разуваева Е.В.[1,2], Гомзяк В.И.[1,3], Стрельцов Д.Р.[1,2], Чвалун С.Н.[1,2]

[1]НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.
[2]Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, ул. Профсоюзная, д.70
[3]Московский технологический университет, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78
alya.kulebyakina@gmail.com

Полилактид и его сополимеры широко используются в медицине в качестве биоразлагаемого и биосовместимого материала для создания шовных нитей, штифтов для остеосинтеза, наноконтейнеров для доставки лекарств. В этой работе мы получали наночастицы полилактида трех форм: мономолекулярные мицеллы, мицеллы «ядро-корона», наночастицы «ядро-оболочка ПАВ».

Мономолекулярные мицеллы были получены на основе звездообразных сополимеров 2, 2-бис(метилол)пропионовой кислоты (Boltorn H40), полилактида (ПЛ) и полиэтиленоксида (ПЭО). Сверхразветвленный полиэфир Boltorn H40 используется как макроинициатор в химической реакции синтеза многолучевых («звездообразных») сополимеров, 32 гидроксильные группы из 64 которого доступны для последующей модификации. Поликонденсацией с раскрытием цикла был получен разветвленный сополимер ВН40 и полилактида. Варьирование длины и количества полилактидных лучей позволяет варьировать размеры гидрофобного ядра. Звездообразные сополимеры стабилизированы короной из ПЭО лучей. Образующиеся мономолекулярные мицеллы имеют размеры несколько десятков нанометров, а их ассоциаты несколько сотен нанометров.

Мицеллы «ядро-корона» получены на основе диблок-сополимеров П(L/D,L)$Л_x$-$ПЭО_{113}$, которые в водном растворе формируют нерастворимое полилактидное ядро, окруженное лиофилизирующей ПЭО короной. Триблок-сополимеры П(L/D,L)$Л_{x/2}$-$ПЭО_{91}$-П(L/D,L)$Л_{x/2}$ самоорганизуются в так называемые “flower-like” мицеллы, где гидрофобное ПЛ ядро окружено короной из ПЭО петель. Размеры мицелл составляют несколько десятков нанометров.

Наночастицы «ядро-оболочка ПАВ» получены на основе П(D,L)Л и триблок-сополимеров полиэтиленоксида и полипропиленоксида Pluronic F68, P123, F127. Наночастицы имеют сферическую форму и представляют собой нерастворимое полилактидное ядро, окруженное лиофилизирующей оболочкой ПАВ. Размеры наночастиц ограничиваются несколькими десятками нанометров.

Таким образом, в работе получены наночастицы полилактида схожие по размеру и химической природе ядра, но имеющие различное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1037.2017.3.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛЕ В ПОТОКЕ

Лермонтов А.С.[1]

[1] Сoктрейд Ко, 119071, г. Москва, а/я 22
E-mail: asl@soctrade.com

Среди множества подходов к определению распределения молекулярной массы образцов полимеров чаще всего используются хроматографические методы в совокупности с детекторами светорассеяния. Тем не менее, любой хроматографический метод подразумевает наличие неподвижной фазы, которая в большинстве случаев сильно ограничивает его применимость. Выходом из данной ситуации является использование фракционирования полимеров в потоке в полях различной природы.

В методиках фракционирования в поле в потоке движущей силой разделения является совокупность воздействий приложенного поля, прижимающего частицы к границе канала разделения, и диффузионных сил, противодействующих полю. В зависимости от природы поля можно добиться разделения по молекулярной массе, молекулярной плотности, а также по форме/природе полимеров. Ввиду отсутствия неподвижной фазы данный метод не ограничен предельной верхней молекулярной массой, что делает его чрезвычайно удобным для исследования относительно крупных молекул с массой в десятки МДа. В совокупности с многоугловыми детекторами светорассеяния данный метод позволяет проводить измерения без предварительных размерных калибровок, практически в любых органических и солесодержащих растворителях и в широком диапазоне температур, что дает огромный круг потенциальных объектов, от полисахаридов, гуминовых кислот и природного каучука до полиэтилена высокой массы, асфальтенов, хитозанов и дендримеров. Кроме этого необходимо отметить, что возможность изменения прижимающей силы позволяет влиять на разделение, что практически недостижимо в ГПХ без смены колонок. По фрактограммам также можно определять разветвленность полимеров, содержание сополимеров. Применение различных датчиков светорассеяния позволяет определять и форму полимера в том или ином растворителе.

В сообщении будет представлен обзор методов фракционирования и оборудования для его реализации с реальными примерами разделения макромолекул и определения их характеристик.

КАК ПОЛИМЕРЫ ПОЗВОЛЯЮТ ПРЕОДОЛЕТЬ ОГРАНИЧЕНИЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Мелик-Нубаров Н.С.[1], Романюк А.В.[1], Гроздова И.Д.[1], Болтаев У.Т.[2], Соловьева А.Б.[3]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, стр. 3
[2] Columbia University, Department of Chemistry, 3000 Broadway MC3101, New York, NY 10027
[3] Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, 119991, ул. Косыгина
E-mail: melik.nubarov@genebee.msu.ru

Фотодинамическая терапия — это способ лечения поверхностных или полостных опухолей, а также раневых инфекций, основанный на одновременном воздействии на пораженную ткань света, кислорода и фотосенсибилизатора (ФС). В основе данного подхода лежит способность некоторых полициклических соединений, в том числе порфиринов, передавать поглощенную энергию света растворенному кислороду, переводя его в синглетное состояние. Синглетный кислород является одним из сильнейших окислителей, поэтому он разрушает клеточные структуры, вызывая гибель пораженных клеток. Данный подход уже зарекомендовал себя в клинической практике вследствие отсутствия тяжелых побочных эффектов, характерных для классической химиотерапии, однако он не свободен от ряда ограничений.

Одно из них вызвано высокой гидрофобностью большинства ФС. При введении в кровь они связываются с липопротеидами, что значительно понижает эффективность фотосенсибилизации. Комплексообразование ФС с малотоксичными амфифильными полимерами препятствует их взаимодействию с липопротеидами. В результате повышается эффективность воздействия ФС на опухолевые клетки. [1]

Еще одно серьезное ограничение фотодинамической терапии состоит в низкой прозрачности биологических тканей, что делает невозможным использование этого подхода для лечения глубоко залегающих опухолей. Мы показали, что хемилюминесцентную реакцию между перекисью водорода, оксалатом и порфирином можно проводить в водной среде [2]. Эмульсионные частицы, содержащие полиоксалат и ФС, стабилизированные плюроником L64, проявляли токсичность по отношению к раковым клеткам, продуцирующим повышенные количества перекиси водорода. Данный эффект наблюдался в отсутствие внешнего облучения и лишь в присутствии ФС. Полимерная природа использованного оксалата позволила замедлить гидролиз сложноэфирных связей, увеличить эффективность хемилюминесцентной реакции и продукцию синглетного кислорода, токсичного для раковых клеток.

Благодарности
Работа поддержана грантами РФФИ № 17-03-00358, 17-33-80121, а также и грантом РНФ № 16-13-10295 (изучение условий возбуждения порфириновых ФС).

Ссылки
[1] Zhiyentayev T.M., Boltaev U.T., Solov'eva A.B. et al. *Photochem Photobiol.* 2014, 90: 171.
[2] Romanyuk A.V., Melik-Nubarov N.S. *Polymer Science* (Ser. B) 2015, 57, 360.

АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ N–ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С (ДИ)МЕТАКРИЛАТАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

Образцова Н.А., Курмаз С.В.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, пр-т. Ак. Семенова, 1
E-mail: obrazcova-nadezh@mail.ru

Для решения проблемы низкой растворимости и агрегации фуллерена C_{60} в полярных средах получают его комплексы включения, используя циклодекстрины, модифицированные каликсарены, липосомы, а также амфифильные блок-сополимеры. В настоящей работе для этих целей предложены амфифильные сополимеры N-винилпирролидона (ВП) и диметакрилата триэтиленгликоля (ДМТЭГ) разветвленного строения.

В работе [1] радикальной сополимеризацией в растворе в присутствии передатчика цепи (1-декантиола) при различных мольных соотношениях реагентов были синтезированы сополимеры ВП, содержащие гидрофобные звенья разветвителя ДМТЭГ. Регулирование дифильности макромолекул и их способности к образованию агрегатов осуществлялось за счет введения дополнительных гидрофобных звеньев с длинными алкильными заместителями. Методом динамического рассеяния света установлено, что размер полимерных агрегатов зависит от строения, концентрации сополимера и полярности растворителя [2]. В толуоле сополимеры ВП формируют агрегаты, вероятно, типа обратных мицелл, с гидродинамическим радиусом ~ 10 нм. В полярных средах – вода, изопропанол (ИПС), их смеси – происходит образование агрегатов типа прямых мицелл, размер которых находится в диапазоне от 20 – 200 нм.

Используя подходы супрамолекулярной химии, в результате солюбилизации C_{60} полимерными частицами в полярных средах, были получены гибридные макромолекулярные структуры фуллерена (ГМС). Взаимодействие C_{60} с гидрофобным ядром является термодинамически выгодным вследствие его низкой растворимости в полярных средах. Показано, что в ИПС образуются стабильные ГМС, содержащие ~ 2 мас.%. молекулярно диспергированного C_{60}. Добавка воды к ИПС приводит к увеличению размеров ГМС и появлению кристаллических кластеров фуллерена.

В воде полученные гибридные структуры образуют стабильные коллоидные растворы. Вероятно, фуллерен связан с полимерными цепями за счет донорно-акцепторных взаимодействий, на что указывает отсутствие или низкая интенсивность характерной полосы поглощения C_{60}.

Благодарность
Исследование поведения сополимеров и их ГМС в смесях ИПС/вода выполнено при финансовой поддержке РФФИ (16-33-01125 мол_а).

Ссылки

[1] Курмаз С.В., Пыряев А.Н. // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* **2010**. *Т. 52.* С. 107−114.
[2] Kurmaz S.V., Obraztsova N.A., Kabachkov E.N. // *Colloid and Polymer Science*. **2016**. *V. 294*. P. 2087–2097.

САМООРГАНИЗАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МАКРОМОЛЕКУЛ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИ(2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ)

Родченко С.В.[1], Амирова А.И.[2], Махмудова Ж.Г.[3], Черкаев Г.В.[3], Миленин С.А.[3], Татаринова Е.А.[3], Курлыкин М.П.[2], Теньковцев А.В.[2], Музафаров А.М.[4], Филиппов А.П.[2]

[1] Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Кронверкский просп., 49
[2] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31
[3] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Профсоюзная ул., 70
[4] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Цель настоящей работы – исследование влияния архитектуры макромолекул на поведение звездообразного и линейных поли(2-изопропил-2-оксазолинов) (ПИПОЗ) в водных растворах в широком интервале температур и концентраций. Изучены звездообразный восьмилучевой ПИПОЗ с карбосилановым дендримером второй генерации в качестве ядра и линейные ПИПОЗ с метильной концевой группой (аналог гидрофильного луча) и с ундецилтозилатной концевой группой (аналог гидрофильного луча с гидрофобным спейсером). Для звездообразного образца молекулярная масса M = 31800 г/моль (степень полимеризации лучей n = 25), а для линейных образцов с метильной и ундецилтозилатной группами M = 1400 (n = 12) и 3500 г/моль (n = 28), соответственно.

Методом турбидиметрии и светорассеяния определены границы фазового расслоения – температуры начала T_1 и окончания T_2 спада оптического пропускания I^* (рис. 1). В отличии от линейных систем для звездообразного образца при $T < T_1$ в растворе зафиксировано три типа агрегатов, при этом превалировали большие агрегаты. В ходе нагревания наблюдался рост I, вызванный увеличением гидродинамических размеров R_h агрегатов и их доли в растворе и появлением гигантских агрегатов с R_h > 300 нм.

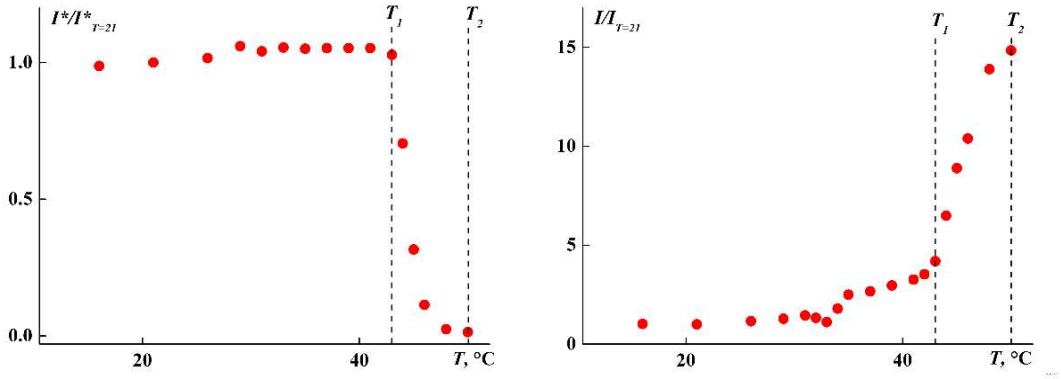


Рисунок 1. Температурные зависимости относительного пропускания $I^*/I^*_{T=21}$ и относительной интенсивности $I/I_{T=21}$ для звездообразного ПИПОЗ.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-33-20693-мол_а_вед).

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ИЗЛУЧАЮЩИЕ СВЕТ: ВОЗБУЖДЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ЗА СЧЕТ ПЕРОКСИОКСАЛАТНОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ

Романюк А.В., Гроздова И.Д., Мелик-Нубаров Н.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, стр. 3
E-mail: andrey.v.romanyuk@gmail.com

Фотодинамическая терапия (ФДТ) — метод, активно применяющийся для лечения поверхностных и полостных раковых опухолей. ФДТ включает в себя взаимодействие трёх компонентов: света, фотосенсибилизатора (ФС) и кислорода. ФС переходит в возбуждённое состояние под действием света и передает энергию на растворённый кислород, переводя его в синглетное состояние. Образующийся при этом синглетный кислород является сильнейшим окислителем и приводит к гибели клеток. Низкая прозрачность биологических тканей является серьёзнейшим ограничением ФДТ.

В настоящей работе предлагается новый подход к генерации возбуждённого состояния ФС, не требующий внешнего источника света. Возбуждение ФС достигается за счет пероксиоксалатной хемилюминесцентной (ПО-ХЛ) реакции между активными производными щавелевой кислоты и перекисью водорода. Мы предположили, что эта реакция может быть запущена перекисью водорода, синтезируемой раковыми клетками в состоянии окислительного стресса. Предложенный подход ограничен невысокой стабильностью оксалатов к гидролизу в водной среде. Для решения этой проблемы предложено два основных пути.

Исследование ПО-ХЛ реакции в надмолекулярных ассоциатах плюроников L61, L64, F68 и П(ДМС-ЭО) показало, что эффективность реакции увеличивается с ростом размеров частиц, что связано, по всей видимости, с замедлением гидролиза оксалатов. [1]. Сопоставимые по размеру эмульсии о-диметилфталата в воде, стабилизированные плюроником L64, продемонстрировали ещё больший эффект.

Во-вторых, замедление гидролиза было достигнуто при переходе от низкомолекулярных оксалатов к полиоксалату. Полимерная природа использованного субстрата позволила увеличить стабильность сложноэфирных связей в воде и эффективность ПО-ХЛ реакции.

Частицы, состоящие из полиоксалата, диметилфталата и гематопорфирина, были успешно применены для тестирования пероксиоксалатных систем на клетках в культуре. Показано, что ПО-ХЛ реакция с участием эмульсионных конструкций приводит к гибели раковых клеток, находящихся в состоянии окислительного стресса. Дополнительного увеличения эффективности удалось добиться за счет получения полимер-коллоидных комплексов эмульсий с синтетическим поликатионом.

Благодарности
Работа поддержана грантами РФФИ № 17-03-00358, 17-33-80121.

[1] Romanyuk A.V., Melik-Nubarov N.S. *Polymer Science - Series B*, 2015, 57. 360.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНАРЕНОВ ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ СУБСТРАТОВ

Сергеева Т.Ю.[1], Клыпина П.Д.[2], Мухитова Р.К.[1], Низамеев И.Р.[1], Кадиров М.К.[1], Зиганшина А.Ю.[1], Коновалов А.И.[1]

[1] ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8
[2] КФУ, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18
E-mail: t.sergeeva@iopc.ru

Материалы с отчетливо организованной структурой в нанометровом диапазоне привлекают большой научный и практический интерес. Одной из основных целей современных исследований является направленный синтез функциональных материалов на наноуровне путем контролирования их размера и морфологии, что может привести к появлению новых свойств для известных материалов. Полые наноконтейнеры привлекательны тем, что они могут выступать в качестве нанореакторов, носителей лекарственных веществ или защитных оболочек для ферментов и катализаторов [1]. Подобные системы (везикулы, мицеллы и транспортные белки) широко распространены и весьма эффективны в биологических системах [2]. Однако их низкая механическая прочность ограничивает области применения таких систем [3]. Устранить данный недостаток можно применением в качестве наноконтейнеров стабильные полимерные структуры, которые могут быть получены методом микроэмульсионной полимеризации [4].

В данной работе показано использование заряженных резорцинаренов для получения полимерных наноструктур, которые были применены для контролируемого высвобождения флуоресцентных красителей (pH, восстановитель и температура). Полученные наноконтейнеры охарактеризованы методами ЯМР-, ИК- и флуоресцентной спектроскопии, динамического светорассеяния.

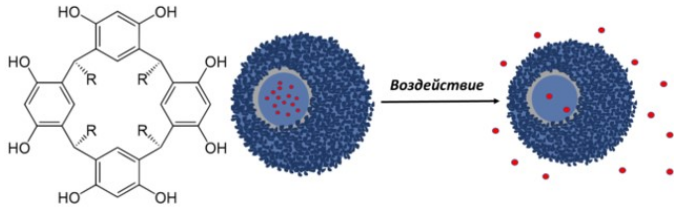


Схема 1. Контролируемое высвобождение флуоресцентных красителей

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 15-01-04999.

Ссылки

[1] D.G. Shchukin, D.O. Grigoriev, H. Möhwald, *Soft Matter*, **2010**, *6*, 720-725
[2] L.K. Müller, K. Landfester, *Biochemical and Biophysical Research Communications,* **2015**, *468*, 411–418
[3] E. De Ranieri, *Nature Commun.*, **2015**, *6*, 6909
[4] E.D. Sultanova, E.G. Krasnova, S.V. Kharlamov, G.R. Nasybullina, V.V. Yanilkin, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, R.K. Mukhitova, L.Y. Zakharova, A.Y. Ziganshina, and A.I. Konovalov, *ChemPlusChem*, **2015**, *80*, 217 – 222

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ В ОПУХОЛЕВЫЕ КЛЕТКИ

Трушина Д.Б.[1,2], Хованкина А.В.[3], Акасов Р.А.[3], Бородина Т.Н.[2], Букреева Т.В.[1,2], Марквичева Е.А.[3]

[1] Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1
[2] Институт кристаллографии им.А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333, Ленинский пр., 59
[3] ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая, 16/10
E-mail: trushina.d@mail.ru

Многослойные полимерные капсулы, получаемые методом послойной адсорбции макромолекул на поверхность коллоидных частиц (методом Layer-by-Layer), обладают большим потенциалом для использования в качестве контейнеров для капсулирования и доставки целевых веществ в клетки. Цель исследования – получить полимерные наноконтейнеры из биоразлагаемых полиэлектролитов, содержащие противораковый препарат, и изучить их эффективность в модели *in vitro* с использованием различных линий опухолевый клеток.

Одной из критически важных характеристик капсул, определяющей возможность применения в биомедицинской области, является их размер. В имеющихся на данный момент работах полиэлектролитные капсулы в основном имеют средний диаметр 1-5 мкм. В нашей работе с помощью комбинации методов послойной адсорбции и последующего термоиндуцированного сжатия, были получены капсулы диаметром 280±90 нм, оболочка которых состоит из комплекса сульфат декстрана/поли-L-аргинин. Для оптимизации процесса термоиндуцированного сжатия были исследованы теплофизические свойства комплекса разлагаемых полиэлектролитов. Инкубация при высокой температуре (70-90°C) позволяет не только воздействовать на структуру полиэлектролитной оболочки, что приводит к уменьшению размеров капсул, но и стерилизовать образец. Показано, что такие наноконтейнеры по степени стерильности сопоставимы с образцом, прошедшим автоклавирование. Оценку эффективности инкапсулирования доксорубицина и исследование кинетики его высвобождения из капсул проводили методом спектрофотометрии. Цитотоксичность капсул, содержащих доксорубицин, изучена на некоторых клеточных линиях, включая линию MCF-7 (аденокарцинома молочной железы человека), с использованием МТТ-теста. Изменение морфологии клеток, локализацию капсул в клетках и скорость их деградации изучали с помощью лазерной конфокальной микроскопии. Скорость проникновения наноконтейнеров клетки и их накопление определяли методом проточной цитофлуориметрии.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН и РЦ НИЦ «Курчатовский институт».

СИНТЕЗ МУКОАДГЕЗИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

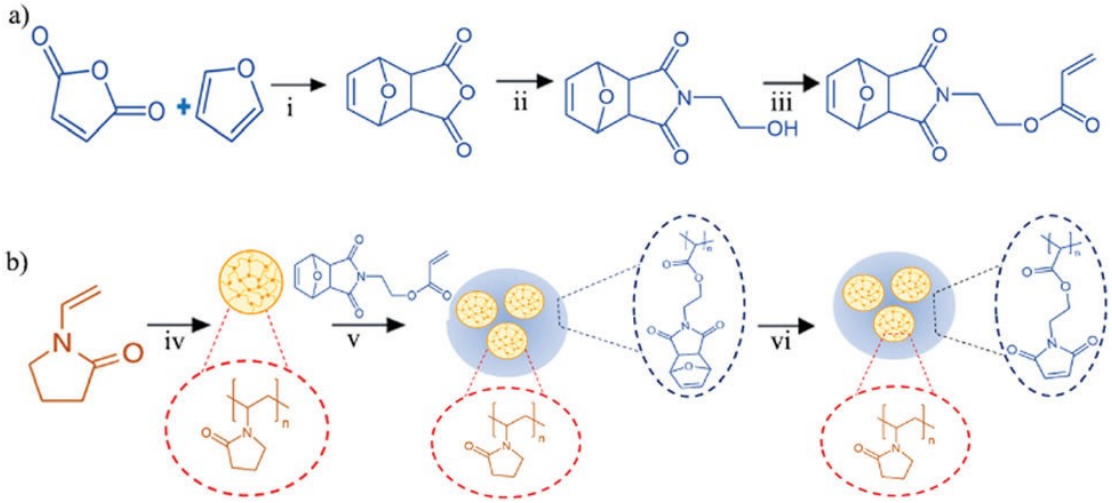
Хуторянский В.В.[1]

[1] *University of Reading, Reading, United Kingdom, Whiteknights PO Box 224, RG66AD Reading*

E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

Мукоадгезия определяется как способность материалов к прилипанию к слизистым тканям организма. Это свойство характерно для многих гидрофильных полимеров и активно эксплуатируется при создании лекарственных форм для транс-мукозального введения лекарств. Однако, несмотря на то, что большинство гидрофильных полимеров обладают способностью к мукоадгезии, их прилипающие свойства как правило далеки от оптимальных. В связи с чем, есть необходимость создания полимеров нового поколения с улучшенными мукоадгезивными характеристиками. Ранее, в работах Bernkop-Schnurch и Bianco-Peled было показано, что полимеры содержащие тиольные [1] и акрилатные [2] группы имеют повышенную мукоадгезивную способность.

В данном докладе будут представлены результаты наших исследований последних лет по созданию микро- и наногелевых частиц, содержащих тиольные [3] и малеимидные [4] группы. Синтез тиолированных [3] и малеимидированных [4] частиц осуществлялся в несколько стадий, с использованием мономеров с защищенными группами, с последующим снятием защиты после полимеризации. В качестве со-мономеров использовались 2-гидроксиэтилметакрилат и N-винилпирролидон. Схема получения малеимидированных наногелей приведена ниже:



Показано применение данных микрогелей для трансмукозальной лекарств в глаз и мочевой пузырь.

[1] Bernkop-Schnürch A., *Adv Drug Deliv Rev.* **2005,** *57*, 1569.

[2] Shitrit Y., Bianco-Peled H., *Int. J. Pharm.* **2017**, *517*, 247.

[3] Cook M.T., Schmidt S., Lee E., Samprasit W., Opanasopit P., Khutoryanskiy V.V. *J. Mater. Chem. B,* **2015**, *3*, 6599.

[4] Tonglairoum P., Brannigan R.P., Opanasopit P., Khutoryanskiy V.V. *J. Mater. Chem. B.,* **2016**, *4*, 6581.

СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ В РАСТВОРАХ

Цветков Н.В.[1], Лебедева Е.В.[1], Перевязко И.Ю.[1], Лезов А.А.[1], Петров М.П.[1], Михайлова М.Е.[1], Кривошапкин П.В.[1], Мартаков И.С.[2], Торлопов М.А.[2]

[1] Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9, Санкт-Петербург, Россия, 199034
[2] Лаборатория химии растительных полимеров ИХ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Первомайская, 48, Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 167982
E-mail: N.Tsvetkov@spbu.ru

Особенности надмолекулярной организации структурных полисахаридов, таких как целлюлоза открывают возможность получать на их основе микро- и наноразмерные материалы с высокоупорядоченным строением отдельных частиц. Распространённость и разнообразие продуцентов целлюлозы, позволяет использовать стандартные методы для получения нанокристаллов целлюлозы (НКЦ) с отличающимися в зависимости от происхождения полисахарида содержанием упорядоченной фазы, морфологией, а, следовательно, агрегативной устойчивостью, оптическими и механическими свойствами. Гидрозоль нанокристаллического хитина (НКХ), является структурным производным соответствующего полисахарида и рассматривается в качестве наполнителей для наноматериалов, модификаторов реологических свойств, средств доставки лекарств, темплатных сред в органическом и неорганическом синтезе.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики (ДРС, вискозиметрия, седиментационный анализ, рефрактометрия, двойное лучепреломление в потоке, вынужденный дихроизм в электрическом поле) детально исследованы гидрозоли НКЦ на основе хлопковой целлюлозы, наноразмерные гибриды состава НКЦ – Al_2O_3 (с различным содержанием оксида металла в гибриде) и гидрозоли НКХ.

Получен комплекс гидродинамических и оптических характеристик изучаемых частиц НКЦ и гибридов в воде, а также гидрозолей НКХ в различных солевых растворах. Обнаружено, что все исследуемые системы обладают значительной полидисперсностью по размерам. Детально проанализированы вклады, вносимые частицами разного размера в явления, обусловленные поступательным и вращательным трением частиц НКЦ. Установлено, что гидродинамические и оптические свойства гидрозолей НКЦ могут быть описаны с использованием модели эллипсоида вращения с асимметрией формы p = 20. Показано, что оптические характеристики гидрозолей НКЦ определяются вкладом, вносимым крупными частицами. Обнаружено изменение гидродинамических размеров гибридных частиц по сравнению с НКЦ. Исследованы гидродинамические и оптические свойства нанодисперстных частиц НКХ, получены сведения о молекулярно-массовых характеристиках исследованных систем. Выполнено исследование процессов электролитной коагуляции ультрадисперсий НКХ в присутствии низкомолекулярных электролитов.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10148), часть экспериментальных данных получена в РЦ СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники».

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ТРИПЛЕТНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

Челушкин П.С.[1,2], Соломатина А.И.[2], Буров С.В.[1], Туник С.П.[2], Chou P.T.[3]

[1] ИВС РАН, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 31, 199004
[2] Институт химии СПбГУ, Петергоф, Университетский проспект, 26, 198504
[3] Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Roosevelt Road, 1, 10617
E-mail: chelushkin@gmail.com

В последние годы человеческий сывороточный альбумин (ЧСА) широко рассматривается как перспективный носитель для создания на его основе новых терапевтических и имиджинговых агентов, что объясняется биосовместимостью ЧСА, долгим временем жизни в крови, а также способностью к селективному накоплению в областях воспаления и раковых опухолях [1]. В данной работе представлен новый класс имиджинговых агентов – ковалентные конъюгаты и нековалентные аддукты ЧСА с металлоорганическими триплетными (фосфоресцентными) люминофорами, представители которого сочетают в себе преимущества исходных компонентов: водорастворимость и биосовместимость, характерные для ЧСА, а также большие сдвиги Стокса (до 200 нм) и долгие (до 10 мкс) времена жизни возбуждённого состояния, характерные для фосфоресцентных металлоорганических комплексов.

Для создания нековалентных аддуктов были выбраны гомо- и гетерометаллические полиядерные кластеры на основе золота и других элементов подгруппы меди (медь, серебро) [2]. Полученные аддукты растворимы в воде и сохраняют фотофизические свойства, присущие исходным полиядерным кластерам, что позволяет применять их для микроскопии с разрешением по времени (time-gating microscopy) [2], а также, благодаря большим сечениям захвата при двухфотонном возбуждении (до 1300 ГМ), в мультифотонной микроскопии и для 3D реконструкции тканевых срезов [3]. Однако было обнаружено, что образование аддуктов сопровождается агрегацией молекул ЧСА, что приводит к пониженной стабильности в водных растворах и седиментационной неустойчивости, а также препятствует проникновению аддуктов в живые клетки [3].

Для предотвращения агрегации был предложен ряд циклометаллированных комплексов платины (II), образующих ковалентные конъюгаты с ЧСА при взаимодействии либо с первичными аминогруппами белка, либо с имидазольными кольцами гистидина. Это позволяет получить неагрегированные конъюгаты, свободно проникающие в живые клетки и пригодные для микроскопии фосфоресцентного времени жизни (PLIM) и её разновидности с одновременной регистрацией времён жизни флуоресценции и фосфоресценции (simultaneous PLIM/FLIM) [4].

Благодарность
Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Национального Фонда (совместный российско-тайваньский проект MOST № 16-43-03003).

Ссылки

[1] Kratz, F.J. *J. Controlled Release,* **2008**, *132*, 171-183.
[2] Chelushkin, P.S. et al. *Chem. Commun.,* **2014**, *50*, 849-851.
[3] Chelushkin, P.S. et al. *J. Inorg. Biochem.,* **2015**, *149*, 108-111.
[4] Solomatina, A.I. et al. *Bioconjugate Chem.,* **2017**, accepted.

Стендовая сессия

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОФТАЛЬМОЛОГИИ

Аксенова Ю.А.[1], Роговая О.С.[2], Зубов В.П.[1], Свирщевская Е.В.[1], Решетов П.Д.[1]

[1] ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, г. Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая, д. 16/10

[2]Институт биологии развития им. А.К. Кольцова РАН, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 26

E-mail: julia-axenova@mail.ru

Целью настоящей работы является разработка технологии получения пленок, предназначенных для применения в офтальмологии в качестве имплантатов. При этом следует принять во внимание, что также пленки должны обладать такими свойствами, как прочность, эластичность, прозрачность, биосовместимость, пористость с проницаемостью для воды и кислорода, наконец, быть эффективными носителями лимбальных (краевых) клеток роговицы. В процессе выполнения работы решались следующие задачи: подбор и очистка исходного препарата хитозана, формирование пленки, подбор сшивающего агента и определение условий сшивки, регуляция поверхностного положительного заряда пленки. В итоге была получена серия пленок (толщина 100 мкм), исследованы прочность, биосовместимость и способность данных пленок выступать в качестве носителя фибробластов и лимбальных клеток роговицы. Для исследования биосовместимости пленки помещали в брюшную полость мышей и через 14 суток определяли стабильность пленок и концентрацию макрофагов. Пленки сохраняли форму и концентрация макрофагов сохранялась в норме. При выращивании фибробластов было установлено, что образцы не цитотоксичны, обладают хорошей адгезивностью для роста клеток. Клетки лимба так же хорошо пролиферировали, причем при культивировании в течение 1 недели лизиса подложек не наблюдалось. Обнаружен также вариант пленок, на котором хорошо пролиферировали и клетки эпидермиса. В итоге разработана воспроизводимая технология получения пленок – имплантатов. В настоящее время проводятся испытания *in vivo.*

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ ПРОИЗВОДНОГО ХИТОЗАНА И БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

[1]Александрова В.А., [2]Ревина А.А., [2]Бусев С.А.

[1]Институт нефтехимического синтеза А.В.Топчиева РАН Москва, Ленинский пр. 29
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН
Москва, Ленинский пр. 31, корп. 4
alexandrova@ips.ac.ru

Синтез наночастиц (НЧ) металлов при восстановлении из ионов может быть осуществлен непосредственно в растворе полимера, при этом помимо стабилизирующей роли полимерная матрица может участвовать в процессе формирования НЧ металла, контролируя их размер и форму. Целью настоящей работы является исследование процессов формирования НЧ Ag из ионов в матрице водорастворимого производного хитозана под действием микроволнового облучения в присутствии нетоксичного восстановителя-D-глюкозы. Преимуществом микроволнового облучения является равномерный и быстрый нагрев рабочего раствора по всему объему и, как следствие, однородность микроструктуры создаваемых материалов. Для получения водорастворимого производного хитозана в его структуру вводили карбоксильные группы путем взаимодействия первичных аминогрупп хитозана с янтарным ангидридом с образованием N-сукцинилхитозана (NC-Хит). Изучено влияние физико-химических факторов (концентрация полимера и соли металла, продолжительность облучения, pH-среды и др.) на процессы зарождения и формирования НЧ Ag. Исследование механизма образования НЧ Ag проводили на самых ранних стадиях процесса. Для этого были выбраны времена экспозиции СВЧ-облучения 20 и 30 сек. Спектрофотометрическими измерениями установлено, что для данной системы такие короткие экспозиции уже достаточны для формирования НЧ Ag. Появление характерной окраски раствора и регистрируемые спектры оптического поглощения (λ_{max}=410 nm) подтверждают образование НЧ Ag. Следует отметить аномально высокую интенсивность узкой симметричной полосы поглощения полимерного раствора (400-410 nm), возникающую сразу же после короткого воздействия СВЧ-излучения. Это свидетельствует об интенсивном образовании зародышей, переходящих после прекращения СВЧ-облучения в НЧ Ag, для которых характерен плазмонный резонанс (λ_{max}=410 nm). Важно, что структура полосы поглощения НЧ Ag и положение максимума полосы поглощения 410 nm сохранялись и после длительного хранения коллоидных растворов в темноте в аэробных условиях, что подтверждает стабильность синтезированных НЧ Ag. Согласно данным ПЭМ получены НЧ сферической формы размером от 3 до 19 nm в зависимости от условии синтеза. Представленные на дифрактограммах данные подтверждают кристаллическую решетку Ag. На основе полученных данных разработан подход, позволяющий получать стабильные НЧ Ag в матрице водорастворимого производного хитозана-NC-Хит при действии микроволнового излучения. Созданы нанокомпозиты, проявляющие выраженную бактерицидную активность по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ПОЛИ(2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Амирова А.И., Кудрявцева А.А., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
E-mail: aliram.new@gmail.com

В работе проанализировано поведение термочувствительного звездообразного поли(2-изопропил-2-оксазолина) в водных растворах в присутствии низкомолекулярных органических и неорганических солей. Образец ПИПОЗ$_8$ с восьмью лучами был изучен методами светорассеяния и турбидиметрии в интервале концентраций от 0.003 до 0.012 г/см^3. Концентрация солей $NaNO_3$, Na_2SO_4, NaCSN и N-метилпиридиний толуолсульфоната (N-ПТС) была подобрана так, чтобы на одно мономерное звено луча приходилась одна молекула соли.

Показано, что добавление солей ухудшает растворимость образца ПИПОЗ$_8$ в воде вплоть до её полной потери в присутствии NaCSN. Также добавление солей меняет состав рассеивающих объектов в растворах полимера. В растворе ПИПОЗ$_8$ с $NaNO_3$ присутствуют три типа частиц, как и в чистой воде [1], однако содержание больших агрегатов становится больше. Эта тенденция сохраняется и при добавлении N-ПТС, когда средние и большие агрегаты превалируют над индивидуальными макромолекулами.

Проанализированы температуры и ширина ΔT фазового перехода. Для растворов ПИПОЗ$_8$ в присутствии $NaNO_3$ и N-ПТС температура начала T_1 фазового перехода снижается на 7 и 8°C, соответственно, по сравнению с данными, полученными в чистой воде [1], а температурный интервал фазового расслоения сужается с 5.5 до 0.5°C. Добавление соли Na_2SO_4 уменьшает температуру T_1 на 11°C, а ΔT – до 2°C.

Анализ экспериментальных данных показывает, что по влиянию на растворимость ПИПОЗ$_8$ изученные соли можно выстроить в ряд NaCSN > Na_2SO_4 > N-ПТС > $NaNO_3$.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-04934-а)

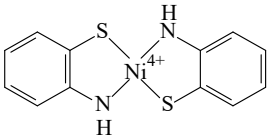
Ссылки
[1] Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P., *Colloid Polym. Sci.*, **2015**, *293*, 239.

ФОТОКАТАЛИЗАТОР ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ И ДОПИРОВАННЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ КОМПЛЕКСОМ НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

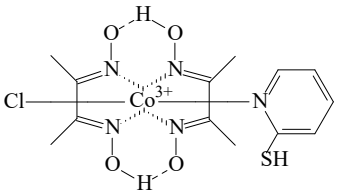
Антонова О. Ю., Кочев С. Ю., Валецкий П. М., Кабачий Ю. А.

ИНЭОС РАН, 117813, Москва, ул. Вавилова, 28
olga-mitht@yandex.ru

Фотокаталитическое получение водорода из воды предоставляет уникальную возможность утилизации энергии солнечного света и ее хранения в виде экологически чистого топлива. Типичный микрогетерогенный фотокатализатор представляет собой гетероструктуру, состоящую из стабилизированных тем или иным способом нанокристаллов (**НК**) полупроводника, индуцирующих под действием света пары электрон–дырка и сокатализатора (электоркатализатора), обеспечивающего разделение и эффективный перенос фотоиндуцированных зарядов к субстрату. В настоящее время отмечается рост интереса исследователей к молекулярным сокатализаторам на основе комплексных соединений переходных металлов. Но последние, как правило, плохо растворимы в водной среде, что создает определенные трудности для их использования. НК CdS гидрофилизированные оболочкой из амфифильного полимера, могут быть непосредственно использованы в водной среде в качестве эффективного фотокатализатора. Полимерная оболочка вокруг НК может послужить средой для размещения в ней плохо растворимых в воде металлокомплексных сокатализаторов. В настоящем докладе представлены результаты применения известных своими сокаталитическими свойствами 2-аминофенилентиолятного комплекса Ni(IV) ($Ni(abt)_2$) (**1**) и диметилглиоксиматного комплекса Co(III) ($Co^{3+}(dmgH)_2(pySH)Cl$) (**2**) в качестве сокатализаторов фотокаталитического получения H_2 из воды.



1



2

В исследованиях использовали НК CdS, стабилизированные олеатными, а также октадецилтиолятными группами. Для придания нанокристаллам гидрофильности их функционализировали полиэлектролитом – сополимером метилсульфата 2-(метакрилоил-окси)этилтриметиламмония и стеарилметакрилата [1]. Комплексы размещали в полимерной оболочке НК на стадии ее формирования или добавляли в готовую водную дисперсию НК.Будучи размещённым в полимерной оболочке, комплекс 1 проявил себя как наиболее эффективный сокатализатор.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований IV5.3 ОХНМ РАН и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15–29–01112офи_м.

[1] Кабачий Ю. А., Голубь А. С., Головешкин А. С., Абрамчук С. С., Шаповалов А. В., Бузин М. И., Валецкий П. М., Кочев С. Ю. *Известия Академии наук. Сер. хим.* **2014.** № 10. С. 2355.

ОСОБЕННОСТИ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

Апрятина К.В.[1], Захарычев Е.А.[1], Сивохин А.П.[2], Храмцова Е.М.[1], Смирнова Л.А.[1]

[1] Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского
[2] Дзержинский политехнический институт НГТУ им. Р.Е. Алексеева
E-mail:
apryatina_kv@mail.ru

Общим этапом в получении материалов на основе хитозана (ХТЗ) и его модификаций является стадия растворения полимера в водных растворах кислот. Изучение влияния различных факторов вязкостных свойств растворов ХТЗ представляет интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Целью данной работы явилось исследование методами ротационной вискозиметрии вязкостных свойств разбавленных и умеренно-концентрированных растворов ХТЗ в зависимости от ММ, СД полимера, температуры и pH среды.

Установлено, что растворы ХТЗ (СД = 0,82) в широком диапазоне значений ММ вплоть до $2,2*10^5$ при концентрации его в растворе до 1,5 масс.% являются разбавленными ($[\eta]\bullet C<1$) и подчиняются ньютоновскому закону течения до значений pH=4,8. Ньютоновский характер течения раствора сохраняется при переходе к умеренно-концентрированным растворам ХТЗ до концентраций 4 масс.% ($1<[\eta]\bullet C\leq 10$) в интервале значений pH среды 3,0 – 4,8.

Существенным оказалось влияние СД на вязкостные свойства умеренно-концентрированных растворов ХТЗ. Повышение СД с 0,82 всего лишь до 0,85 для растворов ХТЗ приводит к появлению ярко-выраженной аномалии вязкости. Выявлена инверсия в поведении растворов ХТЗ при приближении pH среды к критическому значению ~6,0, отвечающему осаждению полимера. В области значении pH=5,0-5,2 вязкость растворов ХТЗ с большей ММ = $2,2*10^5$ ниже, чем у образца с ММ = $1,1*10^5$ при одинаковой СД. По-видимому, это вызвано уменьшением степени протонирования макромолекул ХТЗ в указанном интервале pH, и усилением межсегментального взаимодействия, которое будет более выражено для образцов с большей ММ. Уменьшение объема макромолекул и обуславливает аномальное поведение раствора, проявляющееся в заниженном значении вязкости более высокомолекулярных образцов.

Методом светорассеяния на примере образцов с ММ $1,1*10^5$ и $2,2*10^5$ изучены конформационные переходы в области значений pH 3,0-6,0. Выявлен переход клубок-спираль и спираль-глобула. Последний переход для образца с большей ММ наблюдается при меньшем значении pH = 5,0, в то время как для образца с ММ = $1,1*10^5$ этот переход соответствует значению pH = 5,7. Установлено различие в энергии активации вязкого течения растворов ХТЗ, когда макромолекулы находятся в спиральной конформации и конформации клубка. Совокупность полученных результатов выявила, что вязкость умеренно-концентрированных растворов ХТЗ существенно зависит от СД, pH среды. Изменение pH среды обусловливает изменение конформационного состояния макромолекул: клубок-спираль, спираль-глобула.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП (базовая часть) 2017-2019 гг.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Иманкулова А. Е., Амерханова Ш.К., Уали А.С.

Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова, Караганда, ул.Университетская, 28
E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru

Интерес к процессам комплексообразования неионогенных водорастворимых и природных полимеров содержащих d– металлы, всегда был обусловлен практической значимостью. В данной работе вискозиметрическим методом изучены физико – химические характеристики процессов комплексообразования ионов переходных металлов с ВМС при воздействии переменного тока. В качестве объекта исследования была выбрана система « ион Cr^{6+} - ПАА – крахмал», получены математические модели, определены оптимальные параметры процесса обезвреживания хромсодержащих стоков. На основании полученных данных по изменению динамической вязкости были определены величины энергии активации вязкого течения в изучаемой системе, рассчитаны изменения энергии Гиббса и энтропии активации. По данным таблицы 1 видно, что в системе « ион Cr^{6+} - ПАА – крахмал » при оптимальных параметрах: частоте переменного тока 10^4 Гц и температуре 318 К величина энтропии активации достигает максимума. Установлено, что увеличение энтропии активации в интервале температур 303-318 К связано с образованием более прочных связей между полимером и растворителем. Резкое смещение энергии Гиббса в положительную область при переходе от 318 к 323 К связано с окислительно-восстановительной деструкцией комплекса хрома (VI) с полиакриламидом и крахмалом. Показано, что обработка переменным током способствует усилению реакционной способности интерполимерного комплекса ПАА-крахмал.

Таблица 1. Значения энтропии активации, энергии Гиббса вязкого течения в системе « ион Cr^{6+} - ПАА – крахмал»

υ, Гц	$\Delta S^{\#}_{298}$ Дж/моль	$\Delta S^{\#}_{303}$ Дж/моль	$\Delta S^{\#}_{308}$ Дж/моль	$\Delta S^{\#}_{313}$ Дж/моль	$\Delta S^{\#}_{318}$ Дж/моль	$\Delta S^{\#}_{323}$ Дж/моль	$\Delta S^{\#}_{328}$ Дж/моль
10^4	26,16	26,14	56,71	56,72	56,74	-5,51	-5,53
υ, Гц	$\Delta G^{\#}_{298}$ кДж/моль	$\Delta G^{\#}_{303}$ кДж/моль	$\Delta G^{\#}_{308}$ кДж/моль	$\Delta G^{\#}_{313}$ кДж/моль	$\Delta G^{\#}_{318}$ кДж/моль	$\Delta G^{\#}_{323}$ кДж/моль	$\Delta G^{\#}_{328}$ кДж/моль
10^4	-12,65	-12,86	-22,15	-22,42	-23,79	-3,58	-3,63

Далее были проведены опытно-лабораторные испытания по извлечению ионов Cr^{6+} с использованием изучаемого интерполимерного комплекса, степень очистки составила 82,42% (± 0,08) [1].

Ссылки

[1] Бектуров Е. А. Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы.- Алматы.- 2007. - 242 с.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МИКРОТРУБОК ХИТОЗАНА

Бабичева Т.С., Гегель Н.О., Зудина И.В., Шиповская А.Б.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83 г. Саратов, Россия
E-mail: tatyana.babicheva.1993@mail.ru

Несмотря на достигнутые успехи в области регенеративной медицины поиск новых биодеградируемых материалов, в частности для кардиохирургической практики, до настоящего времени остается актуальной задачей. Перспективным полимером для материалов медико-биологического назначения является аминополисахарид хитозан. Получение на его основе полых цилиндрических структур (микротрубок) актуально для создания биопротезов с кратковременным нахождением в организме. Цель работы – исследование морфологии поверхности, физико-механических свойств и биологической активности (*in vitro*) микротрубок хитозана.

Образцы микротрубок получали методом «сухо-мокрого» формования с протеканием реакции полимераналогичного превращения полисоль – полиоснование на границе раздела фаз. В качестве высаливателей использовали триэтаноламин и гидроксид натрия. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что все образцы характеризуются слоисто-ориентированной пористой структурой. Средний размер пор составил 0.9–1.5 мкм. Морфологические особенности образцов определяются химической природой высаливателя. Использование гидроксида натрия приводит к формированию более плотной структуры микротрубки по сравнению с использованием триэтаноламина. Введение высокомолекулярного структурообразователя (полиэтиленоксида) способствует формированию более развитой структуры и увеличивает размер пор до 3 мкм. Установлено, что деформация образцов при одноосном растяжении реализуется характерно для вязкоупругих материалов. Значения разрывного напряжения и относительного удлинения при разрыве соизмеримы с аналогичными параметрами ксеноперекарда (традиционный материал биопротезов).

В модельных опытах *in vitro* выявлена высокая адгезия и пролиферирующая активность культуры эпителиоподобных клеток МА-104 к поверхности микротрубок хитозана, свидетельствующая о биосовместимости материала. Показана гемосовместимость образцов: степень гемолиза эритроцитов человека не превышает ~ 1.6% (в аналогичных условиях гемолиз эритроцитов в физиологическом растворе составляет ~ 1.2%). Доказана биодеструкция микротрубок в ферментативной среде лизоцима: убыль массы за 180 суток эксперимента составила 30%.

Проведенные исследования позволяют рассматривать микротрубки хитозана в качестве перспективной основы для создания биопротезов и сделать вывод о целесообразности дальнейшего исследования их физико-химических и медико-биологических свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта № 16-33-00953.

ВОЛОКНИСТЫЕ ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ КАК СУБСТРАТЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТАКТНОГО ВЕДЕНИЯ КЛЕТОК

Павлова Е.Р.[1], Багров Д.В.[1,2], Храмова Ю.В.[2], Клинов Д.В.[1], Шайтан К.В.[2]

[1] ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА России, Москва, Малая Пироговская 1а
[2] Биологический факультет МГУ, Москва, Ленинские горы 1-12
E-mail: dbagrov@gmail.com

Контактное ведение – это ориентация эукариотических клеток на анизотропных субстратах. Оно особенно сильно проявляется на эпителиальных клетках, мышечных клетках, нейронах и фибробластах. Контактное ведение может влиять на различные биологические параметры и процессы: адгезию и форму клеток, направление и скорость миграции. Контактное ведение имеет значение в тканевой инженерии, при выборе свойств субстратов [1], и в микрофлюидике, например, при экспериментальном моделировании нервных тканей и мозга [2].

Обычно контактное ведение исследуют на модельных неорганических субстратах, сформированных литографическими методами. В данной работе были использованы ориентированные пленки из биосовместимых полиэфиров (полилактида и поликапролактона), сформированные методом электроспиннинга. Пленки состояли из полимерных волокон с диаметрами в диапазоне 100 нм-1 мкм, для описания их характеристик использовали сканирующую электронную микроскопию. Ориентацию волокон регулировали, изменяя условия формирования пленок: ориентированные пленки получали на вращающемся барабане или в пространстве между двумя острыми электродами-коллекторами, неориентированные пленки получали на традиционных плоских коллекторах.

На поверхности пленок культивировали клетки линии HaCaT – кератиноциты человека. По данным, полученным методом конфокальной микроскопии, на поверхности ориентированных пленок из поликапролактона клетки вытягиваются вдоль волокон, причем изменение формы сопровождается деформацией ядра. По-видимому, это реализуется с помощью белков семейства LINC – линкеров между ядром и цитоскелетом [3]. Ориентированные волокнистые полиэфирные пленки являются эффективными подложками для исследования контактного ведения.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-04-01108 А

Ссылки

[1] Barthes, J., Ozcelik, H., Hindie, M., Ndreu-Halili, A., Hasan, A., & Vrana, N. E., *BioMed Research International*, **2014**, *2014*, 1–18.
[2] Millet, L. J., & Gillette, M. U., *Trends in Neurosciences*, **2012**, *35(12)*, 752–761.
[3] Ostlund C., Folker E. S., Choi J. C., Gomes E. R., Gundersen G. G., Worman H. J., *Journal of Cell Science*, **2009**, 122 (22), 4099–4108.

КОРОТКОЦЕПНЫЕ ХИТОЗАНЫ С ПОВЫШЕННОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Благодатских И.В.[1], Тихонов В.Е.[1], Куликов С.Н.[2], Вышиванная О.В.[1], Безродных Е.А.[1]

[1] Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова 28

[2] Казанский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии, Казань, 420015, ул. Большая Красная 67

E-mail: blago@ineos.ac.ru

Хитозан и его производные является нетоксичным для теплокровных и растений биологически активным полимером. В частности, он проявляет антимикробную активность в кислой среде, а также синергическое действие в сочетании с антибиотиками. Благодаря этому хитозан имеет большой потенциал для медико-биологических применений. Одним из факторов, ограничивающих его применение является потеря растворимости в нейтральных и слабощелочных физиологических средах. Переход к короткоцепным хитозанам (олигохитозанам) несколько повышает растворимость, но не решает эту проблему. Перспективным путем повышения биологической активности хитозана в нейтральных и щелочных средах может быть увеличение растворимости полимера в данных условиях.

Методом гомогенного реацетилирования короткоцепных хитозанов получены образцы разной ММ и разной степени ацетилирования (DA) со статистическим распределением звеньев, демонстрирующие повышенную растворимость в щелочных средах. Так, олигохитозаны с $M_w \leq 12$ kDa и DA $\geq 16\%$ образуют однофазные разбавленные растворы во всей области pH (до 12.5), при DA $\geq 30\%$ - однофазные растворы во всей области pH образуют реацетилированные хитозаны с $M_w \leq 25$ kDa. Изучение антибактериальной активности по отношению к *S. aureus* и *E. Coli* в широком диапазоне pH позволило выявить оптимальную область ММ и состава олигохитозанов, обеспечивающую значительное повышение антибактериальной активности по сравнению с хитозанами низкой DA в слабощелочной физиологической среде.

О ПРИРОДЕ АНОМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Богомолова Т.Б.[1], Хоменко А.Ю.[2]

[1] *Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я Карпова, 105064, Москва, Воронцово поле, 10*
[2] *Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9*
E-mail: tbbogomol@mail.ru

Хитозан – природный полисахарид – является перспективным материалом для многих применений, в частности, биомедицинских благодаря биосовместимости и собственной биологической активности. В представленной работе проведено исследование электропроводящих свойств растворов хитозана в уксусной и молочной кислотах и предложен механизм, объясняющий аномально высокую электропроводность этих растворов.

Электропроводность (ЭП) растворов хитозана в сильных кислотах, ниже ЭП соответствующей кислоты и понижается при увеличении концентрации хитозана, что связано с уменьшением ионной проводимости при связывании протона с молекулами хитозана и образованием ионов Chit-NH_3^+.

Противоположным образом изменяется ЭП растворов хитозана в слабых кислотах. ЭП растворов хитозана в уксусной кислоте выше ЭП соответствующих растворов кислоты, возрастает с ростом концентрации хитозана и с уменьшением концентрации кислоты. Полученные зависимости не могут быть описаны в рамках механизма ионной проводимости, но могут быть объяснены механизмом протонной проводимости (Grotthus-механизм), который предполагает эстафетную миграцию зарядов по цепям внутри- и межмолекулярных водородных связей, образующих протяженные сети. В частности, все биохимические процессы, в которых энергия конвертируется из одной формы в другую, включают реакции протонирования и депротонирования, происходящие посредством протонной проводимости. В растворах хитозана в уксусной и других слабых кислотах молекулы хитозана играют роль проводника, вдоль водородных связей которого, образуемых молекулами воды и полисахаридными полярными группами с участием недиссоциированных карбоксильных групп кислоты осуществляется передача заряда. Низкие значения энергии активации, определённые из температурной зависимости ЭП, подтверждают этот механизм. Реализация механизма протонной проводимости говорит о высоко упорядоченной структуре растворов.

В более сильной по сравнению с уксусной молочной кислоте зависимость ЭП растворов хитозана от его концентрации носит экстремальный характер, а именно, при увеличении концентрации хитозана ЭП растворов сначала понижается, после достижения определённой величины начинает возрастать. Это говорит об одновременном существовании ионного и протонного механизмов, каждый из которых вносит свой вклад в суммарную проводимость. Преобладание того или иного механизма зависит от соотношения концентраций хитозана и кислоты в растворе.

УСКОРЕНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ В МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ СВЧ ДИАПАЗОНА

Борисов С. В., Ваниев М. А., Кочнов А. Б., Шишкин Р. В., Новаков И. А.

Волгоградский государственный технический университет
Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28
borisov.volgograd@yandex.ru

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности интенсификации растворения поливинилбутираля в среде метакриловых мономеров путем воздействия СВЧ-излучения.

Объектами исследования являлись фазовооднородные полимер-мономерные композиции, включающие ди-(3-хлор-1-метакрилоксипро-покси-2)метилфосфонат (ФОМ-II), 2-гидроксипропилметакрилат (ГПМА) и поливинилбутираль (ПВБ). Их термо- и УФ-инициированная полимери-зация позволяет получить оптически прозрачные полимерные материалы с пониженной горючестью и высокой адгезией к стеклянной поверхности [1, 2].

В результате проведенных исследований впервые исследовано влияние микроволнового излучения определенной мощности и фиксированной частоты на процесс растворения поливинилбутираля в метакриловых мономерах. Установлено, что в результате такого воздействия промежуток времени, который необходим для получения однородного технологичного раствора сокращается с 36 часов до 30 секунд. Предположено, что достигаемый эффект обусловлен влиянием электромагнитного поля сверхвысокой частоты на процесс сольватации макромолекул поливинилбутираля молекулами метакрилатных мономеров в условиях повышенной температуры, за счет чего ускоряется переход от ограниченного набухания к неограниченному с образованием однородных растворов. При этом в исследованных условиях процесс не сопровождается преждевременной полимеризацией или иными химическими и физико-химическими превращениями.

1. Пат. 2551660 РФ, МПК C08F2/48, C08F220/26, C08L29/14, C08L33/14, C08L43/02. Фотополимеризующаяся композиция / А.Б. Кочнов, С.В. Борисов, М.А. Ваниев, Г.Д. Бахтина, Н.В. Сидоренко, И.А. Новаков; ВолгГТУ. - 2015.

2. Светопрозрачные полимерные материалы с повышенной адгезией к силикатному стеклу и огнестойкостью / И.А. Новаков, С.В. Борисов, А.Б. Кочнов, М.А. Ваниев // Клеи. Герметики. Технологии. - 2016. - № 7. - С. 11-14.

МОДИФИКАЦИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО АНТИБИОТИКА ДАУНОМИЦИНА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА

Боровикова Л.Н.[1], Киппер А.И.[1], Яковлев И.В.[2], Писарев О.А.[1,2]

[1]*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой просп. В.О. д.31*
[2]*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, 194256, Политехническая ул.д.29*
E-mail: diadora3@mail.ru

В работе исследованы спектральные и размерные свойства гибридных коньюгатов противоопухолевого антрациклинового антибиотика дауномицина (ДМ) с наночастицами Se, которые обладают собственной противоопухолевой активностью. Агрегативная стабильность, размеры и структурная организация являются определяющими факторами при использовании наночастиц в противоопухолевой терапии.

Были исследованы два возможных способа (I и II) синтеза коньюгатов Se с ДМ и ПВП согласно реакции: $H_2SeO_3 + 2C_6H_8O_6 \rightarrow Se + 3H_2O + 2C_6H_6O_6$

Способ I заключался в предварительной стабилизации наночастиц Se ПВП с последующим введением ДМ. В дальнейшем этот коньюгат обозначается (Se-ПВП)-ДМ.Способ II реализовывался путем предварительного образования комплекса между ДМ и ПВП с последующим восстановлением Se по реакции (1) - (ДМ-ПВП) - Se.

Для области значений C_{Se} от 0,01 до 0,075 мг/мл данные динамического и статического светорассеяния характеризуют наноконьюгаты ПВП-Se и (ПВП-Se)-ДМ, как сплошные сферические образования с однородной структурой. Это может быть связано с плотной укладкой достаточно «длинных» молекул ПВП на поверхности наночастицы Se и введение небольшой (по сравнению с ПВП) молекулы ДМ после формирования такого комплекса не вносит значительных изменений в размерные характеристики. Совокупность экспериментальных данных по оптическому поглощению и светорассеянию позволяет полагать, что молекулы ДМ образуют комплексы с молекулами ПВП, находящимися на поверхности наночастиц Se. При этом ПВП взаимодействует с Se за счет гидрофобных взаимодействий, а ДМ «встраивается» (также по гидрофобному механизму) по агликону даунорубицинона.

Напротив, когда стабилизатором наночастиц Se являлся комплекс ПВП-ДМ, сначала образуется комплекс ПВП – ДМ (в котором ДМ связан по всем возможный центрам связывания с ПВП), а наночастицы Se, занимают свободные гидрофобные участки комплекса.

Таким образом, хотя ДМ не является стабилизатором наночастиц Se, агрегативно стабильные гибридные коньюгаты антибиотика с наночастицами удается получить при использовании в качестве «связующего» ПВП. Изменение условий синтеза и концентрации наночастиц Se позволяет влиять на характер межмолекулярных взаимодействий в коньюгатах и осуществлять связывание антибиотика по его определенным функциональным группам.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ И БИОСОВМЕСТИМОСТИ ИЗДЕЛИЙ

Бояндин А.Н.[1], Бессонова В.А.[2], Двойнина Л.М.[2], Сапего Д.В.[2]

[1] Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, Академгородок, 50/50
[2] Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, пр. Свободный, 79
E-mail: araneus@mail.ru

Среди преимуществ полигидроксиалканоатов (ПГА), полиэфиров микробного синтеза, – высокая биосовместимость, биоразрушаемость, термопластичные свойства, возможность управления физико-химическими свойствами и скоростями биорезорбции за счет получения сополимеров различного состава. В то же время для ПГА характерны сравнительно высокая гидрофобность поверхности, жесткость и хрупкость наиболее доступных представителей этого класса полимеров, ограничивающие их применение.

Для улучшения физико-химических и биологических свойств ПГА возможны такие подходы, как получение их смесей с другими биополимерами, изменение микроструктуры поверхности введением порообразователей, обработка химическими реагентами, а также химическая модификация полимерных цепей.

Смешение поли-3-гидроксибутирата (П3ГБ) и его сополимера с 3-гидроксивалератом позволило получить материал с более высокой эластичностью, чем у любого из индивидуальных компонентов (наибольшие значения удлинения на разрыв были получены для пленок, содержащих 5-25% ПГА), при сохранении сопоставимых или более высоких значениях механической прочности и биосовместимости, оцениваемой в тестах с использованием фибробластов мыши линии NIH 3T3. Дополнительное введение и последующее выщелачивание порообразователя (камфора) обеспечило получение полимерных пленок с различной пористостью.

Обработка пленок из П3ГБ химическими реагентами (окислителями (H_2O_2), восстановителями ($NaBH_4$, $LiAlH_4$), гидролитическими агентами (HNO_3, H_2SO_4, NaOH), аминами), а также последовательная обработка NaOH, бромирующими агентами (4-бромбутирилхлорид, бромная вода) и аминами позволила получить образцы с высокими значениями гидрофильности (полярной составляющей свободной поверхностной энергии) и показателями биосовместимости.

Исследование закономерностей расщепления высокомолекулярного П3ГБ, в зависимости от температуры и окружения (растворители, реагенты) позволило получить олигомеры, отличающиеся молекулярной массой (от тысяч до десятков тысяч Да) и терминальными функциональными группами. Смешение аминированных олигомеров с высокомолекулярным интактным П3ГБ для получения биополимерных материалов, функционализированных «в объеме», обеспечило их повышенную биосовместимость при сохранении приемлемых физико-механических свойств.

Полученные результаты свидетельствуют о применимости предложенных методов для улучшения поверхностных характеристик и биосовместимости полимерных носителей для тканевой инженерии.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛФОРМАМИДА КАК ЭКСТРАГЕНТЫ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Быковский Д.В[1], Пахомова О.А.[2], Мокшина Н.Я.[3],
Шаталов Г.В.[1], Лавлинская М.С. [1]

[1]Воронежский государственный университет
394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1
[2] Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина
399740, г.Елец Липецкой обл., ул. Коммунаров, д.28
[3]ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»
394063, г.Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54а
e-mail: nasredinne@mail.ru

Сорбиновая кислота (Е-200) и ее соли (Е-201 и Е-202) являются разрешенными пищевыми консервантами. В больших концентрациях они оказывают на организм человека негативное воздействие. Поэтому необходимо постоянно контролировать их содержание в продуктах питания.

Цель исследования – изучение возможности применения поли-N-винилформамида (ПВФ) и сополимеров N-винилформамида с N-винилимидазолом (ВФ-ВИ) в качестве экстрагентов сорбиновой кислоты и оптимизация условий ее электрофоретического определения для контроля содержания в объектах со сложной матрицей.

Сорбиновую кислоту экстрагировали из насыщенного водно-солевого раствора (высаливатель – хлорид аммония) растворами ПВФ и сополимерами ВФ-ВИ при соотношении мономеров соответственно в интервале 1:9 – 9:1.

В ходе работы рассчитаны коэффициенты распределения и степени извлечения сорбиновой кислоты в интервале концентраций аналита 0.01 – 0.07 г/см^3. Изучена экстрагирующая способность водорастворимых полимеров при их концентрации 0.1 – 0.2 г/см^3 и различном соотношении водной и органической фаз. Установлено, что наиболее эффективным экстрагентом в отношении сорбиновой кислоты является сополимер ВФ-ВИ (9:1) при концентрации полимера 0.18 г/мл. В такой системе степень извлечения сорбиновой кислоты при соотношении объемов водной и органической фаз 10:5 превышает 90%. Также изучено комплексообразование в системах на основе полимеров, предложены возможные механизмы образования ассоциатов между функциональными группами полимеров и аналитом.

Определение сорбиновой кислоты проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель-105М» с положительной полярностью высокого напряжения (внутренний диаметр капилляра 50 мкм, общая длина 75 см). Отметим, что при рекомендуемых 40°С наблюдается появление пика, мешающего определению сорбиновой кислоты, поэтому температуру повышали до 50°С, не меняя давление и длину волны детектирования. Для получения достоверных результатов одновременно с получением электрофореграммы регистрировали спектр поглощения сорбиновой кислоты в анализируемой пробе.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗОРБИРОВАННЫХ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Бычковский П.М.[1], Адамчик Д.А.[1] , Дрепаков Е.Г. [1] , Голуб Н.В. [2], Юркштович Т.Л.[2]

[1] *Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «Унитехпром БГУ», г. Минск, ул. Курчатова,1*
E-mail: bychkovsky@tut.by
[2] *Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,г. Минск, ул. Ленинградская,14,*
E-mail: natali.golub@tut.by

Целью данного исследования является получение раневых покрытий на основе гидрогелей окисленной целлюлозы для терапии онкологических заболеваний, обеспечивающих повышение эффективности лечения и понижение его токсичности.

Проведено сравнительное изучение реакционной способности целлюлозы, отличающейся надмолекулярной структурой (бактериальная, вискозная и хлопковая целлюлоза), в реакции окисления растворами оксида азота (IV) в хлороформе и циклогексане. Методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, титриметрии, рентгенографии, электронной микроскопии изучено влияние концентрации окислителя (10-40%), температуры (5-20ºС) и продолжительности реакции (1-72 час) на состав модифицированной целлюлозы, степень набухания, морфологические особенности полимерной сетки салфеток, скорость деградации в условиях *in vitro.* Представлена количественная оценка кинетического процесса окисления полисахарида с помощью уравнения полихронной кинетики. Рассчитаны кинетические параметры уравнения, значения энергии активации реакции окисления.

Определены оптимальные условия получения резорбируемых гелеобразующих салфеток с содержанием карбоксильных групп в интервале 0,2 – 4,0 ммоль/г, обладающих пористой структурой, высокой степенью набухания, способностью к гидролитическому расщеплению в фосфатном буферном растворе при 37ºС.

Исследована сорбционная способность синтезированных раневых покрытий с разным содержанием карбоксильных групп по отношению к цисплатину в зависимости от концентрации цитостатика в водных растворах и времени сорбционного процесса.Установлено, что количество сорбированного цитостатика увеличивается с ростом содержания в образцах карбоксильных групп, что свидетельствует об их участии в процессе иммобилизации цисплатина.

Проведена оценка противоопухолевого эффекта пролонгированных форм цисплатины на монослойной культуре опухолевых клеток Hela (эпителиоидная карциома шейки матки человека, клон М) путем сравнения количества выживших клеток с их исходным числом. Показано, что введение цисплатины в состав гелеобразующих салфеток сохраняет активность цитостатика, оказывая выраженный противоопухолевый эффект.

МУКОАДГЕЗИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ – РЕГУЛЯТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВ В ОРГАНИЗМЕ

Ванчугова Л.В., Валуев И.Л., Обыденнова И.В., Валуев Л.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, 119991, ГСП-1Москва, ленинский проспект, дом 29
vanchugova@ips.ac.ru

Одной из наиболее важных областей применения полимеров в медицине является их использование для адресной доставки лекарства в определенное место живого организма. В настоящей работе исследована возможность использования мукоадгезивных полимеров для доставки инсулина в печень.

Обычно (в норме) инсулин из поджелудочной железы попадает в печень, которая в дальнейшем контролирует количество этого гормона, достигающего другие органы и ткани. При существующем методе лечения сахарного диабета путем инъекции инсулина такой контроль отсутствует, что является причиной осложнений при сахарном диабете. В связи с этим наиболее оптимальным с физиологической точки зрения является разработка методов подключения печени к распределению инсулина. Поскольку основной функцией инсулина является регулирование трансформаций продуктов пищеварения, то эти компоненты попадают в печень одновременно. Следовательно, одним из подходов к решению проблемы транспортировки инсулина в печень может быть пероральное введение препарата.

Мукоадгезивные контейнеры для доставки инсулина синтезировали сополимеризацией акриламида со сшивающим агентом и ненасыщенным производным гликопротеина, углеводный участок которого взаимодействовал с содержащимися в стенках тонкого кишечника лектинами. В экспериментах in vivo, показано, что гипогликемическое действие перорально введенного инсулина начинало проявляться примерно на 30 минут позже, чем инсулина, введенного инъекционно. При этом, (и это принципиально важный результат) соотношение концентраций инсулина в крови и в экстрактах ткани печени животных также определялось способом введения препарата. Так, если после инъекционного введения концентрация инсулина в крови была в 4-5 раз выше, чем в печени, то после перорального введения инсулин первоначально накапливался в тканях печени и только затем поступал в кровь: через 30 минут после введения концентрация инсулина в экстрактах ткани печени почти в три раза превосходила его концентрацию в крови.

Таким образом, в отличие от подкожных инъекций, при пероральном введении препарата, инсулин первоначально накапливается в печени, то есть реально повторяется физиологический путь секреции природного инсулина. Полученные результаты позволяют предположить, что подобный подход может быть перспективной альтернативой инъекциям инсулина при лечении сахарного диабета.

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРАХМАЛОВ, ЭКСТРАГИРОВАННЫХ ИЗ КЛУБНЕЙ ТРАНСГЕННЫХ РАСТЕНИЙ КАРТОФЕЛЯ С ИЗМЕНЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ КЛУБНЕОБРАЗОВАНИЯ

Вассерман Л.А.[1], Колачевская О.О.[2], Колотовкина Я.Б. [2], Шаталова О.В.[1], Кривандин А.В.[1], Романов Г.А.[2]

[1]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail:lwasserma@mail.ru
[2]Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Москва, ул. Ботаническая, 35

Картофель является одной из важнейших пищевых и кормовых культур, но молекулярные механизмы, лежащие в основе гормональной регуляции роста, развития и клубнеобразования этого растения, еще далеки от полного понимания. Хорошо известно, что фотопериод и фитогормоны играют важнейшую роль в процессах роста и развития растений и определяют их устойчивость к неблагоприятным факторам внешней среды. Поэтому системы гормональной регуляции и чувствительности к фотопериоду имеют большое значение для продуктивности растений, в том числе сельскохозяйственных. Возможность управления данными сигнальными системами открывает перспективы создания более продуктивных и устойчивых сортов, однако для этого необходимо знание основ их функционирования на молекулярном и клеточном уровнях, и в частности, необходимо понимание особенностей их воздействия на свойства крахмалов, экстрагированных из соответствующих трансгенных растений. В связи с этим в данной работе изучались структурные и термодинамические свойства крахмалов, экстрагированных из клубней трансгенных растений картофеля, экспрессирующих агробактериальный ген tms1 биосинтеза ауксина или ген PHYB фитохрома B из *Arabidopsis thaliana* (AtPHYB).

Известно, что крахмал клубней картофеля относится к B-типу полиморфной структуры, однако экспрессия трансгенов могла повлиять на тип полиморфной структуры исследуемых крахмалов. Обнаружено, что экспрессия данных трансгенов не изменяет полиморфную структуру картофельных крахмалов. Значения температуры плавления кристаллических ламеллей трансгенных крахмалов, экстрагированных из трансгенных растений, больше, чем для крахмала из контрольных растений. Значения же энтальпии плавления крахмалов из трансгенных растений, отличаются от соответствующего значения для контрольного крахмала в противоположных направлениях. Так, в случае действия гена синтеза ауксина значение энтальпии плавления больше, чем соответствующее значение для контрольного крахмала, а для гена *PHYB* – меньше. Вероятно, трансгеныа *tms1* биосинтеза ауксина из *Agrobacterium tumefaciens* и ген *PHYB* фитохрома B из *Arabidopsis thaliana* по-разному влияют на молекулярную структуру крахмала. Обсуждаются термодинамические и структурные особенности картофельных крахмалов трансгенных растений.

Исследование поддержано грантом РНФ № 14-14-01095

СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ МЕДИЦИНЫ

Вильданова Р.Р., Сигаева Н.Н., Куковинец О.С., Колесов С.В.

Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа, 450054, пр. Октября, 71
E-mail:gip@anrb.ru

В настоящее время создание биосовместимых, биодеградируемых, нетоксичных систем доставки лекарственных препаратов на основе полимеров (пленки, гели, микро- и наночастицы) представляет большой интерес для химиков и медиков.

В докладе приводятся результаты исследований разработки носителей актуальных лекарственных препаратов для использования в различных областях медицины. Так, для доставки антиопухолевых препаратов митомицина С, 5-фторурацила, ранибизумаба («Луцентис») и бевацизумаба («Авастин») получены ковалентно сшитые гидрогели на основе сукцината хитозана и диальдегида гиалуроновой кислоты, гидрогели сшитые за счет образования полиэлектролитного комплекса на основе хитозана и пектина и лекарственные пленки на основе поливинилового спирта [1, 2].

Показано пролонгированное высвобождение лекарственного препарата из разработанных полимерных матриц. Установлена взаимосвязь между ММ и концентрацией сукцината хитозана и степенью набухания, транспортными и вязкоупругими свойствами получаемых гидрогелей. Это дает возможность изменения свойств гидрогелей за счет варьирования ММ или концентрации сукцината хитозана, и таким образом, получения носителей лекарственных препаратов как в виде упругих материалов (рис.), так и в виде мазей. Показано что, полученные лекарственные системы имеют потенциал для применения в офтальмологии, например, при проведении антиглаукоматозных операций. Некоторые разработанные лекарственные средства прошли успешные испытания в экспериментах на кроликах и клинике в УфНИИГБ.

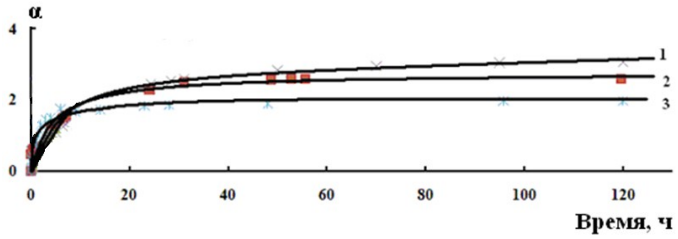


Рисунок. Кинетические кривые сорбции воды лиофилизированными гелями, сформированными на основе растворов диальдегида гиалуроновой кислоты (ДГК) и сукцината хитозана (СХ). [ДГК] = 1%, [СХ] = 4%. $ММ_{СХ}x10^{-3}$: 70 (1), 120 (2), 200 (3).

[1] Вильданова Р.Р., Сигаева Н.Н., Куковинец О.С., Володина В.П., Спирихин Л.В., Зайдуллин И.С., Колесов С.В. *ЖПХ*. **2014**. *Т. 87. Вып. 10*. С. 1500.

[2**]** Вильданова Р.Р., Сигаева Н.Н., Куковинец О.С., Зайдуллин И.С., Фазылова Г.Р., Кузнецов С.И., Колесов С.В. *ХПС.* **2014**. *№ 2.* С. 205.

НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ХИТОЗАНА И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ

Вильданова Р.Р., Гурина М.С., Бадыкова Л.А., Колесов С.В

ФГБУН Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа, 450054, пр. Октября, 71
E-mail: gip@anrb.ru

Установление условий формирования интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) и выявление факторов, влияющих на их характеристики, имеет большое значение в плане создания новых лекарственных форм с контролируемой адресной доставкой фармакофоров к биологическим структурам. Полианион гиалуроновая кислота и поликатион хитозан имеют большой потенциал для применения в медицине, благодаря своей превосходной биосовместимости, биодеградируемости, низкой токсичности, кроме того обладают широким спектром биологической активности. Сочетание данных уникальных полисахаридов дает возможность получать различные лекарственные формы: растворы, пленки, гидрогели, криогели, частицы.

Методами турбидиметрического титрования и лазерного рассеяния была исследована возможность и оптимальные условия получения устойчивых водных дисперсий нано- и микрочастиц на основе следующих полиэлектролитов: гиалуроновая кислота ($M_{s\eta}$ = 800x10^3), хлорид хитозана (M_z = 15x10^3 и 30x10^3), сукцинат хитозана ($M_{s\eta}$ = 200x10^3). Смешение растворов гиалуроновой кислоты и хлорида хитозана (M_z = 30x10^3), приготовленных в фосфатном буфере (pH = 7.4), приводит к формированию водных дисперсий с размером частиц 355-500 нм в зависимости от концентраций и соотношения полисахаридов (рис.). При смешении водных растворов сукцината хитозана и хлорида хитозана (M_z = 30x10^3) формируются устойчивые во времени дисперсии со средним размером частиц - 200 нм. Уменьшение ММ хлорида хитозана до 15x10^3 не приводит к существенным изменениям размеров частиц ИПЭК хитозан – сукцинат хитозана.

Полученные нано- и микрочастицы являются перспективными носителями цитостатиков и простагландинов адресного и пролонгированного действия.

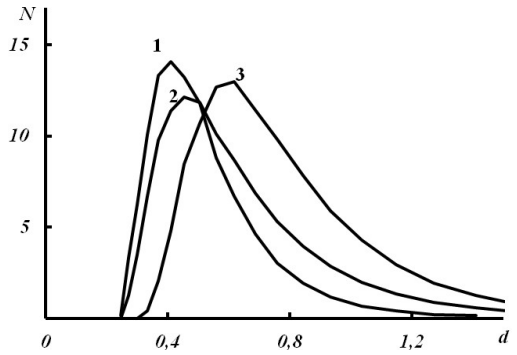


Рис. Дифференциальные кривые распределения частиц ИПЭК по размерам *d* (мкм). N – количество частиц (%). Мольное соотношение z: 1– 0.15; 2 – 0.25; 3 – 0.30. Концентрации полиэлектролитов (масс. %): 0.03(хитозан); 0.045 (гиалуроновая кислота)

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вшивков С.А.[1], Русинова Е.В.[1], Клюжин Е.С.[2], Аввакумова А.С.[1], Капитанов А.А.[1], Мизёв А.С.[1], Тадевосян С.А.[1]

[1]Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, проспект Ленина, 51
[2] Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А.Каргина. 606000 г.Дзержинск Нижегородской области
E-mail:sergey.vshivkov@urfu.ru

Актуальность исследования растворов полиэлектролитов обусловлена их важной ролью в природе и в технологических процессах, а также возможностью моделирования поведения сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот). Кооперативные реакции между синтетическими макромолекулами являются моделями реакций, протекающих в биологических системах. Продукты таких реакций – полиэлектролитные комплексы представляют собой принципиальные модели комплексов комплементарных биополимеров, играющих исключительную роль в живой природе и обладающих способностью образовывать совершенные надмолекулярные структуры. В настоящее время получен большой объем экспериментальных данных для растворов полиэлектролитов различной природы, однако эти исследования проводились в отсутствие магнитного поля. Исследование свойств растворов полиэлектролитов в магнитном поле позволит получить новые данные о фундаментальных закономерностях внутренних структурных преобразований, являющихся основой уникальных свойств и поведения этих систем.

Целью данной работы явилось исследование влияния магнитного поля на фазовые переходы и реологические свойства растворов полиакриловой кислоты и желатина.

Исследованы образцы ПАК (M_η=2.8x10^4) и желатина (M_η=3.2x10^4). Вязкость определяли с помощью реометра Rheotest RN4.1 в магнитном поле с силовыми линиями, параллельными и перпендикулярными оси вращения ротора, и вне поля [1]. Вязкость систем ПАК – вода и желатин – вода уменьшается с ростом γ, что обусловлено разрушением исходной структуры и ориентацией макромолекул по направлению течения. Магнитное поле приводит к увеличению вязкости систем.

Температуры фазового разделения определяли методом точек помутнения. Обнаружено, что наложение магнитного поля приводит к повышению нижней критической температуры растворения системы ПАК – диоксан и к повышению температур плавления гелей системы желатин – вода.

[1] С.А. Вшивков, Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. / Санкт - Петербург: Лань, 2013. 368 с.

СОПОЛИМЕРЫ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Вышиванная О.В.[1], Благодатских И.В.[1], Глаголева А.А.[1], Долженкова Я.С.[2], Краюхина М.А.[1], Самойлова Н.А.[1]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28
[2] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9
E-mail: vyshivannaya@polly.phys.msu.ru

Функциональные материалы на основе наночастиц (НЧ) благородных металлов привлекают большое внимание исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим и биологическим свойствам. НЧ металлов, стабилизированные МК-сополимерами, формируются непосредственно в растворе полимера при восстановлении полимерной соли $NaBH_4$. Преимущества МК-сополимеров – биосовместимость, строгое чередование структурных элементов в цепи и возможность химической модификации сополимеров.

В данной работе детально исследована структура растворов МК-сополимеров с этиленом (ЭМК) и с *N*-винилпирродидоном (ВМК), комплексов полимер-ион металла и гидрозолей серебра и золота, стабилизированных МК-сполимерами. Методами динамического и статического рассеяния света показано, что разбавленные растворы МК-сополимеров, комплексы полимер-ион металла и гидрозоли металла частично агрегированы [1]. Агрегаты в растворах МК-сополимеров являются мицеллами типа ядро-полиэлектролитная корона. Показано, что диапазон pH мицеллизации зависит от гидрофобности сомономера. Компьютерное моделирование конформации МК-сополимеров подтвердило их мицеллярную структуру и частичную агрегацию.

Комплексообразовние ионов металла происходит как внутри индивидуальных макромолекул, так и внутри полимерных агрегатов. В результате частицы гидрозоля металла представляют собой унимерные мицеллы типа ядро-корона со сферической НЧ металла в ядре (диаметр согласно ПЭМ – 1.5–3.0 нм) и полиэлектролитной оболочкой и мицеллярные кластеры. Моделирование комплексов МК-сополимеров с серебром также показало формирование мицелл типа ядро (серебро)–оболочка (полимер).

Нанокомпозиты на основе золей серебра могут использоваться для получения антисептических материалов. Исследуемые НЧ серебра продемонстрировали антифугальную активность в отношении патогена *F. Oxisporum* [1]. Также показана эффективность использования золей золота в качества коллоидных катализаторов аэробного окисления глюкозы [2]. Кроме того, получены и исследованы золи серебра, стабилизированные гликоконъюгатами МК-соплимеров, и показано, что данные НЧ могут быть использованы как чувствительные метки на комплементарный лектин STA.

Ссылки

[1] Samoilova N. A., Blagodatskikh I. V., Kurskaya E. A., Krayukhina M. A., Vyshivannaya O. V., Abramchuk S. S., Askadskii A. A., Yamskov I. A., *Colloid Journal,* **2013**, *75*, 409

[2] Samoilova N. A., Krayukhina M. A., Klimova T. P., Babushkina T. A., Vyshivannaya O. V., Blagodatskikh I. V., Yamskov I. A., *Russian Chemical Bulletin,* **2014**, *63*, 1009

ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИЛИРОВАННЫХ УРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИММОБИЛИЗИРУЮЩИХ ПОВЯЗОК

Гадельшина Инна Наильевна[1], Зенитова Любовь Андреевна[2]

Казанский национальный исследовательский технологический университет.
Г. Казань, ул. К. Маркса, 68. 420015
E-mail: ntc.gadelshina@mail.ru

Среди многообразия производных полиуретановых материалов особое место занимают ортопедические и иммобилизирующие повязки. Однако в своем большинстве в России их закупают по импорту. Работа посвящена разработке отечественных ортопедических и иммобилизирующих повязок на основе силилированных уретановых (СПУ) олигомеров.

Выявлены преимущества полимерного бинта по сравнению с традиционным гипсовым бинтом, что даст возможность создать технологичную композицию для нанесения на тканевую основу. Полимерная композиция должна оставаться неотвержденной в течение длительного времени хранения без доступа влаги, и, в тоже время, при взаимодействии с влагой отверждаться в течение часа, оставляя возможность проведения необходимых операций по моделированию иммобилизующего ортопедического бандажа.

СПУ-олигомер, полученный по одностадийному методу обладает узким молекулярно-массовым распределением. Наличие двух уретановых группировок в одной молекуле и отсутствие мочевинных групп сообщает низкую вязкость олигомера, невысокую прочность, но хорошую гибкость и эластичность композитов вследствие малой концентрации водородных связей. Материалам на основе СПУ-олигомеров, полученных на основе изоцианаталкоксисилана, присуща более высокая скорость отверждения, чем для композиций на основе олигомера с аминоалкоксисиланом.

Получаемый по двухстадийному способу СПУ-олигомер обладает высокой степенью полидисперсности. Молекула СПУ-олигомеров, полученного таким образом, имеет и уретановые и мочевинные группы, вследствие чего может образовывать сильные взаимодействия по водородным связям, что приводит к повышенным значениям вязкости олигомера и прочности продуктов на его основе. Также присутствие мочевинной связи сказывается на улучшении термической стойкости таких композиций из-за более сильного взаимодействия по водородным связям по сравнению с полиуретанами, снижении температуры стеклования.

Являясь гибридными, силилированные полиуретаны минимизируют недостатки составляющих их полимеров, суммируя притом их достоинства. Основными достоинствами СПУ-олигомеров являются нетоксичность, высокая длительность хранения и отверждение по принципу силиконовых герметиков.

Рынок перевязочных иммобилизирующих средств еще насыщен гипсовыми повязками, однако развитие современных технологий позволит войти в высокотехнологичный сектор рынка медицинских изделий. Успешное освоение производства бинта позволит освоить технологию получения «искусственной тканой кожи», трансдермальных медицинских пластырей, зубных оттисков.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПО ОХРЕ

Гараев А.А., Козлов В.К.

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», Казань, 420066, ул. Красносельская, 51
E-mail: swat_007_92@mail.ru

В настоящее время круг катионных флокулянтов, выпускаемых промышленностью, ограничивается синтетическими полимерами на основе аминов акриловой и метакриловой кислот, винилпиридинов, полиэтиленаминов. В связи с этим перспективным направлением поиска путей управления процессами флокуляции в многокомпонентных дисперсных системах (ДС) является проведение исследований по оценке эффективности действия смесевых композиций из катионных полимеров. По сравнению с индивидуальными полимерными компонентами смесевые полимерные композиции позволяют регулировать свойства модельных и реальных ДС, протекающих в них процессов адсорбции макромолекул флокулянтов и агрегирования частиц дисперсной фазы (ДФ) с образованием флокул.

При рассмотрении закономерностей флокуляции модельной ДС являлась суспензия охры со средним размером частиц $R_{ср} = 9{,}25 \cdot 10^{-6}$ м и ξ= -38 мВ. В качестве полимерных объектов использовали 3 образца сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с молекулярной массой $M > 0{,}55 \cdot 10^6$ и концентрацией ионогенных звеньев β = 4 мол.%, 20 мол.%, 68 мол.%. Четвертичный полиамин с $M = 0{,}55 \cdot 10^6$ и β = 49 мол.% и полидиаллилдиметиламмоний хлорид (полиДАДМАХ) с $M = 10{,}6 \cdot 10^6$ и β = 50 мол.%. В ранее проведенных работах установлено, что флокулирующая активность катионных полимеров зависит не только от молекулярной массы полимерного флокулянта, но и от полидисперсности полимеров по молекулярной массе. В режимах свободного и стесненного оседания установлены оптимальные составы смесей флокулянтов: (полиДАДМАХ и полиамин) относительно других комбинаций катионных полимеров, способствующие интенсификации направленного регулирования устойчивости дисперсных систем. Рост флокулирующего эффекта для смеси (полиДАДМАХ и полиамин) с увеличением их концентрации относительно индивидуальных полимеров свидетельствует о синергизме действия смеси флокулянтов. Отмечена корреляция между средними размерами образующихся агрегатов-флокул и параметром Шульца, характеризующем полидисперсность по М анализируемых полимерных систем. Сложные закономерности проявляются и на второй стадии процесса флокуляции – стадии последовательного формирования структуры флокул до достижения максимальной плотности осадка. Обобщая эти результаты можно отметить, что изменение в нужном направлении полидисперсности по М у катионных флокулянтов может способствовать интенсификации процессов флокуляции не только для модельных, но и для реальных ДС.

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ЭРИТРОМИЦИНА МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Гаркушина И.С.[1], Полякова И.В.[1], Писарев О.А.[1,2]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., д. 31
[2]Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, кафедра медицинской физики, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29
E-mail: irin-g16@yandex.ru

Эритромицин – антибиотик-макролид, обладающий широким спектром антибактериального действия в сочетании с низкой токсичностью. Известный экстракционный метод получения антибиотика использует большое число токсичных органических растворителей (бутилацетат), что экологически небезопасно и экономически невыгодно. Разработка сорбционного метода выделения и очистки антибиотика позволит существенно увеличить выход субстанции и экологическую безопасность производства. Улучшение равновесных и кинетических сорбционных свойств сорбентов может быть достигнуто в результате использования метода молекулярного импринтинга, при котором в полимеризационную смесь вводятся молекулы целевого вещества в качестве темплата. При этом в матрице сорбентов образуются специфичные центры связывания (импринт-сайты), обладающие аффинноподобным сродством к молекулам целевого вещества.

Исследована динамика сорбции эритромицина молекулярно импринтированными полимерными сорбентами двух типов (МИПы-1 и МИПы-2, соответственно) на основе гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) и их неимпринтированными аналогами – контрольными полимерами (КП-1 и КП-2). Первый тип – дисперсные сополимеры ГЭМА – ДМЭГ (75 мол. % : 25 мол. %), синтезированные при введении темплатов метакрилата эритромицина. Второй тип – монолитные сополимеры ГЭМА – ДМЭГ (20 мол. % : 80 мол. %), синтезированные при введении темплатов основания эритромицина.

Показано, что на дисперсных сорбентах сорбция антибиотика реализовывалась в результате ион-ионных и гидрофобных взаимодействий. Молекулярное импринтирование приводило к увеличению пористости матрицы и доступности сорбционных центров, и, соответственно, к улучшению внутридиффузионного массопереноса сорбтива. В результате процент извлечения эритромицина с МИПов-1 составлял ~95%, а с неимпринтированного аналога (КП-1) ~30%.

Сорбция эритромицина на монолитных матрицах определялась смешанным (конвекционным и внутридиффузионным) гетерогенным массопереносом в макропористом и микроглобулярном пространствах. Одновременно, наблюдалась практически полная десорбция эритромицина (90%–100%) с монолитных матриц.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 16-03-00862).

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА АССОЦИАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХИТОЗАНОВ

Гасилова Е.Р., Петрова В.П., Окатова О.В., Стрелина И.А., Скорик Ю.А.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
С.-Петербург, 199004, Большой пр. 31,
E-mail:Katja.Gasilova@gmail.com

Согласно Хофмейстеру [1], анионы солей натрия располагаются в ряду SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3 в зависимости от эффективности высаливания ими белков. При высаливании природных ассоциирующих полиэлектролитов хитозанов (Рис. 1) ионы также располагаются в соответствии с рядом Хофмейстера [2].

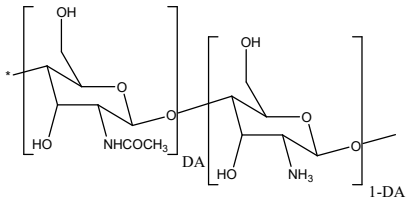


Рисунок 1. Строение хитозанов (DA- степень ацетилирования).

Поскольку хитозаны используются в системах доставки лекарств, исследование влияния соли на ранней стадии формирования их агрегатов в разбавленных растворах актуально. Особенно перспективно применение комбинированного анализа результатов динамического и статического рассеяния света [3]. Этим методом исследованы агрегаты хитозанов [4] и гидрофобно-замещенных хитозанов [5] в водно-солевых растворах с NaCl и CH_3COONa. Корректность выделения вклада индивидуальных макромолекул в интенсивность светорассеяния подтверждена нами сравнением результатов ДРС+СРС с данными капиллярной вискозиметрии, скоростной седиментации и диффузометрии Цветкова [4]. Показано, что в хитозанах, растворенных в NaCl, выше критическая концентрация агрегатообразования и меньше фрактальная размерность агрегатов, т.е. по отношению к Cl^- и CH_3COO^- соблюдается ряд Хофмейстера [4]. Конформация макромолекул хитозанов диктуется как степенью ацетилирования DA, так и природой анионов соли [4]. Впервые установлено существование сколлапсированного состояния макромолекул ассоциирующих полиэлектролитов, предсказанное Добрыниным [6].

Ссылки

[1] Hofmeister F. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, *24*, 247.
[2] LeHoux J. G., Dupuis G. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68*, 295.
[3] Kanao M., Matsuda Y., Sato T. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2093.
[4] Skorik Y.A., Petrova V.A., Okatova O.V., Strelina I.A., Gasilova E.R. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 1636.
[5] Korchagina E.V., Philippova O.E. *Macromolecules* **2015**, *48*, 8622.
[6] Dobrynin A.V. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3881.

СТАТИЧЕСКОЕ И ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ КАППА-КАРРАГИНАНА

Гасилова Е.Р., [1] Жук Н.А.,[1] Александрова Г.П.[2]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург, 1999004, Большой пр., д. 31
[2.]Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СОРАН, Иркутск, 664033, ул. Фаворского, д. 1
E-mail:Katja.Gasilova@gmail.com

Среди представителей семейства каррагинанов (полисахаридов, выделяемых из морской водоросли алгае) только κ- и ι-каррагинаны (Рис. 1) отличаются способностью к гелеобразованию, что и обуславливает их практическое применение [1]. Сверхчувствительность светорассеяния к присутствию агрегатов осложняет молекулярное охарактеризование агрегирующих растворов κ-каррагинана методом статического рассеяния света (СРС) [2]. Однако метод динамического рассеяния света (ДРС) позволяет выделить вклады индивидуальных макромолекул и агрегатов в общую интенсивность рассеяния и, таким образом, провести СРС анализ каждого из компонентов в отдельности [3].

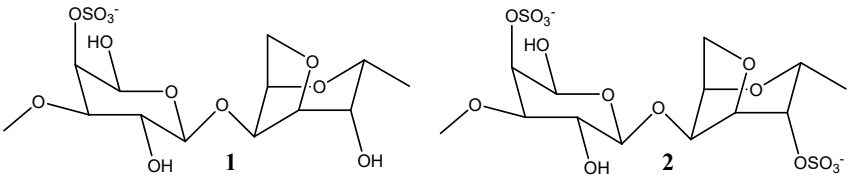


Рисунок 1. Структура мономерных звеньев κ- и ι –каррагинана (1 и 2).

В настоящей работе ДРС+СРС анализ применен к разбавленным растворам κ-каррагинана, содержащего по данным ЯМР 3% звеньев ι-каррагинана. Исследованы водно-солевые растворы каррагинана в 0.1 M NaCl при 25 °C. Определены радиусы инерции (R_g) и гидродинамические радиусы (R_h) индивидуальных макромолекул и агрегатов каррагинана, а также оценено их структурно-чувствительное отношение R_g/R_h. Показано, что индивидуальные макромолекулы ($R_g/R_h \approx 2$), находятся в конформации клубка; агрегаты ($R_g/R_h = 0.4$) представляют собой структуры с неоднородным распределением плотности - более плотное ядро окружено менее плотной оболочкой. Сопоставление молекулярной массы индивидуальных макромолекул с молекулярной массой, определенной по характеристичесой вязкости с помощью уравнения Марка-Куна, показывает, что весовая доля индивидуальных макромолекул близка к единице.

Ссылки

[1] Liu J., Zhan X., Wan J., Wang Y., Wang Ch. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *121*, 27.
[2] Berth G., Vukovic J, Lechner M. D. *J. Appl. Pol. Sci*. **2008**, *110*, 3508.
[3] Kanao M., Matsuda Y., Sato T. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2093.

КОМПЛЕКСЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С АНИОННЫМИ ПАВ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ: РОЛЬ СРЕДЫ

Шилова С.В., Голованова К.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: s_shilova74@mail.ru

Новым направлением в создании материалов является получение самоорганизующихся структурированных на микро- и наноуровнях полимерных систем с уникальными свойствами. Полимер-коллоидные комплексы (ПКК), образованные синтетическими и природными полиэлектролитами с противоположно заряженными ионами мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются примером таких систем. Особенно актуальными являются исследования взаимодействий полиэлектролитов с ПАВ в водно-органических растворителях, что обусловлено необходимостью решения практических задач, связанных с расширением применения ПКК в катализе, медицине, косметической промышленности, нефтедобыче и т.д.

Цель работы заключалась в выявлении роли состава и природы растворителя в процессе формирования комплексов синтетических и природных катионных полиэлектролитов с анионными ПАВ в смешанных водно-спиртовых средах. Полимерными объектами исследования являлись катионные полиэлектролиты: синтетические (поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромид, поли-N,N-диметил,N-бензиламмонийэтилметакрилат хлорид) и природный (хитозан). В качестве анионных ПАВ использовались алкилсульфаты натрия с различной длиной углеводородного радикала.

Продемонстрирована определяющая роль растворителя в явлении самоорганизации катионных полиэлектролитов и противоположно заряженных ПАВ и показано, что состав и природа среды являются эффективным средством управления процессом формирования полимер-коллоидных комплексов. Влияние растворителя на количественные характеристики связывания алкилсульфатов натрия, устойчивость, конформационное, фазовое состояние комплексов носит сложный характер и определяется составом и природой смешанного растворителя. Ионообменные процессы в системе полиэлектролит–ПАВ и связанные с ними конформационные изменения макромолекул полиэлектролита и фазовые превращения сохраняются в области существования структуры воды (до 30 об. % метанола, 20 об. % этанола, этиленгликоля и 10 об. % пропанола). В области средних и высоких концентраций спиртов комплексообразующая способность полиэлектролитов по отношению к алкилсульфат-ионам ослабляется. Преобладающим становится дестабилизирующее влияние спирта вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды и увеличения сродства водно-спиртовых растворителей к неполярным фрагментам полимерной цепи и ПАВ.

Установленные в работе закономерности могут быть положены в основу создания полимерных систем с заданными коллоидно-химическими свойствами путем варьирования состава и природы растворителя.

МНОГОЛУЧЕВЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРА 2, 2-БИС(МЕТИЛОЛ)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ЛАКТИДА И ЭТИЛЕНОКСИДА

Гомзяк В. И.[1, 2], Пучков А. А.[2], Разуваева Е. В.[1], Кулебякина А. И.[1] Чвалун С. Н.[1, 2]

[1] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, 123098
[2] Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, пр-т Вернадского, д. 86, 119571
E-mail:vgomzyak@gmail.com

Создание мультимолекулярных полимерных микро- и наноструктур с управляемой архитектурой для программируемой доставки биологически активных веществ (БАВ) является одной из важнейших задач современной химии. Известно, что наиболее часто применяемые на данный момент линейные амфифильные блок-сополимеры, за счет наличия в их структуре блоков с различной полярностью, способны образовывать в водных растворах устойчивые наночастицы с гидрофобным ядром и гидрофильной оболочкой [1].

В последние годы внимание многих исследователей привлекает синтез и исследование свойств макромолекул сложной архитектуры: полимерных щеток, звездообразных, гребнеобразных, дендримеров и др. При этом особый интерес представляют гибридные линейно-дендритные блок-сополимеры, макромолекулы которых состоят из линейного и сверхразветвленного фрагментов. В отличие от линейных сополимеров, гибридные линейно-дендритные блок-сополимеры способны в воде образовывать устойчивые мономолекулярные мицеллы, которые характеризуются достаточной емкостью по лекарственному содержимому и способностью к запрограммированному его высвобождению [2-3].

В настоящей работе синтезированы тройные блок-сополимеры на основе сверхразветвленного полиэфира 2, 2-бис(метилол)пропионовой кислоты, лактида и этиленоксида с различным соотношением между сверхразветвленными и линейными блоками. Строение и состав сополимеров были подтверждены методами ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, ЯМР-спектроскопии. Определены критические концентрации агрегации сополимеров, размеры и ξ-потенциалы полученных методом диализа наночастиц. Установлено, что синтезированные многолучевые блок-сополимеры способны образовывать как мономолекулярные мицеллы, так и супрамолекулярные ансамбли наночастиц, обладающие высокой агрегативной устойчивостью.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-1037.2017.3

Ссылки
[1] Vlerken L. E., Amiji M. M., *Expert Opinion on Drug Delivery,* **2006**, *3*, 205
[2] Mohammad Reza Nabid, Yasamin Bide, *Applied Catalysis A: General,* **2014**, *469*, 183
[3] Maike C. Lukowiak, Bala N.S. Thota, Rainer Haag., *Biotechnology Advances,* **2015**, *33*, 1327

МУКОАДГЕЗИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ ИНТРАНАЗАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Горшкова М.Ю.,Ванчугова Л.В, Волкова И.Ф., Валуев И.Л.

ФГБУН ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, дом 29
mgor@ips.ac.ru

Интраназальное применение лекарственных средств - широко применяемый способ введения ряда препаратов, обеспечивающий возможность проникновения лекарств непосредственно в мозг по ходу тройничного и обонятельного нервов. Возможность прямого поступления лекарств в мозг, непосредственно в зону поражения, минуя гематоэнцефалический барьер открывает новые перспективы для эффективного лечения заболеваний ЦНС и опухолей мозга, что особенно важно при заболеваниях сосудистого генезиса, поскольку несмотря на наличие тромба возможна неинвазивная доставка препаратов к клеткам головного мозга, не позднее 2-10 минут после введения. Однако, при интраназальном применении лекарств в виде растворов, спреев или мазей только меньшая их часть попадает непосредственно в мозг и далее распространяется по структурам головного мозга при помощи механизмов, не связанных с кровотоком. Решение задачи повышения биодоступности лекарств видится в использовании мукоадгезивных полимерных носителей, способных сорбироваться на слизистой оболочки носоглотки непосредственно в месте их введения, что позволит повысить уровень доставки лекарственных средств в головной мозг. Целью настоящей работы явлось получение слабосшитых полимерных гелей, пригодных для интраназального введения, несущих модельное соединение и изучение кинетики выделения этого соединения в условиях его применения. В качестве такого соединения был использован тирозин (ЛВ), моделирующий низкомолекулярный полипептидный препарат для лечения цереброваскулярных заболеваний головного мозга «Семакс»; в качестве полимеров - полиакриламид и его сополимеры; природный полисахарид альгинат натрия - биосовместимые и нетоксичные, обладающие высоким сродством к мукозе. Показано, что для альгинатных гелей плотность сшивки является основным фактором, определяющим скорость выделения ЛВ, которая изменяется с 0,25 до 2,4 % в минуту при изменении концентрации сшивателя ~ в 1,5 раза. Для синтетических полимерных носителей на основе акриламида (ПААМ) увеличение концентрации полимера, а также введение в полимерную цепочку кислотных групп, приводит к замедлению высвобождения ЛВ в 2.2 и в 3 раза, соответственно. Для ПААМ–гелей, так же наблюдался эффект торможения релиза ЛВ при введении концевых кислотных групп в его структуру. Несколько неожиданным оказался обнаруженный факт существенного увеличения скорости выделения ЛВ при введении в композицию NaCl в физиологических концентрациях. Таким образом, изменяя природу полимерной матрицы, степень набухания, введение специальных добавок можно изменять скорость выделения модельного ЛВ в широких пределах. Полученные результаты могут составить основу разработки систем, пригодных для интраназального введения.

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Гостева А.А.[1], Губарев А.С.[2], Окатова О.В.[1], Гостев А.И.[1,3], Сивцов Е.В.[1,3], Павлов Г.М.[1,2]

[1] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О. 31
[2] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7/9
[3] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр. 26
E-mail: georges.pavlov@mail.ru; anna.costina@gmail.com

Макромолекулы поли-N-винилсукцинимида отличаются от поли(1-винил-2-пирролидона) наличием дополнительной карбонильной группы в боковом цикле. Эти полимеры обладают рядом важных практичных свойств, которые позволяют использовать их, а также сополимеры на их основе в медицине и биотехнологиях. В отличие от хорошо изученных макромолекул поли(1-винил-2-пирролидона) макромолекулы поли-N-винилсукцинимида изучены недостаточно.

В работе были синтезированы образцы поли-N-винилсукцинимида методами классической радикальной полимеризацией и полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ-полимеризация/RAFT). Инициатором в обоих случаях служил динитрилазобисизомасляной кислоты. В качестве ОПЦ-агента использовали дибензилтритиокакрбонат. В результате были получены две серии образцов с различной молекулярной массой. Разбавленные растворы образцов поли-N-винилсукцинимида в диметилформамиде были изучены комплексом методов молекулярной гидродинамики: скоростной седиментацией, поступательной диффузией и вискозиметрией. Были определены гидродинамические характеристики изолированных макромолекул. Молекулярные массы определяли из седиментационно-диффузионного анализа по соотношению Сведберга. Методом классической радикальной полимеризации были получены полимеры в интервале молекулярных масс: $60<МЧ10^{-3}$, г/моль<2900, а методом ОПЦ-полимеризации - в интервале $4<МЧ10^{-3}<80$. Определили коэффициенты скейлинговых уравнений, связывающих величины характеристической вязкости, коэффициенты седиментации и поступательной диффузии с молекулярной массой. По результатам скоростной седиментации для некоторых образцов провели оценку их полидисперсности. С привлечением общей теории поступательного трения цепных молекул определили величины персистентной длины и гидродинамического поперечника макромолекул поли-N-винилсукцинимида.

Свойства макромолекул поли-N-винилсукцинимида сопоставлены со свойствами макромолекул поли-N-винилпирролидона.

ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ

Григорьев Т.Е. [1,2], Луканина К.И.[1], Шепелев А.Д.[1], Антипова К.Г[1], Крашенинников С.В.[1], Чвалун С.Н.[1,3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2]ИНЭОС РАН, Москва, Россия
[3]ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
E-mail: timgrigo@yandex.ru

Регенеративная медицина – наиболее активно развивающаяся область современной медицины. Трудно переоценить социальный и экономический эффект применения искусственных органов для трансплантации и тестирования новых лекарственных и косметических средств. Значительные успехи в молекулярной и клеточной биологии сместили медицинские методики в область восстановительной медицины. Однако предстоит решить еще множество задач. Одна из них это матрикс – «скелет» будущего органа или ткани. Матрикс должен быть изготовлен из биосовместимого разлагаемого или неразлагаемого природного или синтетического полимера, иметь соответствующую морфологию и настраиваемые физико-химические и механические характеристики. Губчатые материалы на основе биоразлагаемых полимеров в настоящее время активно разрабатываются. Однако зачастую материалы на основе полимеров, обладающих необходимыми физико-химическими свойствами, не обладают требуемыми физико-механическими характеристиками. Решением данной проблемы может служить усиление получаемых материалов путем введения микро- и наноразмерного наполнителя в полимерную матрицу, что позволит тонко настраивать требуемый уровень прочностных свойств.

В рамках данной работы исследовано влияние наноразмерных анизотропных наполнителей на структуру и свойства коллагеновых и хитозановых губчатых материалов. Показана эффективность использования хитозана и хитина для модификации свойств коллагеновых губчатых материалов. Также систематически исследовано структурообразование принципиально новых высокопористых композиционных материалов – губчато-волокнистых на основе природных полимеров (хитозан, коллаген) и нетканых волокон из полимеров природного и синтетического происхождения, полученных электроформованием. Показано, что введение незначительного (менее 5%) количества хитозана в волокнистую основу приводит к росту модуля упругости в 1,5-2 раза. При формировании непрерывной губчатой структуры в матрице волокнистого материала наблюдается 20 кратный рост модуля упругости. Модификация электроформованных нетканых материалов на основе синтетических полимеров коллагеном приводит к значительному росту биосовместимости получаемых композитов.

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-01361

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА

Григорьев Т.Е. [1,2], Волков Д.А.[4], Бакиров А.В. [1,3], Кирюхин Ю.И.[1], Чвалун С.Н.[1,3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2]ИНЭОС РАН, Москва, Россия
[3]ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
[4]МГУ им. М.В. Ломоносова
E-mail: timgrigo@yandex.ru

В последнее время металлохитозановые материалы привлекают значительный интерес исследователей, вызванный широкими возможностями применения данных материалов в медицине. Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных данной тематике, исследования носят скорее прикладной характер. Систематическое изучение механизма взаимодействия молекул металлов с хитозаном, определение характера и закономерностей роста наночастиц металла в полимерной матрице, позволит сформулировать подходы к созданию композиционных полимерных биосовместимых и биоактивных материалов с заданными свойствами и структурой.

Методами УФ- и видимой спектрофотометрии, мало- и широкоуглового рассеяния, оптической и электронной микроскопии было исследовано структурообразование ионов и наночастиц серебра в растворах и пленках хитозана. Показано, что молекулы хитозана восстанавливают ионы серебра в растворе, что приводит к дальнейшему образованию наночастиц металла. В определенном интервале молярных соотношений хитозан/Ag показано образование нового металлополимерного комплекса. Проведено исследование влияния молекулярной массы хитозана на кинетику восстановления ионов серебра в растворе. С применением методики гидролиза были получены хитозаны с молекулярной массой от 22 до 602 кДа с одинаковой степенью деацетилирования. Показано, что скорость восстановления наночастиц серебра обратно пропорциональна молекулярной массе хитозана при различных температурах в диапазоне 20 °C - 60 °C. Это может указывать, что в восстановлении ионов серебра макромолекулами хитозана ключевую роль играют концевые группы, концентрация которых растет с уменьшением молекулярной массы.

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-01361

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Гринева О.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: ovg@phys.chem.msu.ru

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) и их растворы имеют широкое практическое применение. В частности, нетоксичность этих соединений позволяет использовать водные растворы ПЭГ в медицине и биохимии. Наличие представительного ассортимента продажных олигомеров этиленгликоля (ЭГ) и ПЭГ удобно для изучения зависимости их свойств от молекулярной массы.

В докладе будут представлены результаты анализа физико-химических свойств растворов с точки зрения изменения их строения при изменении температуры, концентрации компонентов, молекулярной массы ПЭГ. Будут рассмотрены как бинарные водные растворы олигомеров ЭГ и ПЭГ, так и системы с бóльшим числом компонентов, в том числе содержащие аминокислоты и соли (NaCl, KCl). Основные обсуждаемые параметры – различные варианты сжимаемости, активационные характеристики вязкого течения, избыточные и парциальные мольные объемы. Значительная часть необходимых для расчета этих параметров экспериментальных данных (скорость звука, вязкость, плотность) взята из литературы и в ряде случаев дополнена собственными данными автора. Показано, что использование мольных параметров, развиваемое в работах автора [1–4], существенно для определения концентрационных и температурных интервалов, соответствующих изменениям в строении обсуждаемых растворов.

Ссылки

[1] Гринева О.В., Кораблева Е.Ю., *Журн. физ. химии,* **1998**, *72*, 657.
[2] Гринева О.В., *Журн. структ. химии,* **2006**, *47*, 185.
[3] Гринева О.В., *Журн. структ. химии,* **2007**, *48*, 802.
[4] Гринева О.В., Беляева Е.В., *Журн. структ. химии,* **2011**, *52*, 1176.

УВЕЛИЧЕНИЕ ДЛИНЫ ПЭГ В СОСТАВЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПРЕПЯТСТВУЕТ ИХ ВСТРАИВАНИЮ В ЛИПИДНЫЙ БИСЛОЙ, НО СПОСОБСТВУЕТ ИХ СВЯЗЫВАНИЮ С ЖИВЫМИ КЛЕТКАМИ

Гроздова И.Д.[1], Бадун Г.А.[1], Чернышева М.Г.[1], Романюк А.В.[1], Орлов В.Н.[2], Мелик-Нубаров Н.С.[1]

[1] Москва, 119991, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ул. Ленинские горы, 1, стр.3.
[2] Москва, 119991, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Институт физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 40
E-mail: grozdova@genebee.msu.ru

Взаимодействие незаряженных амфифильных полимеров с живыми клетками вызывает различные биологические эффекты. Так, гидрофобные сополимеры этиленоксида и пропиленоксида (плюроники или полоксамеры) подавляют активность белковых насосов, определяющих устойчивость раковых клеток к лекарствам [1,2]. Хотя обычно предполагается, что биологические эффекты сополимеров определяются их гидрофобностью, взаимосвязь между составом сополимеров и их способностью связываться с раковыми клетками остается неизвестной.

В настоящей работе было исследовано влияние состава амфифильных сополимеров на их взаимодействие с живыми клетками. Для этого в полимеры вводили атомы трития методом бомбардирвоания горячими атомами в глубоком вакууме, после чего меченые полимеры очищали от легко обмениваемого трития. Идентичность структуры меченых и исходных полимеров была доказана с помощью тонкослойной хроматографии. Анализ связывания 9 плюроников, различающихся длиной гирофобного и гидрофильных блоков, а также трех двублочных сополимеров, с человеческими и мышиными раковыми клетками показал, что эффективность связывания увеличивается с ростом длины полиэтиленоксидного блока. Исследование коэффициентов распределения тех же полимеров между водой и мембраной искусственных липидных везикул методом изотермической титрационной калориметрии показало, что увеличение длины полиэтиленоксидных блоков уменьшает способность сополимеров встраиваться в липидный бислой. Сравнение тенденций в рядах амфифильных сополимеров, полученных на липосомальных мембранах и живых клетках, показывает, что гидрофильный блок вносит существенный вклад во взаимодействие полимеров с клеточной мембраной. Можно предположить, что полиэтиленоксидные блоки могут взаимодействовать с углеводными цепями, находящиеся на поверхности клеток, и отсутствующими на поверхности искусственных липидных мембран.

Благодарность
Работа поддержана грантами РФФИ № 17-03-00358, 17-33-80121

Ссылки
[1] Будкина О.А. и др. *Высокомолек. соед*. 2012, 54, 707.
[2] Demina T.V. et al. *Biomacromolecules*. 2014, 15, 2672.

СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗНОЙ ЛИНЕЙНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ЗАРЯДА

Доммес О.А.[1], Гостева А.А.[1], Окатова О.В.[1], Гаврилова И.И.[1], Панарин Е.Ф.[1,2], Павлов Г.М.[1,3]

[1] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Большой пр. 31
[2] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Политехническая ул.29
[3] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7/9
E-mail:georges.pavlov@mail.ru, oljaspb552@gmail.com

Размеры цепей сильных полиэлектролитов, ионогенные группы которых полностью диссоциируют с образованием свободных противоионов, зависят как от средней плотности заряда цепи, так и от ионной силы раствора. Значительный интерес представляет изучение линейных полиэлектролитов в широком диапазоне величин средней плотности заряда при практически фиксированной контурной длине цепей.

Исследованы фракции гидрофильного статистического сополимера N-метил-N-винилацетамида и N-метил N-виниламина гидрохлорида (МВАА-ГМВА) с разной линейной плотностью заряда в бессолевых растворах и при разных ионных силах. Отметим, что поли-N-виниламиды и сополимеры на их основе привлекают внимание исследователей также как потенциальные носители лекарственных веществ. Методом радикальной полимеризации синтезирован, затем расфракционирован линейный незаряженный гомополимер – поли-N-метил-N-винилацетамид (ПМВАА). Частичным гидролизом одной из фракций ПМВАА в 4н HCl получены 5 образцов сополимера МВАА-ГМВА с 1(2)%, 4%, 9%, 11% и 17% заряженных звеньев. Ранее [1, 2] были исследованы гомологические ряды незаряженных гомополимеров П(МВАА) и сополимеров МВАА-ГМВА с высокой линейной плотностью заряда состава 56:44 мол. %, а также серия образцов МВАА-ГМВА с 7-39% заряженных звеньев [3]. Из данных седиментационно-диффузионного анализа, проведённого в условиях подавления полиэлектролитных эффектов в растворах 0.2 M NaCl, рассчитаны молекулярные массы фракций сополимеров МВАА-ГМВА.

Информация о размерах и конформации линейных цепей МВАА-ГМВА при минимальных ионных (~10^{-6}M) силах получена из изучения вязкого течения их разбавленных растворов. Обсуждается влияние вкладов сил электростатического близко- и дальнодействия в размеры полиэлектролитных цепей.

Ссылки

[1] Pavlov G.M., Okatova O.V.,Mikhailova A.V.,Ulyanova N.N., Gavrilova I.I.,Panarin E.F., *Macromol. Biosci*., **2010 ,** *V. 10*, p. 790.

[2] Pavlov G. M., Okatova O. V., Gubarev A. S., Gavrilova I. I., Panarin E. F., *Macromolecules*, **2014**, *V. 47 № 8*, p. 2748.

[3] Pavlov G.M., Okatova O.V., Ulyanova N.N., Gavrilova I.I., Panarin E.F., *Doklady Chemistry*, **2014**, *V.454 part 1*, p. 13.

НАВЕДЕННАЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ. ПОЛИЭТИЛАМИНОФОСФАЗЕН: ЭНЕРГЕТИКА И МЕХАНИЗМ НКТР-ПОВЕДЕНИЯ

Т.В. Бурова[1], Н.В. Гринберг[1], А.С. Дубовик[2], В.Я. Гринберг[1], В.С. Папков[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, adubovik@ineos.ac.ru

В последнее время возрастает внимание к термочувствительным полимерам, водные растворы которых способны обратимо изменять фазовое состояние в ответ на минорные изменения температуры. Это уникальное свойство определяет высокий потенциал использования таких полимеров в системах направленного транспорта лекарств. Очевидно, что их биодеградируемость и биосовместимость являются ключевыми условиями применения в фармакологии. Этим условиям отвечают полиорганофосфазены, основная цепь которых может расщепляться гидролитически и ферментативно *in vivo*. Полифосфазены могут также обладать полиэлектролитными свойствами, обеспечивающими эффективное связывание ионных и амфифильных соединений, к которым относятся многие лекарства. Таким образом, термочувствительность, биодеградируемость и полиэлектролитная природа полиорганофосфазенов составляют уникальный комплекс свойств, мотивирующий потребность в детальном исследовании структуры и свойств водных растворов этих полимеров. Одним из перспективных полифосфазенов является полиэтиламинофосфазен, несущий положительные заряды в основной цепи. Мы исследовали влияние солевого состава растворителя на формирование оптимального гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекул, обеспечивающего термочувствительность водных растворов полиэтиламинофосфазена (ПЭАФ). Установлено, что растворы ПЭАФ в чистой воде не претерпевают фазового расслоения при нагревании. Термочувствительность полимера индуцируется введением в раствор соли, причем ключевым фактором является природа аниона.

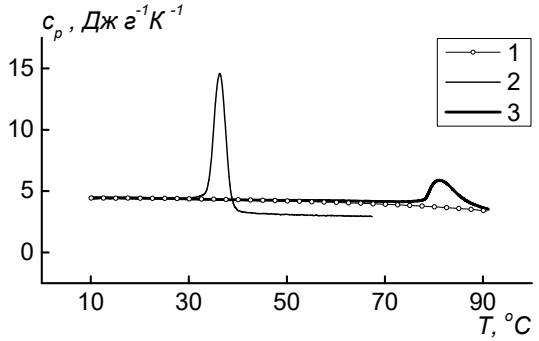


Рис. 1. Парциальная теплоемкость полиэтиламинофосфазена при pH 3.5 в воде (1), 0.1 М цитрате натрия (2) и 0.1 М сульфате натрия (3).

Цитрат натрия индуцирует кооперативный фазовый переход при 36 °С с энтальпией 32 Дж г$^{-1}$. Напротив, в присутствии сульфата натрия наблюдается размытый переход при 81 °С с маргинальной энтальпией 8 Дж г$^{-1}$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений».

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА

Духанина Е.Г.[1], Шулевич Ю.В.[1], Тутаев Д.С.[1], Захарова Ю.А.[2], Мотякин М.В.[3], Навроцкий А.В.[1], Новаков И.А.[1]

[1]Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, пр. Ленина 28,
[2]МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Воробьевы горы 1
[3]Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, 119991 Москва, ул. Косыгина 4
E-mail: dukhanina.ek@yandex.ru

Матричная полимеризации ионогенных мономеров в мицеллярных растворах противоположно заряженных ПАВ является одним из перспективных способов получения высокомолекулярных полиэлектролитов с пониженной степенью полидисперсности. В ряде работ определены оптимальные условия проведения полимеризации и изучены молекулярно-массовые и гидродинамические свойства продуктов полимеризации. Показано, что молекулярная масса синтезированных полиэлектролитов составляет величину порядка 10^6, а их коэффициент полидисперсности существенно меньше, чем коэффициент полидисперсности полиэлектролитов, полученных свободнорадикальной полимеризацией. Полимеризация анионных мономеров в присутствии катионных ПАВ до настоящего времени изучена не была.

Методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов с целью определения оптимальных условий проведения полимеризации 4-стиролсульфоната натрия в мицеллярном растворе додецилтриметиламмоний бромида (ДДТАБ) по матричному механизму исследовано взаимодействие этого мономера с мицеллами ДДТАБ. Показано, что, также как и в системах «катионный мономер – анионное ПАВ», максимальное влияние 4-стиролсульфоната натрия на формирование, локальную структуру и динамику мицелл ДДТАБ проявляется при эквимольном соотношении реагентов. Взаимодействие исследуемого мономера с мицеллами ПАВ сопровождается формированием адсорбционного слоя мономера на поверхности мицелл, а оптимальный диапазон концентраций ДДТАБ составляет 25 − 250 мМ.

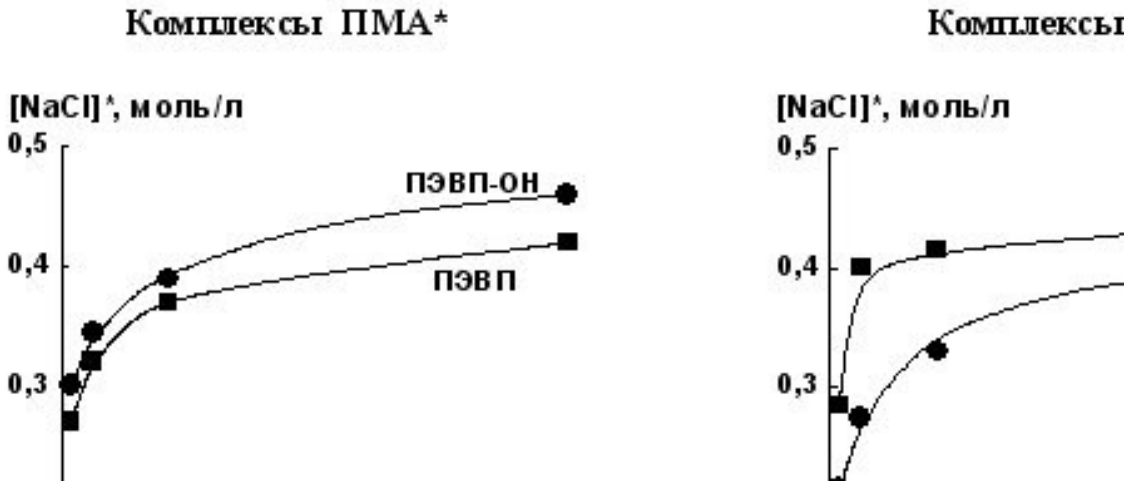
Изучение закономерностей полимеризации 4-стиролсульфоната натрия в мицеллярных растворах ДДТАБ в широком интервале концентраций ПАВ и мольных соотношений мономер/ПАВ показало, что фазовое состояние продуктов полимеризации определяется составом реакционной смеси. Обсуждается влияние условий полимеризации на гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации.

РОЛЬ ОН-ГРУПП В ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

Жирякова М.В., Изумрудов В.А.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,
Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: marina@phys.chem.msu.ru

Хорошо известно, какое важное место занимают полисахариды, т.е природные полимеры с высокой плотностью ОН-групп, в жизненно важных процессах с участием разноименно заряженных биополимеров (белков, ферментов, нуклеиновых кислот), что делает выявление роли ОН-групп в полиэлектролитном взаимодействии фундаментальной и актуальной задачей. С этой целью в работе проведено сравнительное изучение модельных систем, основанных на высокозаряженных поли-N-этил-4-винилпиридиниевых катионах с одинаковыми молекулярными характеристиками, но различающихся присутствием (как у ПЭВП-ОН) и отсутствием (ПЭВП) гидроксильной группы в звене.
Пользуясь способностью указанных поликатионов тушить флуоресценцию пиренил-меченной полиметакриловой кислоты (ПМА*) и красителя, интеркалирующего в ДНК, определили критическую концентрацию соли [NaCl]*, соответствующую диссоциации комплексов ПМА* и полиплексов нативной ДНК. Как следует из рисунка, в нейтральных и слабощелочных средах с ростом степени полимеризации (СП) поликатиона все комплексы упрочнялись, однако ОН-группы при этом оказывали противоположное действие, стабилизируя комплексы ПМА* и дестабилизируя полиплексы ДНК.



Характерно, что переход в слабокислую среду (pH 5.5), присущую эндосомам и раковым клеткам, не влиял на стабильность полиплексов ДНК, но дополнительно и существенно упрочнял комплексы ПМА*/ПЭВП-ОН армирующим действием водородных связей.
Результаты работы могут быть особенно полезны при разработке pH-чувствительных (био)полиэлектролитных систем с контролируемой стабильностью и растворимостью, которые могут послужить платформой для создания систем биотехнологического разделения клеточных лизатов и получения новых эффективных векторов трансфекции.

СИНТЕЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ХИТОЗАНОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ В СРЕДЕ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Журавлева Ю.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б.
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: zhuravleva11.03@mail.ru

Органо-неорганические гибридные гидрогели, а также получаемые из них аэро-, крио- и ксерогели являются перспективными материалами для практического применения в медицине, фармакологии и терапевтической косметологии. Одним из способов получения гибридных гидрогелей является введение предшественника неорганической фазы в раствор органической фазы, например в раствор полимера, с образованием в результате золь-гель синтеза неорганической сетки на матрице органического темплата. Использование в качестве прекурсора неорганической фазы глицериновых растворов тетраглицеролатов кремния $Si(OGly)_4 \cdot n\,GlyOH$ позволяет получать глицерогидрогели, проявляющие выраженные гемостатическую и транскутанную активности, в отличие от других алкоксисоединений Si, поликонденсация которых приводит к образованию токсичных продуктов непосредственно в среде гидрогеля. Введение биосовместимого полисахаридного темплата, например, хитозана, дает возможность получения материалов различной морфологии с высокими мукоадгезивными и адъювантными свойствами. В настоящей работе для получения поликатиона хитозана была выбрана фармакопейная гликолевая кислота, способствующая регенерации клеток и удержанию влаги в тканях. Благодаря этим биологически полезным свойствам гликолевая кислота применяется в производстве дерматологических и косметических препаратов, обладающих кератолитическим и омолаживающим действием, для лечения акне, рубцов и депигментации.

Целью настоящей работы явилось получение гибридных органо-неорганических гидрогелей на основе гликолята хитозана и тетраглицеролата кремния, используя золь-гель технологию *in situ* в мягких условиях, изучение влияния молекулярной массы полимерного темплата, массового соотношения темплат/прекурсор и условий синтеза на время гелеобразования многокомпонентной хитозансодержащей системы.

Для оценки влияния молекулярной массы темплата использовали образцы хитозана близкой степени деацелирования со средневязкостной молекулярной массой 38 и 200 кДа. Водные растворы гликолята хитозана получали комплексообразованием поликатиона с анионом гликолевой кислоты в слабокислой среде. Синтез прекурсора ($Si(OGly)_4 \cdot 2\,GlyOH$) проводили бескаталитической переэтерификацией тетраэтоксисилана в избытке глицерина. Для синтеза гидрогелей использовали растворы гликолята хитозана и прекурсора в массовом соотношении 1:1 – 13:1 без / с добавкой 1 мас.% NaCl. Проведенное исследование показало, что увеличение молекулярной массы хитозана и массового соотношения темплат/прекурсор, введение соли-электролита, повышение pH и температуры ускоряет процесс гелеобразования. Предположена гипотетическая схема формирования гибридных хитозансодержащих гидрогелевых систем.

МОДИФИКАЦИЯ ФЛИПОСОМ ПОЛИМЕРОМ – ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ pH-ЗАВИСИМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЛИПОСОМАЛЬНОГО КОНТЕЙНЕРА

Локова А.[1], Заборова О.[1], Рябухина Е.[1], Мигулин В.[2], Сыбачин А.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3

[2] Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 47

E-mail: olya_z_88@mail.ru

В настоящей работе рассмотрено влияние молекулярной массы полилизин гидробромида на контролируемое высвобождение внутреннего содержимого анионных «флипосом». «Флипосомы» это липосомы (бислойные везикулы, состоящие из липидов), содержащие, наряду с природными липидами, липидоподобное соединение, липид-переключатель, способный изменять свою конформацию при понижении pH среды с 7,4 до 5,5. Изменение конформации липида-переключателя приводит к дестабилизации липидного бислоя и образованию гидрофильных пор, проницаемых для инкапсулированного во флипосомы вещества. Было показано, что модификация анионных флипосом линейным поликатионом, полилизин гидробромидом, приводит как к ускорению, так и к более полному вытеканию содержимого из флипосом. При этом, полимер с более высокой молекулярной массой способствовал получению комплексов с более высокой коллоидной стабильностью. В ходе работы было подобрано оптимальное содержание липида-переключателя в мембране флипосом – такое содержание, при котором pH-индуцированное вытекание вещества наблюдалось только для флипосом, модифицированных поликатионом. Это позволило получить флипосомы, заполненные противоопухолевым препаратом доксорубицином. pH-индуцированное высвобождение доксорубицина в присутствии раковых клеток было визуализировано при помощи флуоресцентной и конфокальной микроскопии.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-01083

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Загоскин Ю.Д.[1], Григорьев Т.Е.[1,2], Крашенинников С.В.[1], Бакиров А.В.[1,3], Чвалун С.Н.[1,3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2]ИНЭОС РАН, Москва, Россия
[3]ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
E-mail: zagos@inbox.ru

Биоразлагаемые материалы на основе полилактида находят применение в различных областях, в частности, в качестве материалов биомедицинского назначения [1]. Однако их гидрофобность ограничивает спектр возможных приложений. Блок-сополимеры молочной кислоты и этиленгликоля способны поглощать воду и образовывать гидрогели, свойства которых будут зависеть от длины и соотношения блоков, оптической изомерии полимолочной кислоты и способов синтеза гелей [2].

В данной работе были синтезированы тройные блок-сополимеры молочной кислоты и этиленгликоля, с различными длинами блоков. Общая молекулярная масса сополимеров варьировалась от 5 до 50 кДа. Полученные соединения были охарактеризованы методами гель-проникающей хроматографии и ядерного магнитного резонанса.

На основе синтезированных сополимеров по различным методикам были получены гидрогели (рис. 1). Исследованы их физико-механические, структурные и реологические характеристики. В зависимости от методики получения гелей и состава исходного сополимера модуль упругости варьировался от 80 кПа до 2,7 МПа. Исследование методом рассеяния рентгеновских лучей в больших углах показало наличие кристаллической фазы L-полилактида. Рассеяние рентгеновских лучей в малых углах показало наличие надмолекулярной структуры с характерным периодом агрегатов 7 – 10 нм. При соотношении длин блоков полиэтиленгликоля и полилактида более 5 : 1 гелеобразования не происходит, что подтверждается отсутствием малоуглового пика на рентгенограмме. Отношение длин блоков оказывает значительное влияние на процесс структурообразования в растворе.



Рисунок 1. Гидрогель на основе тройного блок-сополимера молочной кислоты и этиленгликоля

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-01361.

Ссылки

[1] Sin L.T., Rahmat A.R., Rahman W.A., Handb. Biopolym. Biodegrad. Plast. Prop. Process. Appl. Elsevier, 2013, 11–54

[2] E.M. Saffer, G.N. Tew and S.R. Bhatia, Current Medicinal Chemistry, 2011, 18, 5676-5686

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИТОЗАНА НА СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГЕЛЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Загоскин Ю.Д.[1], Григорьев Т.Е.[1], Белоусов С.И.[1], Васильев А.В.[2,3], Бухарова Т.Б.[3], Гольдштейн Д.В.[3], Кулаков А.А.[2], Чвалун С.Н.[1]

[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2]ФГБУ "ЦНИИСиЧЛХ" Минздрава России, Москва, Россия
[3]ФГБНУ «МГНЦ», Москва, Россия
E-mail: zagos@inbox.ru

В стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, ортопедии и травматологии при проведении костных пластик существует потребность в костно-пластических материалах, способных восполнить утраченную костную ткань. Решением данной задачи может служить использование костных морфогенетических белков (BMP) в качестве остеоиндуктора. Однако внесение чистого BMP-2 во время операции в рану не имеет высокой эффективности: в первые сутки после операции происходит воспаление, которое препятствует действию самого BMP-2, после чего последовательно развиваются процессы миграции и пролиферации остеогенных предшественников, и только затем возникает необходимость запуска дифференцировки. Таким образом, важным свойством материала является возможность своевременно создать пик концентрации остеоиндуктора.

Для решения данной проблемы в данной работе предложены термотропные гели на основе хитозана и β-глицерофосфата. Молекулярные характеристики хитозана оказывают значительное влияние как на параметры гелеобразования системы, так и на физико-механические свойства получаемых гидрогелей. Были проведены реологические исследования гелеобразования хитозанов с различной молекулярной массой и степенью деацетилирования.

Исследования показали тенденцию роста модуля упругости гидрогеля при уменьшении степени деацетилирования хитозана, в то время как влияние молекулярной массы полимера не столь значительно. Степень деацетилирования и молекулярная масса хитозана не оказывают значительного влияния на температуру гелеобразования. По всей видимости, концентрация β-глицерофосфата оказывает более сильное влияние на температуру гелеобразования. Показано отсутствие цитотоксического действия полученных гелей на культуры МСК после 7 суток инкубации. Полученные результаты показывают перспективность использования гидрогелей на основе хитозана для разработки термотропного костно-пластического материала.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-15-00298).

БИОПОЛИМЕРЫ ИЗ СЫРЬЯ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОЛЛАГЕНА

Зайцев С. Ю.

ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина, ул. Академика Скрябина, 23, Москва, 109472, Россия szaitsev@mail.ru

Большое число важных биополимеров выделяют из соединительной ткани животного происхождения, но главным структурным фибриллярным белком соединительной ткани является полиморфный белок коллаген. Как известно, коллаген составляет около 30% всех белков организма или около 6% от общей массы животного; коллаген составляет 4% массы печени, 10% массы легких, 50% массы хряща, 72% массы кожи; коллаген характеризуется преобладанием в его составе аминокислоты глицина (33 %), пролина и гидроксипролина (25 %), а также лизина и гидроксилизина и других аминокислот и их производных. Как известно, надмолекулярная структура коллагена представлена «перекрученной» спиралью, образованной тремя цепями; в этой структуре, напоминающей многожильный кабель, стабилизация обеспечивается дисульфидными связями, многочисленными межмолекулярными водородными связями за счет гидроксильных групп гидроксипролина, а также ковалентными связями между цепями, образованными лизином и гидроксилизином; данная структура обладает упругостью и прочностью в продольном направлении и способна выдерживать очень большие нагрузки. Наряду с выделением и изучением свойств фибриллярных белков было проведено моделирование процессов денатурации фибриллярного белка коллагена на границе раздела фаз и под действием поверхностно инактивных денатурирующих агентов. Особенностью молекул коллагена является то, что сжатие в разреженном слое приводит к образованию надмолекулярных структур (фибрилл), которые в свою очередь образуют новый слой. Образование таких конденсированных структур отличает коллаген от ранее изученных белков. Показано, что в монослое коллаген проходит через те же стадии структурной организации, что и в объёме. Как известно, тропоколлаген представляет собой палочкообразную молекулу длиной 300 нм и толщиной всего 1.5 нм. Он имеет молекулярную массу 270-300 тыс.ед. в зависимости от типа и степени гликозилирования и состоит из трех полипептидных α-цепей (рентгеноструктурные исследования коллагена показывают, что эти α-цепи плотно скручены в виде «трёхжильного каната»). Присутствие «денатурирующих агентов» в субфазе вызывает быстрое и необратимое изменение свойств коллагена в монослоях, возрастающее с увеличением концентрации «денатуранта» и времени выдержки монослоя на подложке с «денатурантом». Изучены особенности взаимодействия фосфата кальция с коллагеном и моделирование процессов медленного биосинтеза костной ткани. Это особенно важно, поскольку обновление коллагена в тканях идет годами, прежде чем они распадаются и замещаются новыми. Нарушения метаболизма коллагена приводят к развитию фиброза тканей, поэтому данные работы важны не только в фундаментальных, но и в технологических аспектах, а также в практической медицине.

Автор выражает благодарность сотрудникам химического факультета МГУ и кафедры химии ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА имени К.И. Скрябина. Отдельные части данной работы были поддержаны грантом Минобрнауки (соглашение №14.607.21.0161).

ПОЛИСАХАРИДНЫЕ КРИОСТРУКТУРАТЫ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Звукова Н.Д. [1], Иванов Р.В. [1], Никитина А.Т.[1], Цискарашвили А.В.[2], Лозинский В.И.[1]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28; E-mail: natalya_zvukova@mail.ru*

[2] *Отделение последствий травм опорно-двигательной системы и гнойных осложнений Центральный научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова, Москва, ул. Приорова, 10*

Полимерные криоструктураты представляют собой макропористые губки, формируемые замораживанием систем полимер-растворитель с последующей сублимацией или криоэкстракцией кристаллической фазы замороженного растворителя и дальнейшей фиксацией полученного макропористого материала действием соответствующего сшивающего агента. Подобные материалы на основе нетоксичных биосовместимых полимеров (белки, полисахариды) перспективны в качестве таких материалов медицинского назначения, как депо-формы лекарственных и антибактериальных средств, покрытия на раны и ожоги, др.

В данной работе синтезированы и изучены широкопористые альгинатные и хитозановые криоструктураты. Схема их получения включала замораживание (при температурах от -10 до -30°C) водных растворов (1-5 масс.%) альгината натрия или уксуснокислого хитозана, лиофилизацию образцов и перевод их в водонерастворимое состояние обработкой, соответственно, солью кальция (либо серной кислотой) или аммиаком в среде нерастворителя полимера (Рис.1).

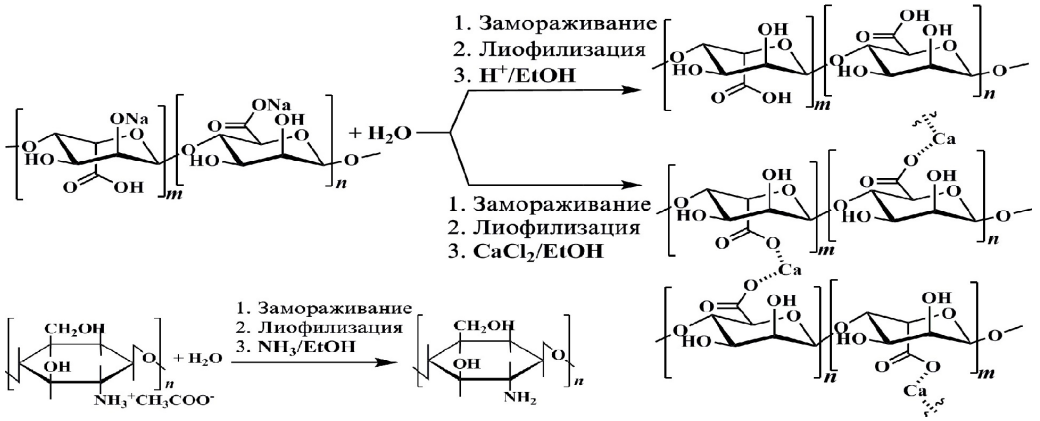


Рисунок 1. Схема получения широкопористых альгинатных и хитозановых криоструктуратов

Показано, что степень набухания губчатых образцов зависит от концентрации полисахарида в исходном растворе и мало зависит от температуры замораживания. С помощью оптической микроскопии определены морфометрические характеристики пористой структуры. Полученные криоструктураты успешно протестированы в качестве полимерной основы депо-форм наноколлоидного серебра и ряда антибиотиков.

Работа выполнялась при поддержке Российского научного фонда; проект № 16-13-10-365

КОМПЛЕКСЫ КАТИОННЫХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ С АНИОННЫМИ ЛИПОСОМАМИ

Ивашков О.В.[1], Сыбачин А.В.[1], Ефимова А.А.[1], Орлов В.Н.[2], Holger Schmalz [3], Ярославов А.А[1]

[1] Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, 119991, ул. Ленинские горы 1-3

[2] НИИ Физико-химической биологии имени А.Н.Белозёрского МГУ, Москва, 119991, ул. Ленинские горы 1-40

[2] Universität Bayreuth, 95440, Bayreuth, Germany

E-mail: ivashkov@vms.chem.msu.ru

Диблок сополимеры со степенью полимеризации катионного поли(N-метил-2-винилпиридиниевого) (ПМВП) блока 40 и степенью полимеризации полиэтиленоксидного (ПЭО) блока 45, 210 и 450; а также катионные гомополимеры со степенью полимерищации 20, 40, 100, 270, 440 были адсорбированы на поверхности анионных липосом 40-60 нм в диаметре, состоящих из нейтрального яичного лецитина (ЯЛ) и отрицательно заряженного кардиолипина (КЛ).

Было установлено, что короткие катионные гомополимеры взаимодействуют с анионными липидами, расположенными во внешнем слое мембраны в то время как длинные поликатионы вызывают флип-флоп анионных липидов из внутреннего слоя мембраны во внешний [1].

Диблок сополимер с коротким ПЭО блоком вызывает сегрегацию анионных липидов во внешнем слое липосомальной мембраны; причём данный эффект становится всё менее выраженным при увеличении длины блока ПЭО. Это явление объясняется формированием кластеров сополимера благодаря образованию водородных связей между соседними ПЭО блоками (рис. 1).

Представленные результаты могут быть интересны для интерпретации взаимодействия полимеров с биологическими мембранами, а также выбора полимеров для биомедицинских применений.

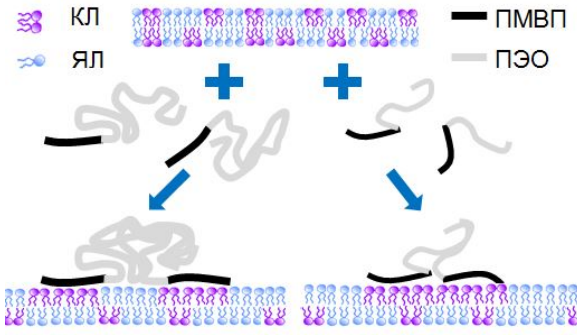


Рисунок 1. Образование кластера сополимера в случае длинного и короткого ПЭО блоков.

Благодарность.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-03-00433

Ссылки

[1] Ivashkov, O.; Sybachin, A.; Efimova, A.; Pergushov, D.; Orlov, V.; Schmalz, H.; Yaroslavov, A. The Influence of the Chain Length of Polycations on their Complexation with Anionic Liposomes. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2849–2853.

ИЗУЧЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ДЕЗИНТЕГРИРОВАННЫХ НАНО-ГЕЛЬ ПЛЕНОК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ GLUCONACETOBACTER XYLINUS ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Степанова Т.П.[1], Капралова В.М.[4], Ткаченко А.А.[2], Романов Д.П.[3], Астапенко Э.П.[1], Хрипунов А.К.[1]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7/9

[3]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 199034, наб. Адмирала Макарова, 2

[4]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая ул., 29

E-mail: kapralova2006@yandex.ru

Исследованы концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь водных суспензий коллоидов нано-гель-пленок бактериальной целлюлозы Gluconacetobacter xylinus (НГП БЦ), дезинтегрированных при скорости ножей $15 \cdot 10^3$ и $20 \cdot 10^3$ об/мин. Показано, что в области малых концентраций гидратированных коллоидов в водной суспензии концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости имеет линейный характер. Проведена оценка величин дипольных моментов фрагментов НГП БЦ с помощью статистической теории диэлектрической поляризации Бакингейма, модифицированной для систем, состоящих из двух полярных компонентов. Используя результаты исследования дипольных моментов целлобиозы, являющейся мономерной единицей целлюлозы [1], было рассчитано число мономерных единиц целлобиозы в гидратированном коллоиде НГП БЦ, которое оказалось равным 113.

На основании экспериментальных данных по изучению статической и динамической дипольной поляризации, а также структурных представлений о геометрических размерах микрофибрилл и фибрилл из макромолекулярных цепей бактериальной целлюлозы, полученных анализом рентгеновских дифрактограмм [2], рассчитаны объем гидратированного коллоида НГП БЦ и период вращения геометрического тела, аппроксимирующего коллоид. Рассчитанное время совпадает с экспериментальным значением времени диэлектической релаксации. Проведен сравнительный анализ рентгеновских дифрактограмм высушенных пленок из исходной синтезированной и дезинтегрированной НГП БЦ. Проведенное исследование дезинтегрированных НГП БЦ диэлектрическим и рентгенографическим методами позволяет считать, что постоянство стехиометрии гидратированных коллоидов указывает на высокую степень ориентационного упорядочения микрофибрилл в коллоиде..

Ссылки

[1] Степанова Т.П., Артамонова А.С., Капралова В.М., *НТВ СПбГПУ, физ.-мат.науки,* **2009**, *1(73)*, 33–40

[2] Kondo T., Nojiri M., Hishikawa Yu., et al., *PNAS,* **2002**, *99, №22*, 14008–14013

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОПЛАТФОРМЫ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРАПИИ

Касьяненко Н. А.[1], Бакулев В. М.[1], Перевязко И.Ю.[1] Слита А.В.[2], Назарова О.В.[3], Некрасова Т.Н.[3] Золотова Ю. И.[3], Панарин Е.Ф.[3]

[1] Санкт-Петербуршский государственный университет, Физический факультет, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, 199034
[2] Научно-исследовательский институт гриппа МЗ РФ, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова 15/17, 197376
[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. Васильевского острова, 31, 199004
E-mail:
nkasyanenko@mail.ru

Важнейшей задачей современной медицины является развитие новых методов лечения наследственных и онкологических заболеваний, связанных с нарушением функционирования молекулы ДНК. Одним из перспективных подходов к лечению таких заболеваний является внедрение определенного генного материала в ядра клеток пациентов (технология генных векторов). Однако в некоторых случаях необходим комплексный подход, предполагающий использование противоопухолевых препаратов, ионизирующего излучения и/или фотодинамической терапии. Новые возможности открывает использование наночастиц благородных металлов. Формирование и испытание многофункциональных наноразмерных систем, способных проникать через клеточные мембраны, привлекает внимание исследователей возможностью эффективного разностороннего влияния на зоны патологии в организме.

В исследовании рассмотрены особенности формирования компактных структур на основе ДНК-полимерных комплексов, построены фазовые диаграммы для полиионов разной степени полимеризации [1], показана возможность создания генных векторов с включением наночастиц серебра [2], изучены оптические свойства наночастиц разной формы и размера и исследована возможность их внедрения в ДНК-полимерные комплексы. Для характеристики систем использовали различные методы: низкоградиентную вискозиметрию, динамическое двойное лучепреломление, седиментацию, динамическое светорассеяние, спектрофотометрию, круговой дихроизм, атомную силовую и электронную сканирующую микроскопию. Изучали также флуоресценцию красителей при их внедрении в генные векторы, содержащие наночастицы серебра, а также результат внедрения противоопухолевых препаратов в наноразмерные структуры, содержащие ДНК или малые интерферирующие РНК. Проводили тестирование сформированных структур на клеточном уровне: рассматривали трансфекционную активность и токсичность формируемых структур.

Ссылки

[1] Kasyanenko N., Dribinsky B. Int. *J.Biol. Macromol.* **2016,** *86,* 216

[2] Kasyanenko N., Bakulev V., Perevyazko I., Nekrasova T., Nazarova O., Slita A, Zolotova Yu, Panarin E. *Journal of Biotechnology,* **2016,** *236*, 78

[3] Kasyanenko N., Varshavskii M., Ikonnikov E., Tolstyko E., Belykh R., Sokolov P., Bakulev V., Rolich V., Lopatko K. *Journal of Nanomaterials.* **2016,** *30*, 1

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИНА e_6 С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Клименко И.В.[1], Лобанов А.В.[2]

[1] *ИБХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4*
[2] *ИХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4*
E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

В связи с использованием водорастворимого производного хлорофилла - хлорина e_6 при производстве лекарственных препаратов, применяемых в диагностике и лечении злокачественных новообразований, а также кожных и глазных патологий, одной их важнейших задач является определение физико-химических свойств новых комплексов на основе хлорина e_6 (Xe_6) с различными вспомогательными веществами. В данной работе изучено влияние на спектральные характеристики полученных супрамолекулярных соединений таких биосовместимых полимеров, как поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль (ПЭГ). Установлено, что спектрально-флуоресцентные характеристики систем свидетельствуют о дезагрегации молекул хлорина e_6, взаимодействии их со вспомогательными веществами в растворах и образовании молекулярных комплексов.

Наблюдаемое смещение максимума поглощения *Q-полосы* в красную область для системы Xe_6-ПВП (в отличие от гипсохромного смещения соответствующего максимума *Q-полосы* в системе Xe_6-ПЭГ) свидетельствует о том, что при проведении фотодинамической терапии существует бóльшая вероятность поглощения проникающего света и бóльшие перспективы по проникновению системы Xe_6-ПВП через ткани по сравнению с Xe_6. Характерной особенностью спектров флуоресценции супрамолекулярных соединений было их перекрывание с *Q-полосой* спектра поглощения, что позволяет рассматривать образовавшиеся молекулярные комплексы в качестве доноров энергии фотовозбуждения для молекул Xe_6. Обнаружено, что добавление в водный раствор Xe_6 обоих исследуемых вспомогательных веществ приводит к увеличению интенсивности флуоресценции Xe_6. Наибольшее увеличение интенсивности флуоресценции наблюдается при добавлении в раствор Xe_6 поли-*N*-винилпирролидона.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности метода управляемой агрегации фотосенсибилизаторов в составе супрамолекулярных комплексов для создания лекарственных препаратов с прогнозированной фотодинамической активностью и флуоресцентными свойствами.

Благодарность
Выражаем признательность за поддержку работы РФФИ (проект № 15-03-03591).

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Коваленко Г.М.,[1] Бокова Е.С.,[1] Бокова К.С.[1]

[1]ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», 117997, Москва, Садовническая улица 33, стр.1, e-mail: gregoryi84@mail.ru

На протяжении последних лет одним из актуальных направлений химии и технологии полимеров является изучение процессов кооперативного взаимодействия между комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) различного состава и строения. Уникальность этих соединений заключается в их особой структуре, где имеет место чередование комплементарно сочленённых и разобщённых звеньев, так называемых дефектов в виде петель и хвостов (структура типа «застёжка-молния»), соотношение между которыми можно менять, влияя тем самым на состав, структуру и свойства ИПК.

Особое место занимают поликомплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, на основе поликарбоновых кислот и неионогенных полимеров. Именно эти ИПК характеризуются простыми условиями получения (смешение водных растворов исходных полимерных компонентов при комнатной температуре); широкими вариациями химического состава; высокими сорбционными свойствами при избирательной (селективной) проницаемости; способностью к пластификации без растворения (увеличение эластомерных свойств); повышенной термостабильностью и термостойкостью по сравнению с исходными полимерами.

Вышеперечисленные характеристики позволяют использовать ИПК в качестве уникальных модификаторов структуры и свойств полимерных материалов: при модификации прядильных растворов водорастворимых полимеров для получения нетканых материалов медицинского назначения методом электроформования; с целью направленного регулирования процессов структурообразования растворов полиэфируретанов для создания нового поколения синтетических кож с гетеропорозной структурой и повышенными гигиеническими свойствами (паропроницаемость – 5,8 г/(см^2·ч), гигроскопичность – 10 %, влагоотдача – 9,8 %); для получения пожаробезопасных нетоксичных текстильных материалов (кислородный индекс – 30-32 %, время горения 0-50 с); при модификации суперабсорбирующих полимеров для создания «smart» систем с контролируемым переходом «коллапс-деколлапс» в зависимости от pH среды.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНГИБИТОРОВ ДНК-ПОЛИМЕРАЗЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

Козлов И.А.[1], Ищенко А.А.[1], Капустин Д.В.[2]

[1]Московский технологический университет (кампус МИТХТ им. М.В. Ломоносова), г. Москва, 119571, ЦФО, Проспект Вернадского, д. 86.
[2]ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, г. Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая, д. 16/10
E-mail: ivkozlov911@gmail.com

Исследование посвящено разработке универсального ВЭЖХ-метода определения ингибиторов ДНК-полимеразы в биологических образцах (лизаты, элюаты). Большинство известных методов выделения ДНК для ПЦР-анализа не всегда в должной мере обеспечивают очистку выделяемой нуклеиновой кислоты от примесей, ингибирующих ПЦР. С нашей точки зрения, метод ВЭЖХ позволяет количественно и относительно быстро определять все компоненты исследуемой смеси, и, следовательно, получать обоснованное заключение об эффективности того или иного протокола пробоподготовки и используемых при этом полимерсодержащих сорбентов. В качестве объектов исследования использовали образцы крови, растений и почвы. Указанные образцы, как известно, содержат мощные ингибиторы полимеразы – гемоглобин, хлорофиллы и гуминовые кислоты, соответственно. Поэтому разработка метода определения ингибиторов ДНК-полимеразы в элюатах, получаемых из таких образцов, является актуальной задачей. В ходе работы была разработана методика определения ингибиторов ДНК-полимеразы. Подобраны необходимые условия для проведения ВЭЖХ-анализа, причем, затрачиваемое на анализ время не превышало 35-40 минут. Хроматограммы, полученные на ВЭЖХ-системе Perkin Elmer S200 с имеющимся UV/vis и рефрактометрическим детекторами, хорошо соотносятся с данными спектрофотометрических, электрофоретических методов и с результатами ПЦР-анализа. Показано, что разработанный метод определения ингибиторов ДНК-полимеразы в образцах сложного состава и различного происхождения (кровь, ткани растений, почва) является полезным инструментом молекулярной диагностики при оценке эффективности различных методов пробоподготовки при проведении ПЦР-анализа.

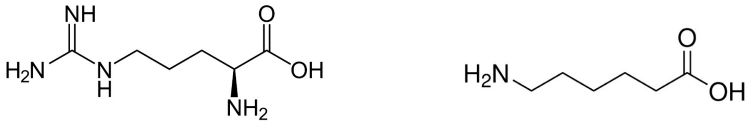
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АМИНОКИСЛОТ НА СВОЙСТВА И МАКРОПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Колесникова Е.С.[1,2], Колосова О.Ю.[1], Лозинский В.И.[1]

[1] *Институт элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова, г. Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.*
[2] *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9.*
kolesnikova744k@mail.ru

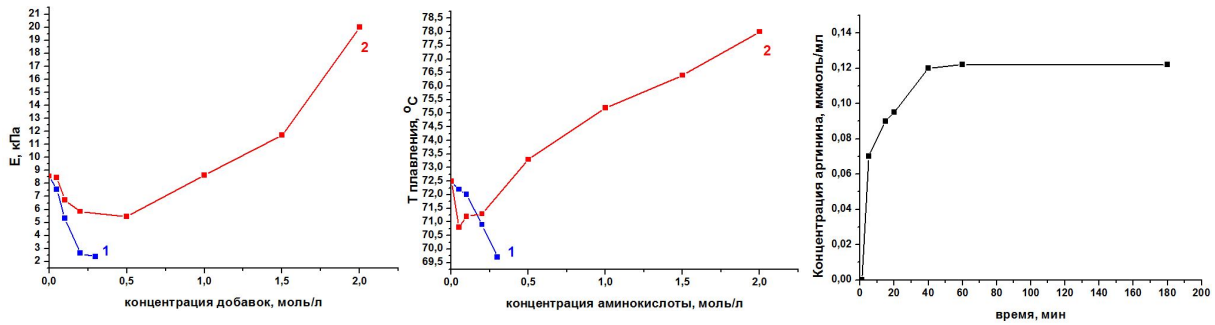
Криогели поливинилового спирта (КГПВС) – гетерофазные макропористые полимерные гели, образующиеся в результате замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания концентрированных растворов данного полимера. КГПВС находят применение во многих прикладных областях, особенно в качестве материалов биомедицинского и биотехнологического назначения, в частности, гелевых систем контролируемого высвобождения лекарственных средств, носителей иммобилизованных биоаффинных лигандов, ферментов и клеток, покрытий на раны и ожоги, искусственных протезов хрящевой ткани, гелевых материалов для калибровки ЯМР томографов и ультразвуковой аппаратуры и др.

В данной работе исследовано влияние добавок аминокислот – L-аргинина и аминокапроновой кислоты (рис.1), вводимых в исходный водный в раствор ПВС, на теплостойкость и реологические характеристики криогелей ПВС, получаемые из этих растворов, а также изучена кинетика высвобождения этих аминокислот в физиологической среде.



1 2

Рис.1. 1-аргинин; 2-аминокапроновая кислота.



а б в

Рис. 2. а - зависимость модуля упругости (Е) криогелей ПВС от содержания в них аргинина (1) и аминокапроновой кислоты (2); б - зависимость температуры плавления ($T_{пл}$) криогелей ПВС от содержания в них аргинина (1) и аминокапроновой кислоты (2); в - кинетическая кривая высвобождения аргинина из криогеля ПВС в физиологической среде.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДОВ В РАСТВОРАХ С ОДИНАКОВОЙ И РАЦЕМИЧЕСКОЙ СТЕРЕОИЗОМЕРИЕЙ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ

Коломиец И.П.[1,2], Колбина Г.Ф.[1], Аверьянов И.В.[1], Доммес О.А.[1], Окатова О.В.[1], Коржиков В.А.[1,2], Добродумов А.В.[1], Тенникова Т.Б.[1,2], Павлов Г.М.[1,2]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Большой пр. 31*

[2] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7/9*

E-mail: kolomiets44@mail.ru, georges.pavlov@mail.ru

Полилактиды уже давно применяют в медицине и используют для создания перспективных материалов, которые будут постепенно замещать традиционные термопластики, загрязняющие окружающую среду. Вследствие энантиоморфизма молочной кислоты и ее эфиров полилактиды могут быть синтезированы из мономеров с одинаковой или разной симметрией составляющих цепь звеньев. Несмотря на достаточно большое число физических исследований полилактидов, до сих пор не получены четкие экспериментальные данные о конформационных свойствах макромолекул с разным энантиомерным составом звеньев. В настоящем сообщении приводятся результаты исследований двух гомологических рядов полилактидов методами молекулярной оптики и гидродинамики. Образцы поли(*L*-лактида) и поли(*D*,*L*-лактида) были синтезированы реакцией раскрытия циклов соответствующих дилактидов. Были исследованы скоростная седиментация, поступательная диффузия и сдвиговая вязкость разбавленных растворов в диоксане образцов поли(*L*-лактида) с молекулярной массой от 3500 до 81000 г/моль, и поли(*D,L*-лактида) с массой от 1600 до 200000 г/моль. Установлено, что цепи поли-*L*-лактида по сравнению с цепями поли(*D,L*-лактида) в растворе обладают более высокой равновесной жесткостью. Впервые было изучено двойное лучепреломление света в растворах поли(*L*-лактида) и поли(*D,L*-лактида), вызванное механическим и электрическим напряжением. Обнаружено существенное различие динамооптических и электрооптических свойств макромолекул поли(*L*-лактида) и поли(*D,L*-лактида), которое согласуется с результатами гидродинамических исследований. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными о величине характеристической вязкости и параметров жесткости цепей полилактидов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Калмыкова Т.П.[1,3], Северин А.В.[2], Костина Ю.В.[3], Антонов С.В.[3], Иванов П.Л.[4]

[1]РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская площадь, д.9, 125047,
taisia2906@rambler.ru
[2] МГУ имени Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, 119991
[3]ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр., 29, 119991
[4]ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная, 70, 117393,

Биомедицинские материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) и гиалуроновой кислоты (гиалуронан, ГК) широко применяются в остеопластической хирургии, косметологии, стоматологии, дентальной имплантологии, подробно изучены их биомедицинские свойства, такие как отсутствие токсичности, биосовместимость, биорезорбируемость и биоактивность. В то же время химический и физико-химический аспект изучения подобных препаратов остается за рамками пристального внимания исследователей в силу медицинского, в основном, характера исследований. В ряде работ медицинского направления убедительно доказано, что наиболее эффективными стимуляторами регенерации тканей являются гели на основе смесей ГАП и ГК.

Авторами настоящей работы разработана методика синтеза ГАП в ГК, при которой нанокристаллы биокомпозита приобретают форму и размер, близкий к размеру нативного ГАП, присутствующего в человеческом организме.

Совокупностью физико-химических методов (ИК-фурье спектроскопия, ИК-НПВО-спектроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, реометрия, динамическое светорассеяние, определение удельной свободной поверхностной энергии пленок композиционных материалов) изучены дисперсные системы и биоминеральные композиции ГАП-ГК в зависимости от способа и условий получения: механические смеси, синтез гидроксиапатита в среде гиалуронана. Установлено влияние способа получения композиций и концентрации компонентов на коллоидно-химические свойства сухих биоминеральных композиций (распределение по размерам, фазовый состав и морфология поверхности частиц) и дисперсий фармакологического назначения на их основе (седиментационная и агрегативная устойчивость, реологические характеристики).

На модельных смесях с различным соотношением $CaCl_2$/гиалуронан методом ИК-НПВО-спектроскопии определено соотношение, приводящее к максимальному ионному обмену в реальной системе, с учетом содержания координационной воды. Проведена аппроксимация полученных результатов на систему ГАП-гиалуронан при синтезе биоминеральных композиций ГАП в среде ГК.

Установлена связь коллоидно-химических свойств с характером взаимодействия симплексов и структурой координационного соединения ГАП-ГК.

Получены данные по регенеративным процессам после введения препаратов ГАП-ГК при моделировании патологий пародонтоза у животных.

ВЛИЯНИЕ ДЕНАТУРИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МИОГЛОБИНА

Крицкий М.М., Носков Б.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26, herr-morgenstern@yandex.ru

Влияние добавок различных денатурирующих агентов, таких как гидрохлорид гуанидина (GuHCl) или ионные ПАВ, на динамические поверхностные свойства водных растворов миоглобина определялось с помощью дилатационной поверхностной реологии, эллипсометрии, динамического рассеяния света и микроскопии при угле Брюстера. Для растворов чистого белка во всем диапазоне исследованных концентраций от $7{,}5\cdot10^{-7}$ до $7{,}5\cdot10^{-6}$ М форма кинетических кривых динамической поверхностной упругости близка к наблюдаемой ранее для растворов других глобулярных белков и позволяет сделать вывод о сохранении третичной структуры миоглобина при адсорбции на границе жидкость/газ [1]. На кинетических зависимостях для растворов миоглобин/GuHCl можно выделить, по крайней мере, две стадии резкого роста динамической поверхностной упругости, достигающей аномально высоких значений 250-300 мН/м вблизи равновесия. Этот результат сильно отличается от данных для растворов BSA/GuHCl или BLG/GuHCl, характеризующихся появлением локального максимума на кинетических зависимостях и последующим падением поверхностной упругости [1-3]. Наблюдаемые высокие значения поверхностной упругости могут быть связаны с образованием агрегатов миоглобина в поверхностном слое, что подтверждается данными эллипсометрии и микроскопии при угле Брюстера. Добавление ПАВ к раствору белка влечет за собой образование комплексов миоглобин/ПАВ, при адсорбции которых на зависимостях динамической поверхностной упругости наблюдается локальный максимум. В то же время результаты для растворов миоглобин/ПАВ отличаются от соответствующих данных для растворов смеси других глобулярных белков с ионными ПАВ, и на кинетических зависимостях динамической поверхностной упругости можно выделить большее число стадий, чем для ранее исследованных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства науки и технологии Тайваня (совместный проект № 16-53-52034 МНТ_а).

Список литературы:

1. B.A. Noskov, A.A. Mikhailovskaya, S.-Y. Lin, G. Loglio, R. Miller, Langmuir, 26 (2010) 17225.
2. B.A. Noskov, D.O. Grigoriev, A.V. Latnikova, S.-Y. Lin, G. Loglio, R. Miller, J. Phys. Chem. B, 113 (2009) 13398.
3. M.M. Tihonov, O.Y. Milyaeva, B.A. Noskov, Colloids and Surfaces B, 129 (2015) 114.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ИЗ СОЛЕЙ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (3+)

Спиридонов В.В.[1], Кузнецов В.В.[2], Панова И.Г.[1], Макарова Л.А.[1], Афанасов М.И.[1], Зезин С.Б.[1], Сыбачин А.В.[1], Ярославов А.А.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991 Ленинские горы, 1-3
[2] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, 125047 Миусская площадь, д. 9
E-mail: valik-kuzia@mail.ru

В работе получены и охарактеризованы полимерные композиты наночастиц маггемита и солей альгиновой кислоты, биосовместимых анионных полисахаридов. Нанокомпозиты синтезировали при комнатной температуре обработкой щелочных растворов соли Мора, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$, гипофосфитом натрия в присутствии полимера при разных соотношениях компонентов. Предложенная методика синтеза позволяет получать водорастворимые магниточувствительные материалы с регулируемым содержанием неорганической фазы. Роль макромолекул полисахарида заключается в ограничении роста и агрегации образующихся магнитных наночастиц. Формирование маггемита подтверждено методами рентгеноструктурного анализа и Мёссбауэровской спектроскопии. Средний размер наночастиц составляет 15 нм. Структура кристаллитов маггемита описывается гранецентрированной кубической сингонией типа шпинели. Методом ИК-спектроскопии показано, что наночастицы связаны с полимерной матрицей путем электростатических и координационных взаимодействий между поверхностными атомами маггемита и карбоксильными группами полисахарида. Показано, что нанокомпозиты являются ферромагнитными материалами, магнитные свойства которых зависят от содержания железа. При растворении в воде полученные нанокомпозиты образуют агрегативно устойчивые дисперсии, чувствительные к действию внешнего магнитного поля.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С УЧАСТИЕМ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Панова И.Г.[1], Дайнеко С.В.[1] , Кузнецов В.В.[2], Спиридонов В.В.[1], Сыбачин А.В.[1], Ярославов А.А.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991 Ленинские горы, 1-3
[2] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, 125047 Миусская площадь, д. 9
E-mail: valik-kuzia@mail.ru

Полиэлектролитные комплексы (ПК) представляют собой продукты взаимодействия противоположно заряженных полиионов. Это индивидуальные макромолекулы, физико-химические свойства которых определяются наличием гидрофильных и гидрофобных блоков и варьируются в зависимости от соотношения исходных компонентов. В работе изучены особенности самоорганизации ПК на основе природных полианионов - гуминовых кислот (ГК) и синтетических поликатионов: полидиаллилдиметиламмоний хлорида и полиэтиленимина. Определены условия для получения как нерастворимых, стехиометрических, так и нестехиометрических водорастворимых поликомплексов, характеризующихся высоким отрицательным, либо положительным зарядом и устойчивых к агрегации. Исследовано связывание гуминовыми кислотами и различными видами поликомплексов с их участием ионов никеля и меди. Показано, что сорбционная способность ПК сопоставима с сорбционной способностью гуминовых кислот. Обнаружено, что как двухкомпонентные поликомплексы, так и трехкомпонентные комплексы ПК/металл не диссоциируют в растворах солей одновалентных металлов, в кислой и щелочной среде. Вероятно, предположить, что существенную роль в стабилизации комплексов играют гидрофобные взаимодействия. Таким образом, поликомплексы ГК могут быть использованы в качестве эффективных адсорбентов для перевода ионов тяжелых металлов из легкорастворимой в нерастворимую форму.

АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ *N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Курмаз С.В.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, просп. Семенова, 1, E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Сверхразветвленные амфифильные полимеры являются эффективными прекурсорами для создания супрамолекулярных структур (мицелл, везикул, мембран и пр.) и гибридов нанометрового размера [1, 2]. Механизмы их самоорганизации разнообразны, а образующиеся структуры характеризуются различными формами и необычными свойствами. Эти особенности самоорганизующихся амфифильных сополимеров открывают значительные возможности для их биомедицинских приложений в качестве носителей лекарств, очистки белков, трансфекции генов, антибактериальных материалов, и в биомиметике [2]. Амфифильные сополимеры *N*-винилпирролидона разветвленного строения могут представлять альтернативу традиционным блок-сополимерам и дифильному ПВП [3] для различных биомедицинских приложений.

В данной работе, основываясь на данных динамического рассеяния света (ДРС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), обсуждаются вопросы самоорганизации в полярных средах амфифильных сополимеров N-винилпирролидона с ди(мет)акрилатами разветвленного строения, полученных по методу [4]. Представлены результаты инкапсулирования гидрофобного красителя (тетрафенилпорфирината цинка), флуоресцирующего в красной области спектра в органических растворителях, и биядерных нитрозильных комплексов железа с тиолсодержащими лигандами, являющихся перспективными донорами NO, в полимерные наночастицы с гидродинамическим радиусом менее 100 нм. Получены водорастворимые формы гидрофобных соединений и исследованы их строение/свойства комплексом физико-химических методом, включая ДРС и ПЭМ. Обсуждаются особенности их формирования в зависимости от строения и состава сополимера, структуры раствора, задаваемой концентрацией сополимера, и соотношения вещество : сополимер. Изучены фотохимические свойства (поглощение, люминесценция) наноструктур красителя в водных буферных растворах. С помощью флуоресцентной микроскопии показано, что нетоксичные полимерные частицы, загруженные красителем, проникают в клетки *HeLa* [5]. С учетом этого результаты настоящей работы являются перспективными для биомедицинской практики.

[1] Zhou Y. and Yan D., *Chem. Commun.*, **2009**, 1172.

[2] Zhou Y., Huang W., Liu j., Zhu X., and Yan D., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 4567.

[3] Kuskov A.N., Voskresenskaya A.A., Goryachaya A.V., Artyukhov A.A., Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., *J. of Materials Science-Materials in Medicine*, **2010**, *21*, 1521.

[4] Курмаз С.В., Пыряев А.Н., *Высокомолек. соед. Б.*, **2010**, *52*, 107.

[5] Курмаз С.В., Образцова Н.А., Балакина А.А., Терентьев А.А., *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2016**, *8*, 2097.

ДИФФУЗИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ИЗ МАКРОПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КРИОГЕЛЕЙ В ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Курская Е.А., Самойлова Н.А., Аскадский А.А.

ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28. kurskaya_e@mail.ru

В аэробных растворах NaCl наночастицы серебра (НЧС), стабилизированные амфифильными сополимерами малеиновой кислоты, подвергаются как агломерации, так и растворению с образованием неорганических соединений серебра. Это вызывает изменение свойств НЧС и отражается на характере их спектров в видимой области длин волн и данных просвечивающей электронной микроскопии. Однако при добавлении в систему низкомолекулярных органических аминов (эфиров аминокислот, аминосахаров, гистамина, холина, ацетилхолина) образуются комплексы с ионизированными карбоксильными группами остатков малеиновой кислоты. Образующиеся электростатические комплексы, дополнительно стабилизированные Н–связями и гидрофобными взаимодействиями, менее чувствительны к величине ионной силы среды без потери растворимости в водной среде. Стабилизационный эффект усиливается, если помимо аминов в систему введены добавки неионогенных водорастворимых полимеров-стабилизаторов (например, полисахаридов, ПВС). Установлено, что образующийся дополнительный стерический стабилизационный слой значительно снижает процессы агломерации и окислительной деструкции НЧС в аэробных растворах NaCl.

Учитывая бактерицидные свойства серебра, появляется возможность использования растворов стабилизированных наночастиц в биомедицинских областях в физиологических условиях (154 мМ NaCl), например, в составе нанокомпозитных (НК) Ag-полимерных макропористых криогелей в качестве биоразлагаемых и биосовместимых повязок на раны с пролонгированным бактерицидным действием. В качестве полимеров-гелеобразователей могут использоваться полимеры с ВКТР, например, ПВС, крахмал, агар и др. Установлено, что диффузионная способность стабилизированных НЧС из криогелей в водные растворы NaCl зависит от многих условий: от режима замораживания и оттаивания НК полимерной системы (обеспечивающего пористость, набухаемость и другие свойства криогелей), от вида амина и полимера-стабилизатора НЧС, от режима нагревания на стадии, предшествующей криоструктурированию. Так было установлено, что (в отличие от нагревания при 60°С) нагревание полимерной смеси, содержащей стабилизированные НЧС и раствор ПВС, при 90°С приводит к прекращению диффузии НЧС из криогелей ПВС в воду и водные растворы NaCl. При этом на 8-10 градусов возрастает температура плавления таких НК криогелей. Выясняется природа происходящих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Проект № 15-03-09337а.

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

Кущев П.О.[1], Кузнецов В.А.[1], Благодатских И.В.[2]

[1] Воронежский государственный университет, Воронеж, Университетская пл. 1
[2] ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail: peter.kuschev@gmail.com

Водные дисперсии полимеров с узким распределением частиц по размерам привлекают к себе внимание многих исследователей по причине возможности их применения в системах с целевой доставкой лекарственных веществ и контролируемым высвобождением. Для транспортировки лекарств необходимы чувствительные полимерные частицы, устойчивые в растворах различных электролитов. Устойчивость термочувствительных водных дисперсий в растворах электролитов изучена на примере поли-N-изопропилакриламида (ПИПАм) и поли-N-изопропилметакриламида (ПИПМАм) [1,2].

В настоящее время особое место среди термочувствительных полимеров занимает поли-N-винилкапролактам (ПВК), который обладает свойствами термочувствительности, аналогичными ПИПАм и ПИПМАм, но при этом обладает заметно более низкой цитотоксичностью [2]. В ряде работ представлены микрогели на основе ПВК с различными способами стабилизации [3-6]. В тоже время, для расширения спектра практически значимых свойств гелей на основе ПВК, в структуру наночастиц целесообразно введение звеньев другим сомономеров к числу которых можно отнести N-винилазолы. Введение таких звеньев позволяет изменить границы термочувствительности, усилить комплексообразующие свойства частиц дисперсии и коллоидную стабильность.

В настоящей работе проведено исследования термочувствительных свойств и коллоидной стабильности сшитых микрогелей на основе N-винилкапролактама и 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола и N,N-диметиламиноэтилметакрилата синтезированных в условиях эмульсионной полимеризации.

Исследования влияния температуры на гидродинамический радиус частиц синтезированных наногелей показало, что введение в состав наногелевых частиц звеньев вышеуказанных мономеров приводит к изменению характера этой зависимости при сохранении их коллоидной стабильности. Показано, что изменения размера частиц зависит от природы и содержания сомономера в составе наночастиц дисперсии.

Ссылки

[1] Tauer K, Gau D, Schulze S, Volkel A, Dimova R, *Colloid Polym Sci*, **2009** *287*, 299–312.
[2] Vihola H, Laukkanen A, Valtola L, Tenhu H, Hirvonen J, *Biomaterials*, **2005,** *26*, 3055–3064.
[3] Wang Y, Nie J, Chang B, Sun Y, Yang W, *Biomacromolecules,* **2013,** *14*, 3034–3046.
[4] Imaz A, Forcada J, *J Polym Sci,* **2008,** *A1(46)*, 2510–2524.
[5] Kuznetsov V. A., Kushchev P. O., Blagodatskikh I. V., Ostankova I. V., Vyshivannaya O. V., Sleptsova O. V., *Colloid Polym Sci,* **2016**, *294*, 889–899.
[6] П.О. Кущев, В.А. Кузнецов, И.В. Благодатских и др., *Сорбционные и хроматографические процессы*, **2015**, *1*, 60-66.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ *N*-ВИНИЛАМИДОВ

Лавлинская М.С., Кузнецов В.А., Шаталов Г.В.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Университетская пл., 1
e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

Наличие склонности к комплексообразованию полимеров на сонове N-виниламидов обусловлено строением боковых заместителей, содержащих доступные карбонильные группы, характеризующиеся неравномерным распределением электронной плотности. Введение в макроцепь новых типов функциональных групп, например азольных циклов, позволяет повышать комплексообразующие свойства таких макромолекул. Цель работы – изучение влияния состава сополимеров *N*-винилкапролактама (ВК), *N*-винилформамида (ВФ) с 1-винил-3,5-диметилпиразолом (ВДМП), 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом (МДМП) на экстракционые характеристики незаменимых α-аминокислот гистидина (His), триптофана (Trp), треонина (Thr) при жидкостной экстракции.

Радикальной полимеризацией в диоксане в присутствии инициатора ДАК получены сополимеры ВК-ВДМП, ВК-МДМП, ВФ-ВДМП и ВФ-МДМП с различным содержание мономерных звеньев в макроцепи. Методами УФ- и ИК-спектроскопии установлены их составы. Найдено, что растворимость синтезированных сополимеров зависит от их состава.

Жидкостную экстракцию α-аминокислот проводили в дувухфазных водно-солевых системах, содержащих сульфат аммония, и соотношением водно-солевой и полимерной фаз, равным 10:4, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее с использованием других полимеров [1].

Установлено что, использование экстракционных систем на основе синтезированных сополимеров позволяет достичь практически полного извлечения аминокислот при однократном экстрагировании, а сополимеры обладают более высокой экстракционной способностью по сравнению с гомополимерами ПВФ и ПВК, что объясняется появлением в макроцепи новых типов функциональных групп, так же принимающих участие во взаимодействии с α-аминокислотами. Сополимеры, содержащие звенья ВДМП, характеризуются несколько более высокими значениями экстракционных характеристик по сравнению с сополимерами, в макроцепь которых входят звенья МДМП. Стоит отметить, что наиболее полное извлечение α-аминокислот наблюдается в случае наименьшего содержания звеньев с пиразольным циклом, оказывающих «разрыхляющее» действие на расположение боковых заместителей, и повышающих таким образом стерическую доступность функциональных групп макромолекул, участвующих во взаимодействии с α-аминокислот.

Литература

1. Быковский Д.В., Мокшина Н.Я., Кузнецов В. А., Пояркова Т.Н., Шаталов Г.В. *Известия вузов: Химия и химическая технология*, 2014, т. 57, с. 73-77.

СОПОЛИМЕРЫ *N*-ВИНИЛАМИДОВ С *N*-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ГИСТИДИНА

Лавлинская М.С.[1], Быковский Д.В.[1], Кузнецов В.А.[1], Шаталов Г.В.[1], Мокшина Н.Я.[2]

[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Университетская пл., 1
[2]ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А. Гагарина" Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54 а
e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

Выделение и определение аминокислот из культуральных и ферментативных жидкостей является одной из важнейших задач при их производстве. Перспективным решением задачи выделения аминокислот является использование двухфазных водно-солевых экстракционных систем на основе водорастворимых полимеров. Экстракционные водно-солевые системы на основе полимеров характеризуются высокими степенями извлечения аминокислот, экспрессностью и дешевизной. Цель данной работы – синтез сополимеров *N*-винилформамида (ВФ), *N*-винилкапролактама (ВК) и *N*-винилимидазола (ВИ) для изучения их экстракционных свойств по отношению к α-аминокислоте гистидину в условиях жидкостной экстракции.

Радикальной полимеризацией в диоксане в присутствии инициатора ДАК получены сополимеры ВК-ВФ, ВК-ВИ и ВФ-ВИ с различным содержание мономерных звеньев в макроцепи. Жидкостную экстракцию гистидина проводили в дувухфазных водно-солевых системах, содержащих сульфат аммония, и соотношением водно-солевой и полимерной фаз, равным 10:4.

Установлено, что использование сополимеров в двухфазных экстракционных системах позволяет достичь практически полного извлечения гистидина при однократном экстрагировании. Эффективность этих систем, убывающая в ряду ВК-ВИ>ВФ-ВИ>ВК-ВФ, превышает ее для аналогичных на основе гомополимеров. Одной из причин повышения экстракционных характеристик в системах на основе сополимеров по сравнению с системами на основе гомополимеров, это появление новых стерически доступных функциональных групп в макромолекулах. Более высокая эффективность сополимеров, содержащих звенья ВИ, объясняется наличием в имидазольном цикле высокоосновного атома азота, более всех склонного к комплексообразованию из всех представленных типов звеньев. В свою очередь более высокая эффективность сополимера ВК-ВИ по сравнению с ВФ-ВИ объясняется большим объемом капролактамового заместителя, склонного к комплексообразованию, и «разрыхляющего» боковые заместители полимерной цепи, делая, таким образом, активные центры более стерически доступными.

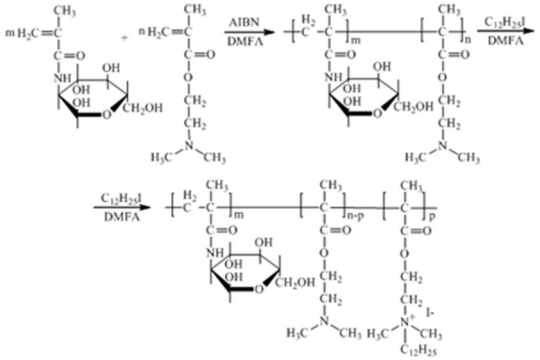
Кроме того, найденакорреляция между характером изменения степени извлечения R и гидродинамического радиуса R_h от состава сополимера: более развернутой конформации соответствует большее значение R. Это связано с тем, что большему значению R_h соответствует более развернутая конформация макромолекул, приводящая к увеличению доступности активных центров макромолекул.

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ В БЕССОЛЕВЫХ ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Андреева Л.Н.[1], Некрасова Т.Н.[1], Назарова О.В.[1], Лебедева Е. В.[2], Безрукова М.А.[1], Золотова Ю.И.[1], Цветков Н.В.[1], Панарин Е.Ф.[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
[2] СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
E-mail: e.lebedeva@spbu.ru

Радикальной сополимеризацией и реакцией в цепях получены тройные сополимеры 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и с варьируемым содержанием N,N-диметил-N-додецил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний



иодида. На основе анализа наносекундных времен релаксации показано, что в водных растворителях сополимеров, содержащих >10 мол.% додецильных групп, формируется компактная структура с высокой внутримолекулярной заторможенностью участков цепи. При этом заряженные четвертичные аминогруппы $>N^{+}<$ оказываются экранированными от контактов с водой. Это приводит к тому, что полиэлектролитный эффект в бессолевых водных растворах выражен гораздо слабее, чем в растворах в ДМСО. Характеристическая вязкость полимеров в бессолевых растворах определена по методу Wolf `a [1] и Fuoss`a [2], Оценка равновесной жесткости (сегмент Куна) алкилированных макромолекул в бессолевых растворах, выполненная на основе гидродинамической теории H. Yamakava, M. Fujii [3] из данных по вискозиметрии, равна ~ (150±50) Å в воде и (750±250) Å в ДМСО. Изменение собственной анизотропии алкилированных образцов в ДМСО показало, что в области концентраций от 2.5 до 0.5 г/дл электростатические взаимодействия приводят к изотропному увеличению размеров макромолекулярного клубка. В интервале концентраций от 0.5 до 0.02 г/дл наблюдается увеличение равновесной жесткости ~ в 4 раза.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума РАН 1П.

Ссылки

[1] B.A. Wolf, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2007**, *28*, 164.
[2] R.M. Fuoss, U.P. Strauss, *J. Polym. Sci*., **1948**, *2*, 246.
[3] H. Yamakava, M. Fujii, *Macromolecules,* **1974**, *7*, 128.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ В РАСТВОРАХ

Лебедева Е.В.[1], Цветков Н.В.[1], Перевязко И.Ю.[1], Лезов А.А.[1], Петров М.П.[1], Михайлова М.Е.[1], Кривошапкин П.В.[1], Мартаков И.С.[2], Торлопов М.А.[2]

[1] Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9, Санкт-Петербург, Россия, 199034
[2] Лаборатория химии растительных полимеров ИХ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Первомайская, 48, Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 167982
E-mail: N.Tsvetkov@spbu.ru

Создание и исследование нанокомпозитов, в которых в качестве матриц используются полимеры, а наполнителями являются металлические наночастицы, в настоящее время получило широкое распространение. Хорошим кандидатом на роль такой полимерной матрицы является нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ). Введение наночастиц металлов придает материалам на основе целлюлозы особые свойства. Сферы применения металл-полимерных нанокомпозитов разнообразны: каталитические системы, удешевление производства различных приборов и устройств, в которых ранее применялись пластины из чистого металла, производство медицинских и санитарно-гигиенических изделий, обладающих бактерицидными и антимикробными свойствами.
В работе изучены гидрозоли НКЦ, наноразмерные гибриды состава НКЦ – Al_2O_3 (с различным содержанием оксида металла в гибриде), а также оксид Al_2O_3. Исследования выполнены методами молекулярной гидродинамики и оптики (динамическое рассеяние света, вискозиметрия, денситометрия, седиментационный анализ, рефрактометрия, двойное лучепреломление в потоке, вынужденный дихроизм в электрическом поле).
Получены сведения о гидродинамических и оптических характеристиках изучаемых частиц НКЦ, оксидов металлов и гибридов в воде. Обнаружено, что все исследуемые системы обладают значительной полидисперсностью по размерам. Получены количественные данные о коэффициентах поступательного и вращательного трения, характеристической вязкости, седиментации, плотности и двойного лучепреломления в потоке как для НКЦ и гибридов на их основе, так и для частиц оксидов металлов. Выполнен анализ размеров и формы НКЦ по данным о коэффициентах поступательной и вращательной диффузии с использованием моделей эллипсоида вращения (формулы Перрена) и цилиндра [1]. Показано, что оптические характеристики гидрозолей НКЦ определяются вкладом, вносимым в двойное лучепреломление в потоке и электрический дихроизм крупными частицами с характерными продольными размерами от 1500 нм и выше. Гидродинамических размеры гибридных частиц отличаются от таковых для исходной НКЦ.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10148), часть экспериментальных данных получена в РЦ СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники».

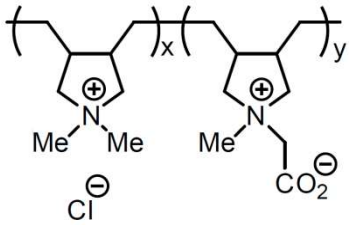
Ссылки
[1] García de la Torre J., López Martínez M.C., Mercedes Tirado M., *Biopolymers*, **1984**, *23*, 611

СОПОЛИМЕРЫ ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И 2-(ДИАЛЛИЛ(МЕТИЛ) АММОНИО) АЦЕТАТА: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ИОННОЙ СИЛЫ СРЕДЫ НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Лезов А.А.[1], Власов П.С.[1], Лезова А.А.[1], Самохвалова С.А.[1], Лебедева Е.В.[1], Полушина Г.Е.[1], Цветков Н.В.[1]

[1] СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
E-mail: a.a.lezov@spbu.ru

Создание сополимеров и разветвленных структур со случайно распределёнными группами, способными к ионизации в результате диссоциации, и исследование их молекулярных свойств вызывает большой интерес среди исследователей, работающих в науке о полимерах. Этот интерес обусловлен высоким потенциалом их практического применения для создания сенсоров, разработке систем молекулярной электроники и возможностью использования таких систем в медико-биологических целях. Полиэлектролиты и полицвиттерионы, содержащие пирролидиниевые циклы, привлекают большое внимание в связи с их высокой гидрофильностью и электрохимической стабильностью.



В представляемой работе исследуются образцы сополимера диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) и 2-(диаллил(метил)аммонио) ацетата (ДАМА). После диссоциации мономеры ДАДМАХ способны нести положительный заряд, а мономеры ДАМА содержат группы как с положительным так и с отрицательным зарядами. В работе были использованы методы динамического и статического рассеяния света, вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке. Для полимер гомологической серии образцов сополимера с содержанием мономера ДАДМАХ 30% и мономера ДАМА 70% были получены уравнения Марка-Куна-Хаувинка в средах с разной ионной силой, определена равновесная жесткость A=5 нм. Было установлено, что при концентрации соли ниже 0,1 М сополимер состава 3/7 проявляет свойства, характерные для полиэлектролитов, тогда как при более высоких концентрациях NaCl сополимер проявляет свойства характерные для полицвиттерионов.

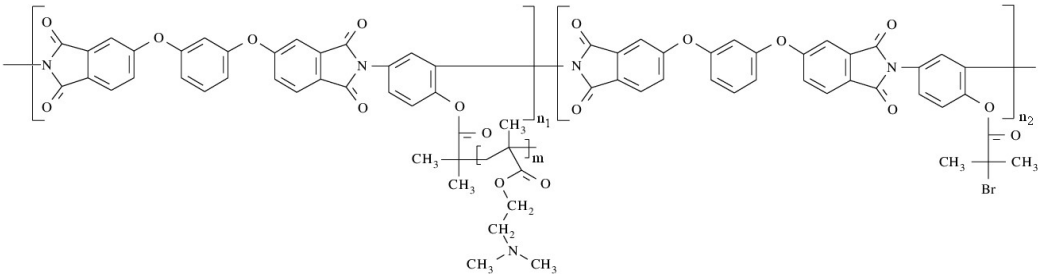
Благодарность
Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ мол-а-дк 16-33-60104).
Ряд исследований, представленных в работе был выполнен на оборудовании ресурсных центров: Магнитно-резонансные методы исследования и Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники научного парка Санкт Петербургского Государственного Университета.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫМИ ЩЕТКАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА С ПРИВИТЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ-N-ДИМЕТИЛ-2-АМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Лезов А.А.[1], Некрасова Т.Н.[2], Андреева Л.Н.[2], Мелешко Т.К.[2], Иванова А.С.[2], Якиманский А.В.[2], Цветков Н.В.[1]

[1] СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
E-mail: a.a.lezov@spbu.ru

В последнее время растет интерес к изучению наночастиц благородных металлов. Это связано с их необычными физическими свойствами. Результаты многочисленных исследований наночастиц золота, серебра и др. металлов, стабилизированных как синтетическими, так и природными полимерами, демонстрируют широкие перспективы их использования в качестве наноматериалов для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств, для получения высокоэффективных и избирательных катализаторов, для синтеза новых композитных материалов, которые могут использованы в современной медицине, фармакологии, косметике, пищевой промышленности.



В представляемой работе наночастицы серебра (НЧС) получали смешением водных растворов полимерной щетки на основе полиимида с привитыми цепями поли-N-диметил-2- аминоэтилметакрилата с водным 0.3 M $AgNO_3$ при комнатной температуре. Реакция получения НЧС имеет латентный характер в течение нескольких часов. Процесс восстановления наночастиц контролировали по появлению полосы плазмонного резонанса (ППР) (λ_{max}=430-440нм) в спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, характерной для НЧС. Полученные растворы лиофильно сушили. После повторного растворения положение и максимум полосы ППР сохранялся. Таким образом, в результате реакции восстановления удается получить стабильные НСЧ, причем в качестве восстановителя и стабилизатора выступает полимерная щетка. Распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам, полученные в растворе исходных полимерных щеток характеризовались одним основным пиком, тогда как наличие в системе НЧС приводило к появлению в распределениях пика, соответствующего более крупным частицам. Следует отметить, что растворы НСЧ, стабилизированные полимерными щетками, сохраняют свою стабильность в течение по крайней мере полугода.

Благодарность
Авторы признательны РНФ (№ 16-13-10148) и Научному парку СПбГУ за оказанную поддержку исследований.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТОМ НАТРИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ И ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ.

Ефремов В.В.[1], Лосева Е.М. [1], Литманович Е.А. [1]

[1]*Московский Государственный Университет имени Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1.*

Yevv95@gmail.com

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК), как правило, стабилизированы системой межцепных солевых связей. Однако, если ионизация одного из полимерных компонентов подавлена, ПЭК могут образовываться за счет более слабых взаимодействий. В этих случаях возникает новое ценное свойство таких систем – термочувствительность. В данной работе исследованы смеси водных растворов полистиролсульфоната натрия (ПСС) с неионизованной полиакриловой кислотой (ПАК) с целью получения новых термочувствительных водорастворимых полимерных композиций.

В разбавленных растворах смеси неионизованной ПАК с ПСС исследованы методами динамического и статического светорассеяния. Показано, что гидродинамический радиус рассеивающих частиц в смесях существенно превосходит размеры индивидуальных макромолекул ПАК и ПСС. Средневесовая молекулярная масса, определенная методом статического светорассеяния, вдвое превышает расчетную величину для раствора смеси невзаимодействующих компонентов. Полученные результаты свидетельствуют об образовании ПЭК. Движущей силой комплексообразования могут служить ион-дипольные взаимодействия между карбоксильными группами ПАК и функциональными группами полианиона. Это предположение подтверждается данными о влиянии температуры на размер частиц комплекса. Установлено, что степень связывания полимерных компонентов зависит от длины цепи ПСС.

Установлено, что изменение концентрационного режима кардинально меняет реологические свойства системы: если в разбавленных растворах вязкость практически не зависит от состава смеси, то в полуразбавленном режиме вязкость комплексов существенно превышает вязкость исходных полимерных компонентов и резко растет с ростом концентрации. Обнаружено, что зависимость приведенной вязкости от состава смеси проходит через максимум при определенном соотношении функциональных групп, что отвечает наиболее полному связыванию полимерных компонентов и максимальному структурированию раствора.

НОВЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИДА, СОДЕРЖАЩИЕ ФЛУОРОФОРНЫЕ ГРУППИРОВКИ

Ощепкова М.В. [1], Ощепков А.С. [2], Лозинский В.И. [1]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация*
loz@ineos.ac.ru

Одним из интенсивно развивающихся современных направлений химии высокомолекулярных соединений является создание полимерных материалов с заданными оптическими свойствами (в частности, параметрами поглощения света и люминесценции в требуемом спектральном диапазоне) [1]. Обычно хромофор вводят в химическую структуру основной или боковой полимерной цепи, что обеспечивает равномерное распределение и его прочное удерживание в объеме создаваемого материала. Для этого получают полимеризующиеся мономеры, содержащие необходимые функциональные группировки, или специальные хромофорсодержащие сомономеры используют для синтеза поликонденсационных полимеров [2–4].

В данной работе получены гели на основе поли(N,N-диметилакриламида), сшитого с помощью N,N’-метилен-бис-акриламида, а в качестве флуоресцентного мономера включающие N-фенил-4-аллиламино-1,8-нафталимид [5]. Синтез проводился в среде формамида при температурах от 6 до 25ºС в течение 24 ч. Инициирование – с помощью окислительно-восстановительной системы персульфат аммония / N,N,N’,N’-тетраметилэтилендиамин.

Показано, что выход гель-фракции и степень набухания полученных полимерных сеток в формамиде и в воде зависят от исходной концентрации и мольного соотношения сомономеров, концентрации инициаторов и температуры синтеза.

Найдено, что температура синтеза влияет на интенсивность флуоресценции образующихся полимерных систем; максимальное значение которой оказалось свойственно гелям, полученным при 6ºС. Также для синтезированных гелей продемонстрировано проявление сольватохромного эффекта, т.е. зависимости спектральных характеристик материала от природы растворителя, в котором набухает трехмерная полимерная сетка.

Ссылки

[1]. Гиллет Дж. *Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М.: Мир,* **1988***,* 440 с.
[2]. Wang B., Guan X., Hu Yu., Zhi Su *// Polym. Adv. Technol.* **2007.** *V. 18.* P. 529.
[3]. Kukhta A., Kolesnik E., Grabchev I., Sali S. *// J. Fluoresc.* **2006***. V. 16.* P. 375.
[4]. Барашков Н.Н. *// Успехи химии.* **1985.** *Т. 54. № 7.* С. 1175.
[5]. Ощепкова М.В., Ощепков А.С., Заборина О.Е., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Лозинский В.И. *// Высокомолекулярные соединения. Серия Б,* **2015***, том 57, № 6,* с. 437–443

АГРЕГАТИВНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И БУТИЛАКРИЛАТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Черникова Е.В.[1], Плуталова А.В.[1], Вишневецкий Д.В.[1], Лысенко Е.А.[1], Серхачева Н.С.[2], Прокопов Н.И.[2]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
[2] Московский технологический университет. Институт тонких химических технологий, Москва, пр. Вернадского, 86
E-mail: ealysenko@rambler.ru

Методом псевдоживой радикальной ОПЦ-полимеризации с использованием дибензилтритиокарбоната синтезированы тройные сополимеры акриловой кислоты (АК), N-изопропилакриламида (НИПАМ) и н-бутилакрилата (БА) различной длины с блочным или блочно-статистическим характером чередования звеньев: П(АК-*со*-НИПАМ)$_{25}$-*блок*-ПБА$_{70}$-*блок*-П(АК-*со*-НИПАМ)$_{25}$ (I); П(АК-*со*-НИПАМ)$_{25}$-*блок*-ПБА$_{255}$-*блок*-П(АК-*со*-НИПАМ)$_{25}$ (II); ПАК$_{32}$-*блок*-ПНИПАМ$_{17}$-*блок*-ПБА$_{135}$-*блок*-ПНИПАМ$_{17}$-*блок*-ПАК$_{32}$ (III) – нижние индексы указывают среднечисловые степени полимеризации соответствующих блоков.

Методом динамического светорассеяния показано, что при комнатной температуре (25^{o}C) в области нейтрального pH сополимер (I) существует преимущественно в виде индивидуальных клубков, в то время как сополимеры (II) и (III) образуют мицеллы с гидрофобным ПБА-ядром и гидрофильной ПАК/ПНИПАМ-короной. Для всех сополимеров обнаружена склонность к межцепной (I) или межмицеллярной (II, III) агрегации НИПАМ-звеньев. Возможная причина агрегации – десольватация и гидрофобизация НИПАМ-звеньев в короне за счет близости гидрофобного ядра и конкуренции со стороны АК-звеньев за связывание с молекулами воды. Для блочно-статистических сополимеров (I) и (II) склонность к агрегации была максимальна в кислых средах, минимальна в нейтральных, и вновь усиливалась при переходе к щелочным pH. Увеличение температуры также сопровождалось увеличением размеров агрегатов. Для мультиблок-сополимера (III) размеры межмицеллярных агрегатов оказались малочувствительны к изменениям pH и температуры, что можно связать с пространственной сегрегацией блоков в короне [1].

Таким образом, используя тройные сополимеры АК, БА и НИПАМ различной молекулярной массы и характера чередования звеньев, а также варьируя температуру и pH, можно получать полный спектр наноразмерных макромолекулярных структур от одиночных клубков до мицелл и межмицеллярных агрегатов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 15-13-30007)

Ссылки
[1] Chernikova E.V. et al., *Polymer Science, Ser. B*, **2016**, *58*, 564.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИКИСЛОТ С МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПАВ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ

Мечтаева Е.В., Зорин И.М., Билибин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
mechtaeva.lisa@gmail.com

Полиэлектролит-коллоидные комплексы (ПЭКК) представляют собой соединения полиэлектролитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ), сформированные за счет ионных связей и гидрофобных взаимодействий. Достаточно хорошо известны ПЭКК, полученные из синтетических поликислот и «классических» катионных ПАВ (например, цетилтриметиламмоний бромид). Формирование ПЭКК на основе полифункциональных органических низкомолекулярных ионов в современной литературе практически не представлено, хотя ионная сшивка полиэлектролитов с участием неорганических ионов широко распространенный и применяемый процесс. В рамках данной работы исследовалась возможность получения нерастворимых ПЭКК и гелей на их основе, за счёт образования трёхмерно-сшитой сетки при взаимодействии поликислот с многофункциональными аминами и мультифункциональными производными природных аминокислот. Интерес к использованию ПАВ на основе природных аминокислот обусловлен их биосовместимостью и способностью к биодеструкции, что открывает возможность для разработки на их основе средств доставки лекарственных препаратов.

В качестве объектов исследования были выбраны полиакриловая кислота (ПАК) и поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (ПАМПС). В качестве противоионов рассматривали тетраэтиленпентамин, а также глициновые, валиновые и лизиновые эфиры гександиола, декандиола, додекандиола. Методами турбидиметрии, ДРС, спектрофлюориметрии исследовано формирование комплексов в водных растворах при различном стехиометрическом соотношении компонентов, влияние функциональности и гидрофобности аминокомпонента на образование комплекса и его характеристики в дисперсиях и в конденсированном состоянии. Изучение поликислот разной природы и поверхностно-активных веществ с разной структурой и свойствами (в частности гидрофобностью хвоста) позволяет выявить основные закономерности в образовании нерастворимых ПЭКК, что, в дальнейшем, даёт возможность прогнозировать, на начальном уровне, их получение в других системах, в частности, при генерации полиэлектролита *in situ* из ионно-связанного мономера.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-03-08690а, 16-03-00803а и 16-33-00258мол_а,) и ресурсных центров СПбГУ: Оптические и лазерные методы исследования вещества, Рентгенодифракционные методы исследования, Образовательный ресурсный центр по направлению химия, Магнитно-резонансные методы исследования.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ХИМОТРИПСИНА

Митусова К.А.[2], Титова А.В.[1,2], Боровикова Л.Н.[1], Киппер А.И.[1], Писарев О.А.[1,2]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. 31*
[2] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29*
E-mail: mitusova.kseniya@mail.ru

Цель настоящей работы – синтез агрегативно стабильных нанокомпозитов на основе протеолитического фермента химотрипсина (ХТ) и наночастиц серебра (Ag), а также изучение их спектральных и размерных свойств. Выбор компонентов нанокомпозитов определялся конкретной задачей по созданию ранозаживляющего препарата, который был бы способен к гидролизу некротизированных тканей и уменьшал вязкость раневого отделяемого. Известно, что нативный ХТ быстро теряет свою активность в условиях стойкого ацидоза (закисления раневого ложа) при pH ниже 7, который развивается в гнойных и ожоговых ранах. С другой стороны, в связи с бактерицидными свойствами ионов серебра его нанокомпозиты могут служить основой для создания препаратов, существенно снижающих микробную нагрузку (в том числе и госпитальными штаммами) на такие раны.

Синтез НК Ag-ХТ осуществлен в ходе реакции восстановления нитрата серебра ($AgNO_3$) боргидридом натрия ($NaBH_4$) в водной среде в присутствии ХТ при атмосферном давлении и температуре 4^0C:

$$AgNO_3 + NaBH_4 + H_2O \rightarrow Ag + NaNO_3 + B(OH)_3 + H_2\uparrow.$$

C_{XT} = 0.1 масс.%, C_{Ag} = 0.005 и 0.01 масс.%.

ХТ, с одной стороны, являлся стабилизатором наночастиц в растворе, с другой стороны – в ходе реакции восстановления осуществлялась иммобилизация ХТ на наночастицах Ag. Пик поглощения свободного золя Ag приходился на λ = 380 нм , что соответствует положению полосы поглощения наночастиц Ag в водной среде**.** В присутствии ХТ происходило значительное смещение пика поглощения Ag в область λ=420–430 нм. По всей видимости, это связано с формированием на поверхности наночастиц адсорбированного слоя ХТ и появлением хромофорных групп, образовавшихся при взаимодействии активных групп ХТ с поверхностью металлической наночастицы.

Показано, что равновесное значение гидродинамического радиуса (R_h) НК устанавливалось в течение недели. Исследование влияния параметра β, равного отношению количества молей $NaBH_4$ к количеству молей $AgNO_3$, на величины R_h показало, что при C_{Ag} = 0.005 масс.% агрегативно стабильные НК с унимодальным распределением по размерам ($R_h \approx 50$ нм) образовывались при значении параметра β = 3. Для C_{Ag} = 0.01 масс.% НК с унимодальным распределением по размерам образовывались при β = 6 ($R_h \approx 80$ нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант мол_а № 16-33-00891).

ОБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

Михайлова М.Е.[1], Цветков Н.В.[1], Губарев А.С.[1], Лебедева Е.В.[1], Лезов А.А.[1], Коломиец И.П.[1], Убыйвовк Е.В.[1], Гирбасова Н.В.[1], Билибин А.Ю.[1], Шифрина З.Б.[2], Некрасова Т.Н.[3]

[1] СПбГУ, ул. Ульяновская д.1, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия
[2] ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334, Россия
[3] ИВС РАН, Большой пр. В.О., 31, , Санкт-Петербург, 199004, Россия
E-mail:
(m.e.mikhailova@spbu.ru, mari1978@mail.ru)

В последние десятилетия не ослабевает научный интерес к исследованию наночастиц (НЧ) на основе металлов. Это объясняется тем промежуточным положением, которое занимают наночастицы, находясь между атомно-молекулярным и конденсированным состоянием вещества, и демонстрируя уникальные свойства, которые находят свое применение в широком спектре приложений [1].

Вопрос стабилизации НЧ является важным для последующего прикладного аспекта. Недавно была продемонстрирована возможность формирования и стабилизации НЧ в растворах полимеров без дополнительных восстановителей и стабилизаторов [2, 3]. В настоящем исследовании рассматриваются особенности формирования и стабилизации НЧ в присутствии разветвленных полимеров различной топологии. На начальном этапе исследований был проведен тщательный анализ исходных полимеров комплексом экспериментальных методов, включающих в себя скоростную седиментацию, динамическое рассеяние света, оптические исследования. Для образования и стабилизации НЧ было выбрано две различные полимерные системы: сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры (с вариацией химической структуры [4]) и полиэтиленгликоль, модифицированный аминогруппами или дендритными фрагментами, содержащими аминогруппы, по концам полимерной цепи. Металлосодержащие НЧ были визуализированы методом ТЭМ. Проведено сопоставление полученных гидродинамических характеристик исходных полимеров и композитов, содержащих НЧ. Получена информация о влиянии вариаций химической структуры разветвленных полимеров на формирование и стабилизацию НЧ.

Благодарность
Авторы признательны РНФ (№ 16-13-10148) и Научному парку СПбГУ за оказанную поддержку исследований.

Ссылки
[1] Hardy J., Schacher F., Functional Metallosupramolecular Materials. *RSC:Cambridge* **2015.**
[2] T.N. Nekrasova, L.N. Andreeva, et al. *Polym. Sci. A* **2015**, *57*, 103.
[3] D.G. Morgan, B.S. Boris, et al. *Langmuir* **2014**, *30*, 8543.
[4] N.V. Tsvetkov, A.S. Gubarev, et al. *Polym. Int.* **2016**, doi:10.1002/pi.5298.

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Михайлова М.Е.[1], Цветков Н.В. [1], Китаева А.К. [1], Коломиец И.П.[1]

[1] *СПбГУ, Ульяновская д.1, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия*
E-mail:
(m.e.mikhailova@spbu.ru, mari1978@mail.ru)

Изучение электрического двойного лучепреломления разбавленных растворов полимеров является эффективным методом анализа вращательной подвижности и электрооптических характеристик макромолекул. Значения коэффициентов вращательной диффузии сильно зависят от размеров и конформации макромолекул, а также позволяют судить об их кинетической жесткости. Изучение молекулярно-массовой зависимости равновесной константы Керра (К) позволяет определять величину и направление дипольного момента мономерного звена полимера, а в ряде случаев позволяет определить основной конформационный параметр макромолекул – их равновесную жесткость.

Недавно путем полимеризации мономеров в мицеллярном состоянии в растворах было синтезировано несколько гомологических рядов гребнеобразных полимеров, различающихся химической структурой бокового фрагмента [1]. Было проведено комплексное исследование их гидродинамических и оптических свойств, что позволило получить информацию о влиянии условий синтеза на молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров [2, 3].

Данная работа представляет результаты исследования электрооптических свойств этих полимеров методами равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления. Наличие в нашем распоряжении нескольких гомологических рядов полимеров в широком диапазоне молекулярных масс позволило изучить влияние вариации химической структуры бокового фрагмента на электрооптические свойства макромолекул. Кроме того, был обнаружен необычный факт, а именно, наличие молекулярно-массовой зависимости равновесной константы Керра в гауссовой области. Этот экспериментальный факт противоречит имеющимся на данный момент теориям электрооптических свойств макромолекул в растворах, которые предсказывают постоянство значений константы Керра полимера в гауссовой области. Полученная информация является важным шагом в направлении дальнейшего развития представлений о природе электрооптического эффекта в гребнеобразных полимерах

Благодарность
Авторы признательны РФФИ (№ 15-03-08506а) и Научному парку СПбГУ за оказанную поддержку исследований.

Ссылки

[1] Bilibin A.Y., Shcherbinina T.M., et al. *Colloid and Polymer Science* **2015**, *293*, 1215.
[2] Tsvetkov N.V., Mikusheva N.G., et al. *Eur. Polym. J.* **2016**, *75*, 251.
[3] Tsvetkov N.V., Mikhailova M.E., et al. *International Journal of Polymer Anal. Charact.* **2016**, *22*, 27.

ГИБРИДНЫЕ ЦЕПИ ГИДРОФОБНОГО ПОЛИМЕРА И АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Квятковский А.Л., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Физический факультет 119991, Москва, Ленинские горы 1, стр.2
E-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

Мицеллярные цепи поверхностно-активных веществ (ПАВ) – длинные червеобразные агрегаты в форме гибких цилиндров, образованные амфифильными молекулами ПАВ в водной среде. Молекулы ПАВ в мицеллах связаны относительно слабыми гидрофобными взаимодействиями, так что мицеллы постоянно разрываются и рекомбинируют и могут перестраиваться, расти или укорачиваться в отчет на изменения свойств раствора или в результате взаимодействия с другими объектами. Благодаря своей длине (доходящей до нескольких микрометров) мицеллярные цепи могут переплетаться с образованием физической сетки зацеплений, которая придает растворам вязкоупругие свойства.

Цель настоящей работы состоит в исследовании мицеллярных цепей ПАВ с внедренными в них молекулами полимера. В качестве ПАВ использовали олеат калия, в качестве полимера - поли(4-винилпиридин) (ПВП) двух молекулярных масс. Показано, что ПВП может растворяться в водном растворе в присутствии ПАВ, при этом мицеллы ПАВ сохраняют цилиндрическую форму. При увеличении количества ПВП в системе вязкоупругие свойства сетки переплетенных мицеллярных цепей немонотонно уменьшаются. На кривой зависимости вязкости раствора ПАВ от концентрации добавленного полимера выделено несколько реологических режимов, в каждом из них исследованы структура полимерной и мицеллярной части гибридных цепей методом малоуглового рассеяния нейтронов с использованием вариации контраста. На основании полученных результатов предложена модель взаимодействия полимер-ПАВ в исследуемой системе.

Таким образом, в работе получены и исследованы гибридные цепи гидрофобного полимера ПВП и анионного ПАВ в водной среде. Такие цепи перспективны для получения нового типа восприимчивых сетчатых структур.

Благодарность.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-13-00114).

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мун Г.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 71, пр. аль-Фараби, 050038, Алматы, Казахстан, e-mail: mungrig@yandex.ru

Представлены результаты исследования межмакромолекулярных взаимодействий в водных растворах с участием неионных полимеров и поликарбоновых кислот. С использованием критической величины pH комплексообразования исследовано влияние различных факторов на способность системы неионный полимер – поликарбоновая кислота к формирования интеполимерного комплекса (ИПК), стабилизованного водородными связями. Методами люминесцентной спектроскопии, турбидиметрии и динамического светорассеяния установлено существование двух типов критических pH комплексообразования ($pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$), определяющих конформационное состояние комплементарных макромолекул в продуктах межмакромолекулярного взаимодействия. Показана возможность взаимных переходов "ИПК компактной структуры – межмакромолекулярный гидрофильный ассоциат – разрушение ИПК" при изменении pH среды и концентрации полимерных компонентов. В результате исследования влияния ионной силы на комплексообразующую способность неионных полимеров по отношению к полиакриловой кислоте показано, что все взаимодействующие системы неионный полимер-ПАК можно разделить на 2 группы: сильнокомплексующие и слабокомплексующие. Для первой группы повышение ионной силы способствует интерполимерному комплексованию, для второй добавки низкомолекулярной соли приводят к снижению эффективности межмакромолекулярного взаимодействия. Изучено влияние ПАК на температуру фазового перехода для термочувствительных полимеров, показано, что в зависимости от pH среды взаимодействие таких полимеров с ПАК может сопровождаться как снижением, так и повышением температуры фазового расслоения. Установлено, что условия образования однородных совместимых пленочных композиций реализуются при pH исходных растворов в интервале $pH_{крит.1}<pH<pH_{крит.2}$ за счет слабого водородного связывания между полимерными компонентами. Показано, что при pH ниже $pH_{крит.1}$ формирование однородных пленок невозможно в связи с выраженной агрегацией поликомплекса, при $pH>pH_{крит.2}$ образуются мутные пленки вследствие межфазного расслоения.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Мурко А.Ю., Горшков Н.И., Красиков В.Д.

ИВС РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31
E-mail:nitrobenzene@yandex.ru

В современной химии радиофармцевтических препаратов (РФП) особенное значение (для терапии и диагностики) представляют собой макромолекулярные препараты меченые радиоизотопами. Ввиду того, что введение радиоактивной метки природных макромолекул является очень сложной синтетической и экспериментальной задачей, разумной альтернативой могут представлять собой водорастворимые синтетические биологически активные полимеры (БАП).

БАП могут выступать в роли противоопухолевых, противомикробных, иммуностимулирующих агентов и систем целевого транспорта с последующей биодеструкцией. Несмотря на достаточно эффективное применение подобных полимерных систем в медицинской практике, только относительно недавно были сделаны попытки введения в них радиоизотопов. БАП, меченные радионуклидами могут быть использованы не только в случае целевой терапии новообразований и метастазов (бета-эмиттеры, например, индий), но и при проведении визуализации и диагностики опухолевых заболеваний на ранней стадии с помощью диагностических радиоизотопов (галлий-68). В данной работе изучено образование комплексов металлов III группы (галлий, индий) с сополимерами N-винилпирролидона. В качестве хелатного узла использовали иминодиацетатный лиганд, образующий прочные комплексы с большинством ионов металлов.

N, O-донорный хелатирующий агент занимает на ядре металла 3 координационные вакансии. При этом оставшиеся позиции заняты лабильными лигандами (вода, гидроксид-ионы), которые могут быть замещены активными донорными группами аминокислот или пептидов. В работе выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа металл-полимерные комплексы с индием и галлием, а также их радиоактивными изотопами. Доказана устойчивость комплексов в реакции интерлигандного обмена с гистидином.

Работа поддержана грантами РФФИ 16-03-00584 А и 16-33-01054 мол_а

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПС С ПВМЭ

Никулова У.В., Чалых А.Е.

ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
E-mail: ulianan@rambler.ru

Известно, что фазовое равновесие в системе ПС – ПВМЭ характеризуется нижней критической температурой смешения (НКТС). Однако в работах Cowie [1] приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании в этой системе верхней критической температуры смешения (ВКТС), локализованной ниже НКТС. В настоящей работе проанализированы полученные результаты в рамках термодинамики смешения полимеров.

Нами проведена обработка всей совокупности экспериментальных, литературных и оригинальных данных по составам сосуществующих фаз диаграмм состояния, рассчитаны парные параметры растворимости компонентов, построены их зависимости от температуры, предложена методика их экстраполяции в область низких и высоких температур. В рамках разработанного ранее подхода построена обобщенная диаграмма фазовых равновесий, включающая бинодаль, спинодаль, две критические температуры (НКТС и ВКТС), а также концентрационную зависимость температуры стеклования смеси. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными Cowie.

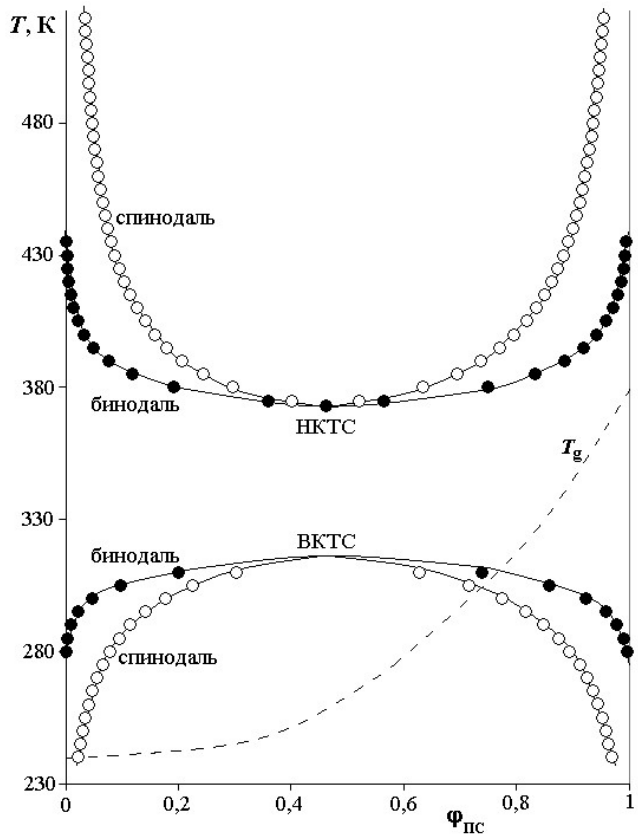


Рисунок 1. Обобщенная расчетно-экспериментальная диаграмма ПС-110000 – ПВМЭ-44000. Температура стеклования смеси Tg, рассчитанная Аскадским А.А. [2].

Ссылки: [1] J.M.G. Cowie, S. Saeki//*Polymer Bulletin*, **1981**, *v.6*, p.75.

[2] А.А. Аскадский//*Успехи химии*, **1999**, *Т.68 №4*, С.349.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХЛОРИДА ПОЛИ(МЕТИЛГЕКСИЛДИАЛЛИЛАММОНИЯ)

Новикова А. А., Носков Б. А., Власов П. С.

Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский проспект, дом 26.
Институт химии СПбГУ
anastacianovikova@rambler.ru

Синтетические полиэлектролиты, как правило, обладают низкой поверхностной активностью. Один из способов увеличения поверхностной активности полиэлектролитов заключается в гидрофобной модификации макромолекул. Несмотря на то, что во многих прикладных задачах основную роль играют не статические, а динамические поверхностные свойства, соответствующая информация практически отсутствует в литературе [1]. В данной работе определялись динамическая дилатационная поверхностная упругость и поверхностное натяжение водных растворов катионного полиэлектролита - хлорида поли(метилгексилдиаллиламмония) (ПМГДААХ), имеющего относительно малую персистентную длину, и обладающего свойствами дифильного вещества.

В отличие от большинства синтетических полиэлектролитов, ПМГДААХ начинает проявлять поверхностно-активные свойства уже при относительно малых концентрациях около 0,001 масс. %. При увеличении концентрации полиэлектролита до 0,1 масс. %, поверхностное натяжение становится меньше 60 мН/м за несколько минут, т. е. достигает значений, характерных для растворов неионных дифильных гомополимеров [2]. Для растворов с концентрациями полиэлектролита выше 0,02 масс. % кинетические зависимости динамической поверхностной упругости становились немонотонными, что также характерно для растворов дифильных неионных гомополимеров и указывает на формирование дальней области поверхностного слоя – области петель и хвостов. Выполненные кинетические исследования указывают на возникновение электростатического барьера адсорбции. Добавление индифферентного неорганического электролита к раствору полиэлектролита приводит к экранированию кулоновского отталкивания между одноименно заряженными сегментами, уменьшению электростатического барьера, и к значительному увеличению скорости адсорбции ПМГДААХ.

Ссылки

[1] Noskov B.A., Nuzhnov S.N., Loglio G., Miller, R., *Macromolecules,* **2004**, *37*, pp. 2519-2526.
[2] Noskov B.A., Akentiev A.V., Bilibin A.Yu., Zorin I.M., Miller R., *Advances in Colloid and Interface Science*, **2003,** *104*, pp. 245-271.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АДСОРБЦИОННЫХ ПЛЕНКАХ ДНК/ПАВ

Носков Б.А.[1], Лядинская В.В.[2], Михайлов А.В.[1], Лин Ш.-Ю.[2]

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Национальный университет науки и технологии Тайваня, Тайбей, Тайвань*
**borisanno@rambler.ru*

Использование комплексов ДНК и катионных поверхностно активных веществ (ПАВ) для направленного переноса генов в живые клетки вызвало интерес к взаимодействию ДНК с нерастворимыми монослоями катионных ПАВ на водной поверхности. В то же время только несколько авторов исследовали одновременную адсорбцию ДНК и растворимых ПАВ и только с помощью измерения равновесных поверхностных свойств. Применение кинетических методов химии поверхности к растворам ДНК/ПАВ в данной работе обнаружило заметное различие с ранее исследованными поверхностными свойствами растворов смеси синтетических полиэлектролитов и ПАВ. Поверхностные свойства растворов ДНК/ПАВ (поверхностное натяжение и динамическая поверхностная упругость) быстро менялись в течение нескольких минут после образования новой поверхности, оставались постоянными около тридцати минут (область плато) и затем медленно менялись, приближаясь к равновесным значениям в течение нескольких часов [1]. Одновременные эллипсометрические измерения указывали только на монотонный рост величины адсорбции ДНК. Полученные результаты удалось объяснить на основе предположения о фазовом переходе первого рода в адсорбционном слое ДНК/ПАВ. Сравнение экспериментальных данных с результатами вычисления кинетических зависимостей адсорбции, применение зондовой микроскопии и инфракрасной спектроскопии поглощения – отражения позволили интерпретировать основные стадии процесса адсорбции. Первая стадия соответствует быстрой адсорбции мономеров ПАВ, приводящей к образованию поверхностной пленки, обогащенной молекулами ПАВ. Постепенная адсорбция комплексов ДНК/ПАВ приводит к образованию фибриллярных агрегатов у межфазной границы. Когда «островки» фибрилл на поверхности раствора начинают взаимодействовать между собой, динамическая поверхностная упругость и поверхностное натяжение продолжают меняться после области плато. Хотя двумерно гетерогенные адсорбционные слои ранее наблюдались для растворов комплексов синтетических полиэлектролитов и противоположно заряженных ПАВ, переходы первого рода между поверхностными фазами ранее не были обнаружены [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства науки и технологии Тайваня (совместный проект № 16-53-52034 МНТ_а).

[1] V. Lyadinskaya, S.-Y. Lin, A.V. Michailov, A.V. Povolotskiy, B.A. Noskov, *Langmuir*, 2016, 32, 13435.
[2] B. Noskov, C. Loglio, R. Miller, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2011, 168, 179.

СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ*

Озерин А.С.[1], Кротикова О.А.[2], Радченко Ф.С.[2], Новаков И.А.[2]

[1]Южный научный центр Российской академии наук, 344006 Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

[2]Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, пр. Ленина, 28

E-mail: asozerin@mail.ru

Разработка принципов создания нанокомпозитных материалов является одним из приоритетных направлений развития науки. Наноразмерные частицы твердой фазы находят широкое применение, причем наиболее востребованными являются наноразмерные частицы с узким распределением частиц по размерам, что обуславливает высокую эффективность разрабатываемых материалов нового типа. Наноразмерные частицы твердой фазы получают преимущественно методом физической или химической конденсации. Однако большинство дисперсий твердых частиц представляют собой термодинамически неустойчивые лиофобные золи, склонные к образованию различного рода агрегатов и, по этой причине, нуждающиеся в стабилизации. В качестве стабилизаторов часто используют полиэлектролиты различной природы. В данной работе было исследовано влияние полиэтиленимина на размер и распределением по размеру частиц галогенидов серебра, получаемых в водных растворах. Синтез частиц галогенидов серебра проводился двумя способами. В первом случае в качестве прекурсора использовали разбавленные растворы комплекса полиэтиленимина с катионами серебра. Во втором, частицы получали методом пептизации осадка галогенида серебра водным раствором полиэтиленимина. Следует отметить, что пептизация осадка наблюдалась только для хлорида серебра и бромида серебра, в то время как йодид серебра был устойчив длительное время даже при значительном избытке полиэтиленимина. Размерные характеристики частиц полученных двумя способами оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии. Использование комплекса полиэтиленимина с катионами серебра в качестве прекурсора будущих частиц позволило получить частицы с узким распределением по размерам и средним диаметром 1,2 нм. Дисперсия частиц, полученных методом пептизации, характеризуется более широким распределением по размеру и наличием двух типов частиц: малых частиц с диаметром 1,2-3,5 нм и больших частиц с диаметром 120-220 нм. Данный результат характерен как для хлорида, так и бромида серебра. Однако присутствие частиц большого размера может быть объяснено незавершенностью процесса пептизации. На микрофотографиях видно, что большие частицы имеют «рыхлую» структуру и рядом присутствуют частицы с диаметром 1-2 нм.

---

* Работа выполнена при финансовой поддержке Южного научного центра Российской академии наук (Гос. задание N 007-01114-16 ПР 0256-2014-0009).

КОМПЛЕКС КАТИОННОГО МИКРОГЕЛЯ С ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ЛИПОСОМАМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ СИСТЕМА НА ЕГО ОСНОВЕ

Панова Т.В., Ефимова А.А., Костенко С.Н., Евтушенко Е.Г., Сыбачин А.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва,119991, Ленинские горы, д.1, стр. 3
E-mail: tvk@genebee.msu.ru

Липосомы традиционно используются в качестве контейнеров для инкапсулирования различных соединений, которые могут быть заключены во внутреннюю полость липосомы, адсорбированы на ее поверхности или включены в липидный бислой. Системы, в которых липосомы способны высвобождать содержимое в результате определенных внешних воздействий представляют особый интерес. В данной работе предпринята попытка создания функциональной системы с контролируемым высвобождением, включающей катионный термочувствительный микрогель и отрицательно заряженные липосомы. Микрогели с различной степенью сшивки (2 и 4 мольн.%) были синтезированы осадительной сополимеризацией N-изопропилакриламида и первичного полиамина, гидрохлорида N-(3-аминопропил)метакриламида (10 моль.%); продемонстрирована способность таких микрогелей коллапсировать при повышении температуры. Получены комплексы положительно заряженных микрогелей с противоположно заряженными липосомами на основе фосфатидилсерина и фосфатидилхолина и показано, что адсорбированные на катионном геле липосомы сохраняют свою целостность. Оценено максимальное количество липосом, способных связаться с одной частицей микрогеля. При нагревании полученных комплексов в результате коллапса микрогеля наблюдается разрушение сорбированных липосом, сопровождающееся высвобождением их содержимого. Такую систему использовали для создания микрореактора, в котором одно из взаимодействующих соединений заключено во внутреннюю полость липосом, а другое находится в окружающем комплекс растворе. При повышении температуры содержащийся в липосомах реагент высвобождается и вступает во взаимодействие с находящимся в растворе вторым компонентом реакции. Описанный принцип был продемонстрирован на примере системы, в которой заключенный в адсорбированные на катионном микрогеле липосомы фермент лакказа высвобождался при нагревании и окислял находящийся в растворе субстрат – диаммониевую соль 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой) кислоты.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-03-00433.

pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ЛИПОСОМ

Дробязко А.Д.[1], Мулашкин Ф.Д.[1], Панова Т.В.[1], Мелик-Нубаров Н.С.[1], Кривцов Г.Г.[2], Ефимова А.А.[1], Лукашев Н.В.[1], Ярославов А.А.[1]

[1] МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет,кафедра высокомолекулярных соединений, Москва, 119991, Ленинские горы,1-3
[2] НИИ вакцин и сывороток им. И.И.Мечникова РАМН, Москва, 105064, Малый Казенный пер.,5а
E-mail: garfield-8@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей является создание pH-чувствительных липосомальных контейнеров, способных к высвобождению инкапсулированных веществ в ответ на изменение pH среды. Для этой цели в липидные мембраны встраивают липидоподобные вещества, молекулярные переключатели, способные изменять конформацию ацильных цепей в зависимости от pH. При изменении среды с нейтральной на кислую целостность липидных мембран нарушается, что вызывает высвобождение внутреннего содержимого липосом. В данной работе в мембрану анионных липосом встраивали переключатель иного типа- производное желчной кислоты (LDE-296), содержащее гидрофобное стероидное ядро и pH-чувствительные функциональные группы. Было показано, что в этом случае липосомы способны высвобождать инкапсулированные вещества не только при замене внешней среды с нейтральной на кислую, но и с нейтральной на щелочную. При этом мольная доля LDE-296 в мембране составляла 2-2,5%.

В последнее годы активно развивается направление, связанное с иммобилизацией липосом на поверхности коллоидных частиц. Это открывает пути к формированию мультилипосомальных контейнеров с различными наполнителями. В данном исследовании анионные липосомы с переключателем были адсорбированы на поверхности частиц полисахарида хитозана. Липосомы с инкапсулированными веществами сохраняли свою целостность в составе полученного конъюгата при нейтральном pH, но высвобождали содержимое при изменении pH от 7 до 6 и от 7 до 8.5. При этом полное высвобождение внутреннего содержимого липосом наблюдалось через 40-60 минут после изменения pH среды.

Полученные результаты с переключателем нового типа могут быть использованы для создания мультилипосомальных pH-чувствительных конструкций.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00255.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА И СОЛЕЙ СЕРЕБРА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

Пахомов П.М.[1], Хижняк С.Д.[1], Овчинников М.М.[2], Комаров П.В.[1]

[1] Тверской государственный университет, 170002 г. Тверь, Садовый пер. 35
[2] Тверской государственный медицинский университет, 170642 г. Тверь, ул. Советская 4
E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Авторами получена и исследована новая гелеобразующая система на основе водного раствора L-цистеина и солей серебра (нитрат, нитрит, ацетат и перхлорат) [1]. Характерной особенностью гидрогелей является низкое содержание растворенных веществ (~0,01%), высокое антимикробное действие, способность к регулированию клеточного деления и неплохая совместимость со многими биологически активными веществами.

Проведение комплексных (экспериментальных и теоретических) исследований указанной системы показало, что при смешивании исходных растворов L-цистеина и солей серебра образуются молекулы меркаптида серебра (МС), которые, в силу полярного строения, участвуют в процессах самосборки. Установлено, что молекулы МС могут формировать линейные супрамолекулярные цепи вида $[–Ag–S(Cys)–]_n$ с относительно небольшой энергией взаимодействия (~20 ккал/моль). Процесс формирования таких цепей протекает в узкой концентрационной области исходных компонентов при условии некоторого избытка ионов Ag^+ и, в зависимости от температуры среды (15-40 ^{0}C), может составлять от нескольких минут до нескольких часов.

Дальнейший процесс гелеобразования системы может инициироваться путем дополнительного введения в раствор определенных анионов, которые участвуют в связывании между собой цепей из молекул МС и формировании пространственной гель-сетки. В зависимости от концентрации исходных веществ, а также типа и концентрации анионов существенно изменяются строение и свойства гидрогеля. Моделью гидрогеля при столь малой концентрации растворенных веществ является перколяционная структура, состоящая из фрактальных кластеров, которые представляют рыхлые клубки супрамолекулярных цепочек, связанные анионами. Связь же между кластерами осуществляется с помощью слабых невалентных связей.

Изучаемые растворы и гели могут быть с успехом использованы для создания целого класса новых фармакологических препаратов, обладающих бактерицидной, фунгицидной, противовоспалительной и противоопухолевой активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Ссылки

[1] Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. *Супрамолекулярные гидрогели*. Тверь: Тверской государственный университет, **2011**, 269 с.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ХИТИНА

Перевязко И.Ю.[1], Лебедева Е.В., Мартакова Ю.В.[2], Цветков Н.В., Торлопов М.А.[2]

1 Кафедра Молекулярной Биофизики и Физики Полимеров, Санкт-Петербургский Государственный Университет,Санкт Петербург,Университетская наб. 7-9. 199034, Россия
2 Институт химии Коми НЦ Уро РАН, Сыктывкар, ул. Первомайская 48, 167982, Россия

Наночастицы на основе биополимеров имеют огромный потенциал для применения в различных областях науки и промышленности. Гидрозоль нанокристаллического хитина (НКХ), является структурным производным соответствующего полисахарида и рассматривается в качестве систем для формирования наполненных наночастицами материалов, модификаторов реологических свойств, средств доставки лекарств, темплатных сред в органическом и неорганическом синтезе. Особенностью частиц НКХ являются разнообразие поверхностных функциональных групп, положительный заряд поверхности, более высокая, по сравнению с наночастицами других полисахаридов, химическая и биологическая активность.

В результате синтеза получают стержнеобразные частицы НКХ. Системы, дисперсная фаза которых состоит из стержнеобразных частиц, обладают набором особых свойств: анизотропная форма таких частиц оказывает большое влияние на реологические свойства дисперсий, а их способность образовывать трёхмерные структурированные системы увеличивается с ростом соотношения длина-диаметр. По сравнению с коллоидами сферических частиц, системы, включающие стержневидные частицы, обладают более высокими значениями динамической вязкости при тех же объёмных концентрациях дисперсной фазы. В этой связи, изучение золей на основе НКХ является актуальным.

В работе исследованы золи НКХ, выделенного из панцирей крабов, в различных водно-солевых растворах с различным содержанием солей методами вискозиметрии, рефрактометрии, скоростной седиментации, динамического рассеяния света, двойного лучепреломления, атомно силовой микроскопии, измерение дзета-потенциала.

Получены сведения о гидродинамических и оптических свойствах изучаемых частиц НКХ. Обнаружено, что частицы НКХ обладают значительной полидисперсностью по размерам. Выполнено исследование процессов электролитной коагуляции ультрадисперсий НКХ в присутствии низкомолекулярных (NaCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4) электролитов. Установлены пределы агрегативной устойчивости в переменных условиях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХИТОЗАНА С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

К.К. Пирниязов, С.Ш. Рашидова

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУз, Ташкент, А. Кадыри 7 «б», e - mail: carbon@uzsci.net

Комплексы хитозана с органическими кислотами обладают противомикробными и ростостимулирующими свойствами, также являются малотоксичными и экологически безвредными [1]. Анализ литературы показал, что кинетические закономерности комплексообразования хитозана с аскорбиновой кислотой изучены недостаточно [2, 3]. Исходя из актуальности данного вопроса проведено исследование реакции комплексообразования хитозана (ХЗ ММ=130000, СДА 72%) с аскорбиновой кислотой (АК) с помощью смешивания компонентов хитозана и аскорбиновой кислоты при соотношении ХЗ:АК (2:1), pH = 2,5 и t = 25 ºС. Образцы получали при продолжительности реакции 20, 30, 40, 60 мин, также контролировали изменение pH реакционной среды. Комплексы ХЗ с АК выделяли путем осаждения с помощью этилового спирта. Количество аскорбиновой кислоты $(M_{АК})_{эксп.}$. в комплексах определяли методом йодометрического титрования, которое составило от 22% до 27,2%. Полученные результаты представлены в таблице.

t, мин	pH*	$(M_{АК})_{эксп.}$., %	$(M_{АК})_{расч.}$., %	$(M_{АК})_{эксп.}$./ $(M_{АК})_{расч.}$.	АХЗ, г	*lg Kc*
20	5,10	22,00	35,34	0,62	0,36	1,18
30	5,25	23,30	35,34	0,66	0,36	1,29
40	5,42	25,20	35,34	0,71	0,37	1,53
60	5,51	27,20	35,34	0,77	0,38	1,83

Степень связывания ХЗ с АК оценивали по соотношению $(M_{АК})_{эксп.}$/ $(M_{АК})_{расч.}$.

Наблюдается, что с повышением времени реакции увеличивается pH (до 5,5), степень связывания аскорбиновой кислоты, выход конечного комплекса. Возможно, это происходить в связи с увеличением продолжительности реакции, при котором увеличивается комплексообразование аскорбиновой кислоты с хитозаном.

Таким образом, на основе проведенных исследований выявлено, что с повышением времени реакции (от 20 до 60 мин) происходит заметное смешение pH в область больших значений (от 5,10 до 5, 51), при этом степень связывания изменяется от 0,62 до 0,77, что свидетельствует об образовании комплекса хитозана с аскорбиновой кислотой.

1. Пирниязов К.К., Рашидова Д.К., Рашидова С.Ш. «Синтез и ростостимулирующие действия аскорбат хитозана *bombyx mori*» Тезисы конференции молодых ученых “Актуальные химии природных соединений” ИХРВ. Ташкент-2015. с. 182.

2. Chen Fei “Modification of chitosan for simultaneous antioxidant and antibacterial functions” A thesis submitted for the degree of engineering department of chemical and biomolecular engineering. National university of Singapore – 2009. p. 31.

3. X. L. Tian, D.F. Tian and et. al.. “Synthesis and evaluation of chitosan-vitamin C complex” Indian J. Pharm Sci. 2009. 71 (4) 371-376.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АСКОРБАТ ХИТОЗАНА *Bombyx mori*

Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш.

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУз, Ташкент, А. Кадыри 7 «б», e - mail: carbon@uzsci.net

Несмотря на биоцидность, хитозан (ХЗ) в чистом виде в растениеводстве практически не используется, что вероятно связано с тем, что изучались, в основном вопросы прямого действия хитозана на возбудителей болезней [1]. Очевидно, взаимодействие ионов кислот с хитозаном способствует образованию комплекса в виде солевой формы данного полисахарида. Особый интерес представляет комплекс хитозана, образованный с аскорбиновой кислотой (АК), проявляющий выраженную биологическую активность. В настоящей работе исследованы свойства комплексов аскорбат хитозана методом потенциометрии в зависимости от условий синтеза данного комплекса.

Комплексы ХЗ:АК синтезировали на основе очищенного хитозана и аскорбиновой кислоты в различных мольных соотношениях с учетом величины степени деацетилирования (СДА) при соотношении 2:1, 4:1, pH = 2,5, t = 50 ^{o}C. При этом с увеличением времени реакции и соотношения компонентов определены значения pH. Результаты потенциометрических исследований показали, что при одинаковых соотношениях, и степени деацетилирования с изменением молекулярной массы исходного хитозана не наблюдалось существенного изменения pH величины. С уменьшением мольного соотношения исходных компонентов при одинаковых условиях синтеза обнаружено снижение pH среды, через 35 минут реакции комплексообразования хитозана с аскорбиновой кислотой при соотношении ХЗ:АК (2:1) значения pH не изменяется.

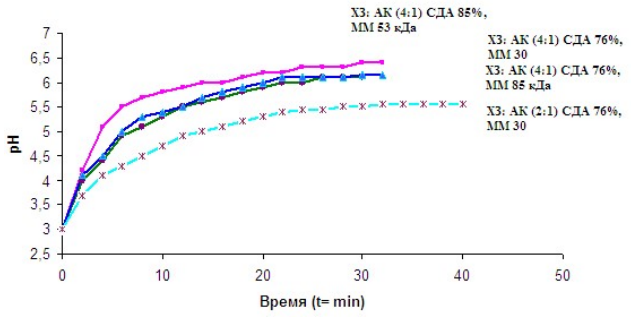


Рис.1. Результаты потенциометрические исследование комплексов АХЗ с соотношением (2:1, 4:1)

Как видно из полученных результатов, с увеличением степени деацетилирования исходного хитозана в реакции комплексообразования повышается величина pH при увеличении мольного соотношения хитозана и аскорбиновой кислоты повышается pH, которая подтверждает увеличение реакции нейтрализации аскорбиновой кислоты с хитозаном.

Таким образом, результаты потенциометрических данных подтверждают, что при одинаковых условиях синтеза с увеличением степени деацетилирования и мольных соотношений хитозана при продолжении реакции комплексообразования повышается pH. Эти данные позволяют сделать вывод, что в реакции комплексообразования СДА и мольные соотношения исходного хитозана имеют важнейшую роль при нейтрализации аскорбиновой кислотой.

ПОЛИМЕРНЫЕ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Писарев О.А.[1,2], Полякова И.В.[1]

[1] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004, В.О. Большой проспект, 31
[2] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, 195251, ул. Политехническая, д. 29
E-mail: chrom79@yandex.ru

С целью создания селективных сорбентов для гемосорбции и получения высокоочищенных субстанций лекарственных веществ на основе биосовместимых мономеров разработаны методы синтеза новых полимерных и органо-неорганических молекулярно импринтированных сорбентов со свойствами искусственных макромолекулярных рецепторов, имитирующих биоспецифическое сродство к молекулам лизина, эритромицина, мочевой кислоты, глюкозы и холестерина. Оптимизация условий синтеза осуществлена путем варьирования термодинамического качества растворителя, количества и длины кросс-агента, природы порообразователя, степени разбавления смеси функциональных мономеров, связанных с темплатами, а также соотношения функциональный мономер/кросс-агент/темплат. Для увеличения кинетической доступности и динамической специфичной емкости искусственных рецепторов разработаны методы поверхностного импринтинга полимерных и гибридных органо-неорганических матриц. Исследовано соотношение вкладов специфичных и неспецифичных взаимодействий в общее изменение свободной энергии сорбции целевых биологически активных веществ (БАВ) из модельных растворов и многокомпонентных смесей.

Определены интервалы скоростей подвижной фазы, когда целевые БАВ двигаются по сорбционным колонкам в равновесном динамическом режиме. Получены условия равновесного обострения сорбционных фронтов целевых БАВ в случае смешанных взаимодействий сорбент-сорбат.

Систематически исследованы области неравновесных режимов динамики сорбции, при которых дистанция между разделяемыми БАВ значительно увеличивается при существенном сокращении времени эксперимента по сравнению с традиционным принципом максимального различия коэффициентов распределения в рамках равновесного сорбционного процесса (эффект кинетической селективности сорбции). Это открывает дополнительные возможности прежде всего для выделения и очистки лабильных БАВ с близкими значениями коэффициентов равновесного распределения между мобильной и стационарной фазами и низкими скоростями диффузии. Эффект кинетической селективности напрямую не связан с конкретным механизмом сорбции и, следовательно, может быть реализован в равной степени в ионообменной, гидрофобной, распределительной и других видах хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-03-00862.

МОРФОЛОГИЯ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИДА И КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(III) С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ

Подзорова М.В.[1], Тертышная Ю.В.[2], Хватов А.В.[2], Лобанов А.В.[3], Степанов Н.А.[4]

[1] Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, 117997, г. Москва, Стремянный переулок, д.36

[2]Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, 119334, ул. Косыгина, 4

[3]Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4 к.1

[4] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы

В ходе работы был получен и исследован на антибактериальные свойства материал медицинского назначения на основе ПЛА с комплексом железа(III) с тетрафенилпорфирином (FeClТФП).

Комплексы переходных металлов, являются гомогенными катализаторами автоокисления ряда биогенных веществ. В этом процессе происходит промежуточное образование высокореакционных интермедиатов – супероксидного анион-радикала, пероксидного, гидроксильного и алкильных радикалов, пероксида водорода. Эти радикальные и ион-радикальные частицы вызывают окислительные деструктивные реакции в клетках, обуславливая бактерицидный эффект.

Для получения композитов был выбран полилактид марки 4032D фирмы Nature Works (США) с молекулярной массой $1{,}9\times10^5$ и плотностью 1,24 г/см^3. Растворным методом (растворитель – хлороформ) были получены пленки ПЛА с введенным в них комплексом железа с порфирином. Электронные спектры, полученные методом УФ-спектроскопии, говорят о наличии фазовых включений порфирина в матрице полилактида. С помощью оптического микроскопа определено, что размер этих включений составляет 50 – 200 мкм.

Антибактериальные свойства композитов были изучены с помощью клеток бактерий *Escherichia coli* DH 5α, культивирование которых осуществлялось на среде LB, при 26ºС в течение 18 ч. В пенициллиновый пузырек наливали 5 мл культуральной жидкости, содержащую биомассу клеток и вносили туда нарезанную пленку ПЛА. Образцы закрывали ватно-марлевыми пробками и инкубировали при 26ºС в течение 24 ч. После чего определяли концентрацию внутриклеточного аденозинтрифосфата (АТФ) на микролюменометре 3560 (New Horizons Diagnostics Co, USA) с использованием стандартного реагента, изготовленного на кафедре химической энзимологии МГУ им. М. В. Ломоносова (ООО «Люмтек»). Установлено, что слабый антибактериальный эффект проявляется при концентрации FeClТФП 0,132 мас.%, при меньшем содержании порфирина эффект отсутствует.

СИНТЕЗ В ЭМУЛЬСИЯХ ПИКЕРИНГА КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГЕМОСОРБЦИИ

Полякова И.В.[1], Боровикова Л.Н.[1], Осипенко А.А.[2], Гоглева О.А.[2], Киппер А.И.[1], Писарев О.А.[1,2],

[1] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004, В.О. Большой проспект, 31
[2] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, 195251, ул. Политехническая, д. 29
E-mail: pol_irina_val@list.ru

При различных формах метаболических расстройств одним из способов коррекции уровня метаболитов в организме является эфферентная терапия, основанная на экстракорпоральных сорбционных процессах их выведения из организма больного. Однако эффективность эфферентных методов сопряжена со сложностью структуры и малыми концентрациями свободных метаболитов в крови и во многом зависит от равновесно-кинетических свойств сорбционных материалов. В этой связи синтез сорбентов с улучшенными равновесно-кинетическими свойствами и высоким специфичным сродством к целевому метаболиту является одной из важнейших задач.

На основе компонентов, широко применяемых для создания гемосовместимых материалов, разработаны методы синтеза в эмульсиях Пикеринга новых органо-неорганических молекулярно импринтированных сорбентов типа «оболочка-ядро» со свойствами искусственных макромолекулярных рецепторов, имитирующих биоспецифичное сродство к молекулам холестерина и глюкозы. «Поверхностная сборка» осуществлялась при сополимеризации функционального мономера гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и кроссагента диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) на наночастицах селена (Se), стабилизированного поливинилпирролидоном (ПВП). Оптимизация эмульсии Пикеринга осуществлялась при варьировании природы масляной среды (бутанол, деканол и льняное масло) и концентрации наночастиц Se (0,001; 0,005 и 0,01 масс.%) в нанокомпозите Se/ПВП. Показано, что с уменьшением концентрации Se возрастало количество стабилизирующих частиц Se/ПВП. Это позволило осуществлять синтез гибридных гранул в водных микрокаплях, распределенных в наиболее гидрофобной среде льняного масла. И наоборот, увеличение концентрации Se понижало эмульгирующую способность частиц Se/ПВП, а при концентрации Se 0,01 масс. % гранулы формировались исключительно в масляной среде бутанола. Оптимизация введения целевых темплатов холестерина и глюкозы в сополимеризующийся слой ГЭМА-ДМЭГ способствовала формированию в гибридных органо-неорганических матрицах поверхностно импринтированного слоя. Структурно-морфологические особенности импринтированных сорбентов и их неимпринтированных аналогов, а также равновесно-кинетические параметры сорбции целевых метаболитов на этих сорбентах свидетельствовали о присутствии специфичных сайтов связывания целевых метаболитов в импринтированных матрицах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-07968.

МИЦЕЛЛЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИЛИ АМОРФНОГО ПОЛИ(L/D,L)-ЛАКТИДА

Разуваева Екатерина[1,2], Кулебякина А.И.[1], Стрельцов Д.Р.[1,2], Чвалун С.Н.[1,2]

[1] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, 1
[2] Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail:
razuvaeva.kate@gmail.com

Амфифильные блок-сополимеры на основе лактида и этиленоксида в водной среде самоассоциируют в мицеллы типа «ядро-корона»: гидрофобные сегменты образуют внутреннее плотное ядро, гидрофильные сегменты – внешнюю разреженную корону. Варьирование химической природы мономеров, молекулярной массы блоков, строения блок-сополимеров позволяет влиять на параметры и свойства получаемых полимерных мицелл. Основным направлением использования подобных мицелл является адресная доставка лекарственных веществ, биологически-активных веществ, генов и др.

В данной работе были синтезированы двойные и тройные блок-сополимеры на основе этиленоксида и кристаллического/аморфного (L/D,L)-лактида. Степень полимеризации блока ПЭО в сополимерах оставалась неизменной, степень полимеризации блока П(L/D,L)ЛА изменялась в широком диапазоне. Строение полученных блок-сополимеров может быть представлено схемой П(L/D,L)$ЛА_x$-$ПЭО_{113}$ и П(L/D,L)$ЛА_{x/2}$-$ПЭО_{91}$- П(L/D,L)$ЛА_{x/2}$.

Мы исследовали влияние параметров исходных блок-сополимеров (строения, состава сополимера, стереорегулярности гидрофобного блока) на процесс их самоорганизации в воде, на структуру и свойства получаемых на их основе мицелл. Продемонстрировали возможность регулирования морфологии полимерных мицелл, получив сферические частицы для блок-сополимеров на основе этиленоксида и аморфного D,L-лактида, ламеллярные частицы для блок-сополимеров на основе этиленоксида и кристаллического L-лактида. В ходе работы использовали широкий ряд методов: ^{1}H ядерно-магнитный резонанс, гель-проникающая хроматография, дифференциально-сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия, динамическое светорассеяние, атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновское рассеяние в больших и малых углах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1037.2017.3.

ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛХИТОЗАН - ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ГЕННО-ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЙ ВЕКТОР

Раик С.В.[1,2], Пошина Д.Н.[1], Андранович С.[3], Критченков А.С.[1], Скорик Ю.А.[1]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31

[2] Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, ул. профессора Попова, 14А

[3] Венский университет, Вена, Universitätsring 1

E-mail: raiksv@gmail.com

Генная терапия основана на применении терапевтических нуклеиновых кислот (НК) для лечения заболеваний путем регуляции экспрессии определенных генов. Одной из основных задач генной терапии является доставка НК в клетку-мишень. Для доставки НК могут быть использованы вирусные векторы, которые характеризуются высокой иммуногенностью и мутагенностью. В связи с этим актуальным направлением является поиск эффективных и безопасных невирусных векторов. Перспективным кандидатом является хитозан – природный полиаминосахарид. Преимуществами хитозана являются его низкая токсичность, биоразлагаемость, неиммуногенность. Тем не менее, его использование ограничено из-за плохой растворимости при физиологическом значении pH и недостаточной для эффективного связывания НК катионной плотности. Химическая модификация хитозана способна преодолеть эти недостатки. [1]

В рамках данной работы получена серия образцов диэтиламиноэтилхитозана алкилированием хитозана N-(2-хлорэтил)-N,N-диэтиламином. Полученные полимеры охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа – ИК-спектроскопия, элементный анализ, ЯМР-спектроскопия (^{1}H, ^{13}C, (^{1}H-^{13}C) HSQC). Проведено комплексное изучение влияния параметров реакции (pH, соотношение реагентов, температура, время реакции) на степень замещения.

Комплексы диэтиламиноэтилхитозана с плазмидной ДНК были получены при различном массовом соотношении полимер:ДНК. Пороговое соотношение связывания определяли методом агарозного гель-электрофореза, размер комплексов определяли методом динамического светорассеяния. С увеличением избытка полимера наблюдали непродолжительное увеличение размера, сменяющееся уменьшением.

Клетки аденокарциномы легких человека Calu-3 трансфицировали комплексами диэтиламиноэтилхитозана с различной степенью замещения с плазмидной ДНК. Было показано, что уменьшение размера комплексов ведет к увеличению трансфекционной активности. Наибольшая трансфекционная активность наблюдалась для комплексов с размером 100-200 нм.

Благодарность

А.С. Критченков благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект 16-34-60173).

Ссылки

[1] A.S. Kritchenkov, S. Andranovitš, Y.A. Skorik Chitoan and its derivatives: vectors in gene therapy, *Rus. Chem. Rev.*, **2017**, 86(3), DOI: 10.1070/RCR4636

СИНТЕЗ И ТРАНСФЕКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ N-[4-(ТРИМЕТИЛАММОНИЙ)БЕНЗИЛ]ХИТОЗАНА

Раик С.В.[1,2], Пошина Д.Н.[1], Поляков Д.С.[3], Критченков А.С.[1], Скорик Ю.А.[1]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31

[2] Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, ул. профессора Попова, 14А

[3] Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, ул. Акад. Павлова, 12

E-mail: raiksv@gmail.com

В последние десятилетия значительно возрос интерес к использованию полисахаридов в биомедицинских целях. Одним из примеров является хитозан, получаемый щелочным деацетилированием хитина. Его уникальные химические свойства наряду с низкой токсичностью и биосовместимостью обеспечивают возможность его использования в таких областях как направленная доставка лекарств, тканевая инженерия, генная терапия [1]. В настоящее время наблюдается рост числа публикаций, посвященных ковалентной модификации хитозана с целью придания полимеру желаемых свойств. Однако большинство представленных в литературе методов сопряжено с препаративными сложностями, так как требуют жестких условий реакции, приводят к изменениям в структуре полимерной матрицы и сопровождаются множеством побочных реакций. Разработка селективных, удобных в препаративном отношении и воспроизводимых методов получения производных хитозана представляет собой актуальную задачу.

В рамках данного исследования получен N-[4-(триметиламмоний)бензил]хитозан хлорид через образование основания Шиффа между аминогруппами хитозана и карбонильными группами 4-формил-N,N,N-триметиланилиний иодида с последующим восстановлением иминных связей боргидридом натрия. Селективность протекания реакции по аминогруппе доказана методом ЯМР ^{1}H спектроскопии. В условиях кислотного катализа удалось достичь замещения 70 % аминогрупп при четырехкратном избытке альдегида.

С целью изучения N-[4-(триметиламмоний)бензил]хитозана как потенциального генно-терапевтического вектора получены его комплексы с плазмидной ДНК в различных соотношениях, измерены размер и ζ-потенциал полиплексов. Несмотря на то, что трансфекционная активность полиплексов в клетки линии HEK293 составила лишь 20% от активности коммерчески доступного липосомального вектора Липофектина, в ходе опытов не было обнаружено проявлений цитотоксичности даже при большом избытке полимера.

Благодарность

А.С. Критченков благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект 16-34-60173).

Ссылки

[1] A.S. Kritchenkov, S. Andranovitš, Y.A. Skorik Chitosan and its derivatives: vectors in gene therapy, *Rus. Chem. Rev.*, **2017**, 86(3), DOI: 10.1070/RCR4636

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ РАСТВОРОВ АКРИЛОВЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ

Д.Н. Емельянов, Н.В. Волкова, В.Н. Рукавишникова

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Н.Новгород, пр-т Гагарина, 22-а.
E-mail: Valulya-M@rambler.ru

Реставрация памятников из камня и камнеподобных материалов состоит из нескольких этапов, одним из которых является склеивание отдельных частей памятника и заделка выбоин и трещин доделочными массами. Связующими в доделочных массах и клеевых композициях служат в основном синтетические полимеры. В связи с этим нами была определена цель исследования – получении сополимеров бутилметакрилата с метакриловой кислотой невысокой молекулярной массы и изучении возможности использования этих сополимеров в качестве клеев и связующих в доделочных массах для памятников из камня. Объектами исследования служили растворы полибутилметакрилата (ПБМА) и сополимеров бутилметакрилата (БМА) с 1 (БМК-1) и 5 (БМК-5) массовыми процентами метакриловой кислоты (МАК), а также твёрдые высоконаполненные композиции на основе данных растворов.

В результате исследований было установлено, что на начальный краевой угол смачивания не оказывает влияния природа камня (мрамор прессованный, мрамор монолит, гранит серый, гранит зеленый, гранит красный). Было выявлено, что с увеличением концентрации растворов (со)полимеров смачивание поверхности камня ухудшается. Кроме того выявлено, что использование в качестве растворителя о-ксилола улучшает смачивание камня, поверхность камня лучше смачивают растворы сополимеров БМА – МАК нежели растворы ПБМА. Таким образом, из выше изложенного можно заключить, что смачивание поверхности минерального камня определяется составом (со)полимера и структурированностью смачивающего раствора.

При высыхании высоконаполненных полимерных растворов происходит сокращение размеров всех твердых композиций. Наибольшие усадке подвержены композиции, содержащие меньшее количество наполнителя и не содержащие в своём составе полимер. Если сравнивать образцы, содержащие равное количество наполнителя, то наименьшей усадке подвержены образцы содержащие мел. Качество растворителя практически не оказывает влияния на усадку меловых композиций. Из рассмотренных композиций в качестве адгезивов для склеивания мрамора были выбраны композиции, содержащие мел.

При изучении адгезионной прочности выявлено, что у ненаполненных композиций адгезионная прочность при статическом сдвиге выше, чем у наполненных. Адгезионная прочность на сдвиг возрастает с увеличением содержания полимера в композиции и уменьшением молекулярной массы полимера. Если сравнивать сополимеры с одинаковой молекулярной массой, то можно сказать, что адгезионная прочность при сдвиге наполненных и ненаполненных композиций к мрамору выше там, где в сополимере содержится больше звеньев метакриловой кислоты. Если сравнивать адгезионную прочность образцов, склеенных композициями, содержащими ПБМА и БМК – 5, то она будет выше при склеивании растворами ПБМА.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИПАЗ ПРИ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОСФЕРЫ

Савина А.А., Зайцев И.С., Зайцев С.Ю.

ФГБОУ ВО МГАВМиБ-МВА имени К.И. Скрябина, Москва, ул. Академика Скрябина, 23 E-mail:kirablackfire@mail.ru

Исследование влияния внешних условий на каталитические свойства различных ферментов (включая липазы) является важным направлением биохимии [1]. Иммобилизация липаз на различные носители является актуальным направлением исследований с целью регулирования активности, стабильности работы и пролонгированности действия фермента [2-4]. Целью работы было оценить каталитическую активность липаз из различных источников, иммобилизованных на микросферы различных диаметров и состава. В исследовании было использовано три типа липаз (панкреатическая свиная, бактериальная из *Candida cylindracea* и растительная из проростков пшеницы фирмы Sigma). Иммобилизация была произведена на различные полистирольные микросферы (ПСМ) трех различных размеров (0,2 и 0,52 мкм и 1 мкм.), после чего исследована каталитическая активность препарата по сравнению со свободной липазой. При использовании в качестве носителя ПСМ размером 0,2 и 0,52 мкм наблюдалось частичное ингибирование активности фермента (на 15%), но при ПСМ размером 1 мкм активность липаз остается без значительного изменения.

Химическая иммобилизация проводилась методом ковалентной пришивки липазы к альдегидной группе полистирол-полиакролеиновых микросфер (ППМ) в боратном буфере. Предварительно п-нитрофенилгидрозиновым методом было определено количество альдегидных групп на латексе. Методом инфракрасной спектроскопии было выявлено строение полученных конъюгатов, было показано наличие химических связей между альдегидными группами латекса и липазы. Исследован гидродинамический радиус (ГР) иммобилизованной липазы динамическим светорассеянием. Показано бимодальное распределение ГР по размерам для липаз и их комплексов с ППМ. В случае иммобилизации на ППМ: а) липазы из проростков пшеницы ГР увеличивается до 2 раз, б) панкреатической липазы - до 7 раз, в) липазы из *Candida cylindracea* - до 3 раз (относительно ГР свободной липазы). Таким образом, при иммобилизации липаз наблюдалось ингибирование каталитической активности фермента во всех случаях.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-29-0119офи_м.

Ссылки

[1]. Зайцев С.Ю. Конопатов Ю.В. Биохимия животных. Фундаментальные и клинические аспекты. С-Петербург: Изд-во “Лань”, **2005 г**. 384 с.

[2]. Eremeev N. L., Zaitsev S. Yu. *Mini-Reviews in Organic Chemistry.* **2016.** *T.13*. *№ 1.* С. 78-85.

[3]. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз. Концепции и перспективы для бионанотехнологий. М.: ЛЕНАНД, **2010.** 208 с.

[4]. Зайцев С.Ю. Тензиометрический и биохимический анализ крови животных. М.: Сельскохозяйственные технологии, **2016.** 192 с.

МИНЕРАЛИЗАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ

Гопин А.В., Николаев А.Л., Северин А.В., Долгова В.К.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия gopin@radio.chem.msu.ru

В настоящее время различные полимерные гидрогели активно исследуются с целью потенциального использования в тканевой инженерии. К преимуществам гидрогелей относятся возможность простого введения их в дефектную область, а также легкость включения в гидрогели клеток и биологически активных веществ. Однако способность гидрогелей к минерализации и образованию сильных взаимодействий с твердой костной тканью достаточно мала. Наиболее распространенным путем модификации является введение неорганической фазы в матрицу гидрогеля. Эти частицы служат центрами нуклеации, для дальнейшей минерализации гидрогеля. Подобные композиты способны повысить биологическую эффективность материала за счет образования химических связей минеральной составляющей с костной тканью организма. Кроме того армирование неорганической фазой может помочь преодолеть один из главных недостатков гидрогелевых материалов – плохие механические свойства. Щелочная фосфатаза – фермент, участвующий в минерализации костной ткани. Ее использование для однородной минерализации гидрогелей может служить альтернативой включению готовых частиц фосфата кальция (ФК). В настоящей работе была изучена возможность создания композитов на основе гидрогелей и ФК с использованием ферментативной минерализации. Для этого сначала был проведен ряд предварительных синтезов ФК при гидролизе глицерофосфата кальция щелочной фосфатазой в водных растворах. В результате такого гидролиза формировались сферические частицы различных ФК со сложной текстурой, причем размер и фазовый состав этих частиц зависит как от состава раствора (pH, природы буферного раствора, концентрации Ca), так и от концентрации фосфатазы. В дальнейшем были синтезированы композиты на основе модельных гидрогелей (полиакриламид, агароза, желатина, альгинат кальция). Минерализацию осуществляли путем гидролиза глицерофосфата кальция, поступающего внутрь гидрогеля за счет диффузии, иммобилизованной щелочной фосфатазой. Методами РФА и СЭМ было подтверждено образование таких композитов. Показано, что в гидрогелях происходит формирование сферических частиц гидроксиапатита с развитым рельефом. Локализация образующейся твердой фазы зависит от природы геля и концентрации щелочной фосфатазы. В случае плотного геля с высоким содержанием фермента происходит формирование узкой зоны минерализации на периферии образца. При уменьшении концентрации фосфатазы и снижения плотности матрицы геля реализуется более равномерное заполнение. Влияние полимерной матрицы гидрогеля способствует формированию частиц с узкой функцией распределения или частиц с деформированной морфологией с размерами, существенно меньшими, чем синтезированные в растворе. Это может объясняться ограниченным объемом порового пространства гидрогеля. Полученные результаты свидетельствуют о возможности синтеза различных гидрогелевых систем минерализованных ФК.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ КОЛЛАГЕНОВОЙ СУБСТАНЦИИ С ЗАДАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИЗ ШКУР ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ

Семенычева Л.Л.[1,2], Астанина М.В.[2], Валетова Н.Б.[1], Кузнецова Ю.Л. [1], Кулешова Н.В.[1]

[1] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23
[2]ООО «Хеликсан» г.Воронеж, ул. Лизюкова 74
E-mail: llsem@yandex.ru

Коллаген составляет основу тканей многих живых организмов, в том числе человека. Хронический недостаток коллагена приводит к проблемам практически всех органов и тканей. С начала текущего века приоритетные позиции переходят коллагену, выделенному из гидробионтов, чаще всего, из отходов переработки морских рыб, так называемому «морскому коллагену».Он имеет целый ряд преимуществ в сравнении с аналогом животного происхождения. Это, в первую очередь, большее структурное сходство с коллагеном человека, обеспечивающее биосовместимость. Уровень усвоения организмом коллагена из рыбы в 1,5 раза выше коллагена, получаемого из шкуры свиньи. Важное значение имеют антигенность, способность к биодеградации. В России такой коллаген в промышленных масштабах не производится, хотя экологическая проблема ликвидации отходов рыбного производства стоит на повестке дня. Целью работы является разработка методик получения жидких субстанций коллагена для медицины, фармацевтики, биологически активных добавок из шкур промысловых рыб, перспективных для масштабирования. В результате проведенных экспериментальных исследований разработаны методики получения коллагеновых субстанций путем гидролиза коллагенового компонента шкур промысловых рыб (тресковые, лососевые). В качестве агентов гидролиза использованы кислотные и ферментативные растворы. При этом контролировали качество исходного сырья: содержание воды, золы, жира, а также конечного продукта по молекулярно-массовым характеристикам и важнейшим показателям качества коллагеновой субстанции (цвет, запах, содержание воды, жира и др.). Варьирование агента гидролиза позволило создать методики для получения коллагеновой субстанции рыбного коллагена с заданными параметрами содержания основного компонента:

1. высокомолекулярного коллагена /среднечисленная молекулярная масса (ММ) > 200 кДа/;
2. гидролизата коллагена ММ-< 15 кДа с преимущественным содержанием коллагена с ММ ≤7 кДа.

Ориентируясь на получение медицинских препаратов (губки, пленки и.т.п.) субстанцию высокомолекулярного коллагена модифицировали введением сшивающих агентов с целью увеличения ММ. Субстанции низкомолекулярного коллагена могут использоваться как непосредственно в жидком виде, так и для получения сухой порошкообразной формы.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (контракт № 1092ГС1/21810 от 6.04.16) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

ГИДРОГЕЛЕВАЯ МАЗЬ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ХИТОЗАНА ДЛЯ ДОСТАВКИ НОВОГО ПРОСТАГЛАНДИНА В ОФТАЛЬМОЛОГИИ

Сигаева Н.Н., Вильданова Р.Р., Мифтахов М.С., Лобко И.Ф., Спирихин Л.В., Колесов С.В.

ФГБУН Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа, 450054, пр. Октября, 71
E-mail: gip@anrb.ru

Создание лекарственной формы с пролонгированным высвобождением лекарственных соединений класса простагландинов является актуальной задачей для терапевтической офтальмологии, в частности при лечении глаукомы. В настоящее время пациенты вынуждены проводить ежедневные инстилляции глаз растворами простагландинов, которые быстро вымываются слезной жидкостью. В связи с этим в качестве носителя нового простагландина этиламида клопростенола нами предложен ковалентно связанный гидрогель на основе диальдегида гиалуроновой кислоты (M_z = 14x10^3) и сукцината хитозана (M_z = 40x10^3) с низкой степенью сшивания и вязкоупругими свойствами (G’ = 305 Па), обеспечивающими возможность применения геля в качестве мази.

Лекарственное средство получали путем растворения навески простагландина в 1% растворе диальдегида гиалуроновой кислоты, приготовленного в фосфатном буфере (pH = 7.4), и последующем добавлении 4% раствора сукцината хитозана. Гелеобразование системы происходило в течение минуты при комнатной температуре. Формирование гидрогеля обусловлено с одной стороны образованием интерполиэлектролитного комплекса за счет взаимодействия карбоксильных групп гиалуроновой кислоты и аминогрупп хитозана, с другой стороны – за счет образования азометиновых связей между альдегидными группами гиалуроновой кислоты и аминогруппами хитозана. При этом введение лекарственного соединения не препятствует гелеобразованию. Методом УФ-спектроскопии исследована кинетика высвобождения простагландина из разработанного гидрогеля в физиологический раствор при 37 °C (рис.). Долю высвободившегося лекарственного вещества (Q) рассчитывали по предварительно построенной калибровочной зависимости максимума УФ-поглощения при 280 нм от его концентрации. Показано, что около 40% лекарственного соединения высвобождается из полимерной матрицы в течение первых суток, оставшаяся часть – пролонгированно с небольшой скоростью в течение нескольких недель.

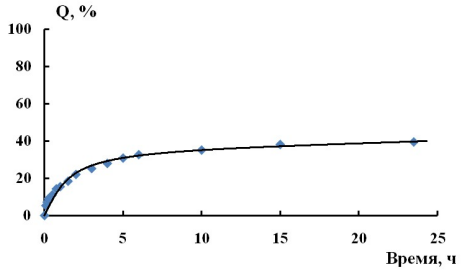


Рис. Кинетика высвобождения простагландина из гидрогеля на основе диальдегида гиалуроновой кислоты и сукцината хитозана

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ТРОЙНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Симонова М.А.[1], Хайруллин А. Р.[1], Тюрина В.О. [2], Никулин В.Я. [2], Филиппов А.П[1]. Иванов И.В.[1], Мелешко Т.К. [1], Якиманский А.В. [1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр., 31
[2]Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия 198095, г. Санкт Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4
E-mail:mariasimonova1983@mail.ru

С целью установления влияния топологии и химической структуры на молекулярные характеристики и на процессы самоорганизации в растворах в хлороформе, диметилформамиде и этаноле методами статического и динамического рассеяния света исследованы тройные амфифильные привитые сополимеры ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) с основными полиимидными цепями (ПИ) и боковыми цепями, построенными из блоков полиметакриловой кислоты (ПМАК) и полиметилметакрилата (ПММА). Синтез ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) включал прививку к ПИ цепи поли-трет-бутилметакрилата и последующую пост-полимеризацию метилметакрилата на полученном привитом сополимере как на разветвленном мультицентровом макроинициаторе. Прививочную сополимеризацию метакрилатов проводили способом «прививки от» по методу псевдоживой радикальной полимеризации с переносом атома. Путем селективного кислотного гидролиза сложноэфирных групп первого блока боковых цепей получали целевые щетки с дифильными боковыми цепями.

Установлено, что свойства амфифильных привитых сополимеров зависят от термодинамического качества используемых растворителей. Методом динамического светорассеяния для растворов ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) в хлороформе и диметилформамиде зафиксировано существование двух мод. Быстрая мода характеризует диффузию изолированных макромолекул, а медленная – агрегатов, образующихся за счет взаимодействия основных ПИ цепей. В этаноле для этого полимера характерно мономодальное распределение с гидродинамическим радиусом 70 нм, то есть макромолекулы ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА) с дифильными боковыми цепями в этаноле образуют супрамолекулярные мицеллярные структуры. По значению второго вириального коэффициента, установлено, что ДМФА хуже по термодинамическому качеству для исследуемого привитого сополимера, чем этанол и хлороформ, соответственно агрегационная способность в этом растворителе сильнее. Гидродинамический размер агрегатов образующихся в растворах ДМФА значительно больше, чем гидродинамический радиус мицеллоподобных структур, формирующихся в хлороформе и этаноле.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00543 мол_а

ФОСФАТЫ ДЕКСТРАНА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СИСТЕМ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЦИТОСТАТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В ОРГАНИЗМ

Т.Л. Юркштович, Н.К. Юркштович, П.М. Бычковский, Н.В. Голуб, С.О. Соломевич, В.А. Алиновская, Р.И. Костерова

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», 220030 г.Минск, Беларусь, ул. Ленинградская, 14, e-mail: sergejsolomevich@yandex.ru

В последние годы все большее внимание находят в качестве основы для создания систем адресной доставки физиологически активных веществ микро- и наногели, представляющие собой сшитые физическими или химическими связями набухшие сети полимеров, способные сохранять форму. Актуальность создания таких систем заключается в способности доставлять активные молекулы непосредственно в пораженный орган-мишень, обеспечивать длительное и контролируемое выделение физиологически- активных веществ, что приводит к понижению кратности инъекций, уменьшению токсичности лекарств, увеличению терапевтической активности и т.д. Создание систем адресной доставки особенно необходимо для противоопухолевых веществ, большинство из которых характеризуются проявлением очень тяжелых токсических эффектов на организм человека, часто сопряженных с летальным исходом.

Цель исследования: создание на основе структурно и химически модифицированных полисахаридов путем проведения реакции фосфорилирования длительно действующих систем адресной доставки цитостатиков в опухолевые очаги.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования использовали полисахариды растительного и микробного происхождения, окислительные и этерифицирующие составы, цитостатические препараты различных химических групп. Основными методами исследования являлись: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, потенциометрическое титрование, гравиметрия и др.

Результаты. Изучена реакция этерификации полисахаридов ортофосфорной кислотой, установлено влияние условий фосфорилирования на надмолекулярную структуру, функциональный состав и физико-химические свойства, определены условия формирования пространственной структуры и образования микро- и наноразмерных гелеобразующих частиц структурно и химически модифицированных полисахаридов. Исследованы закономерности процессов взаимодействия гелеобразующих фосфатов полисахаридов с биомакромолекулами и цитостатиками, определено влияние функционального состава, плотности полимерной сетки, степени деградации гидрогелей на скорость высвобождения физиологически активных веществ в условиях in vitro и противоопухолевую активность in vivo.

Выводы. Разработан ряд биорассасывающихся полимерных противоопухолевых препаратов в виде микро- и наногелей , обладающих пролонгированным антипролиферативным действием и обеспечивающих адресную доставку цитостатиков в организм.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ(III) С ТИРОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Сурнова А.В., Амирова Л.Р., Зиятдинова А.Б., Амиров Р.Р.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, г. Казань, ул. Лобачевского 1/29
E-mail: albin_6767@yahoo.com

Важным направлением применения водорастворимых полимеров, особенно, полиэлектролитов, является создание «мягкой» защитной оболочки наночастиц. Одним из способов функционализации таких наночастиц является введение в состав их полимерной оболочки металлокомплексов, обладающих флуоресцентными свойствами. В этом плане большой интерес вызывают ионы редкоземельных элементов.

В качестве объектов исследования выбраны ионы тербия(III), тирон (динатриевая соль 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислоты), полиэлектролит - полиэтиленимин (PEI).

Сочетание сульфо- и оксигрупп в молекуле тирона должно обеспечить его металлокомплексам возможность как электростатического, так и водородного связывания с протонированными аминогруппами полиэтиленимина.

Обнаружить связывание анионных тиронатов металлов с PEI возможно с помощью метода флуоресцентной спектроскопии, чувствительного к изменению координационной сферы иона металла. Ионы тербия(III) обладают зеленой люминесценцией, значительно усиливающейся при комплексообразовании, особенно с участием ароматических лигандов. Полиэлектролиты способны связывать металлокомплексы, что может приводить к изменению их физических свойств, в том числе флуоресцентных. В связи с этим необходимо выявить роль полиэтиленимина в люминесценции тиронатных комплексов тербия при различных концентрациях реагентов.

Изучена зависимость интенсивности люминесценции от pH системы тербий-тирон в воде и растворе полиэтиленимина при 548 нм. Тушение люминесценции, наблюдаемое в растворе PEI, может свидетельствовать о конкуренции между тербиевым комплексом и анионами тирона за связывание с полимером.

Для определения оптимального соотношения концентраций тербий:тирон для достижения максимальной люминесценции была изучена зависимость интенсивности испускания от содержания лиганда при постоянном содержании металла. Как оказалось, максимальная эмиссия в полимерном растворе приходится на соотношение тербий:тирон = 1:3, что свидетельствует о сильном эффекте стабилизации высших анионных комплексов в присутствии катионного полимера.

Повышение концентрации полимера приводит к росту интенсивных спектров люминесценции комплексов тербия.

Таким образом, связывание тиронатных комплексов тербия полиэтиленимином существенно усиливает их флуоресцентные свойства, что указывает на перспективность работы в области создания люминесцирующих полиэлектролитных наночастиц на основе подобных составов.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Суслов В. В. [1], Кедик С.А.[1], Лукашевич А.Д.[1]. Шняк Е.А[1]., Жаченков С.В.[1]

[1] *ФГБОУ ВО «Московский технологический университет (ИТХТ)», Москва, пр. Вернадского, д. 86*

В настоящее время в мире активно исследуется возможность создания иммуногенов и вакцин на их основе для иммунизации больных наркоманией [1, 2, 3]. Сейчас на разных стадиях разработки находятся более 10 препаратов против различных форм наркотической зависимости, из них 6 – против опиатов. Во всех известных исследованиях используется схожий подход к созданию иммуногена. Установлено [4, 5, 6], что иммуноген способный инициировать в организме выработку собственных специфических антител к наркотическим веществам должен содержать:

- гаптен - наркотическое вещество или его аналог;
- белок носитель;
- и может содержать или применятся совместно с полимерным или иным адъювантом.

Для создания синтетических иммуногенов нами были получены функционализированные карбоксиметильными группами полиэлектролиты на основе сополимеров 2-метил-5-винилпиридина и N-винилпирролидона, обладающих выраженной иммоадъювантной активностью[7]. Введение карбоксиметильных групп в молекулу полиэлектролита осуществляли обработкой исходных сополимеров раствором галогенуксусной кислоты в присутствии оснований. Строение полиэлектролитов и количество функциональных групп устанавливали на основе данных ЯМР, водного и неводного титрования.

[1] Shen X.Y., Orson F.M., Kosten T.R., *Clin Pharmacol Ther.* **2012**;*91(1),* 60-70.

[2]. Kosten T.R., Domingo C.B. ,*Expert Opin Biol Ther*. **2013**;*13(8),* 1093-7

[3]. Stowe G.N., Vendruscolo L.F., Edwards S., Schlosburg J.E., Misra K.K., Schulteis G., Mayorov A.V., Zakhari J.S., Koob G.F., Janda K.D. *J Med Chem.* **2011** *28;54(14),* 5195-204.

[4]. Anton B., Salazar A., Flores A., Matus M., Marin R., Hernandez J.A., Leff P. *Hum Vaccin.* **2009** *5(4),* 214-29.

[5] Kosten T.A., Shen X.Y., O'Malley P.W., Kinsey B.M., Lykissa E.D., Orson F.M., Kosten T.R. *Prog. Neuropsychopharmacol Biol Psychiatry.* **2013,** *1;45,* 223-9

[6] Li Q.Q., Sun C.Y., Luo Y.X., Xue Y.X., Meng S.Q., Xu L.Z., Chen N., Deng J.H., Zhai H.F., Kosten T.R., Shi J., Lu L., Sun H.Q.. *Int J Neuropsychopharmacol*. **2014** , 7;18(5).

[7] Кедик С. А.,Панов А. В., Зайцев М. А., Черта Ю. В.. *Патент РФ 2430933*.

КОНКУРЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАТИОННЫЕ ЩЁТКИ/ АНИОННЫЕ ЛИПОСОМЫ/ БЕЛКИ

Санджиева А.В.,[1] Заборова О.В.,[1] Штыкова Э.В.,[1,2] Сыбачин А.В.[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3*
[2]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, 119333, Москва, Ленинский просп., 59*
E-mail: sybatchin@mail.ru

Сферические бислойные липидные везикулы- липосомы- давно используются в качестве контейнеров для доставки биологически активных веществ. В последнее время в активно обсуждается подход основанный на создании мультилекарственных форм под нужды индивидуальных пациентов, так называемые *персонализированные лекарства*. Несмотря на то, что использование липосомальных контейнеров подразумевает инкапсулирование индивидуальных веществ в одну везикулу, формирование комплексов нескольких разнозаполненных липосом способно открыть путь к созданию мультикомпонентных форм, в которых доставляемые вещества будут находиться в заранее заданной пропорции.

Мы разработали подход, основанный на формировании электростатического комплекса сферических поликатионных щеток (СПЩ) и анионных липосом. Это позволяет аккумулировать на поверхности щеток десятки липосом, что с одной стороны увеличивает эффективный объём наноконтейнера, а с другой стороны открывает возможность создания мультифункциональных систем. При попадании предложенных комплексов, содержащих значительное количество анионных и катионных групп, в организм следует ожидать их взаимодействия с компонентами крови, в первую очередь с природными полиэлектролитами- белками. В данной работе изучено взаимодействие как индивидуальных компонентов комплексов анионные липосомы/СПЩ, так и сформированных комплексов с сывороточным альбумином (СА). Продемонстрировано влияние состава комплексов на коллоидную стабильность тройной системы липосомы/СПЩ/СА. Структуры полученных комплексов были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Были оценены устойчивость комплексов к ферментативному гидролизу и цитотоксичность как исходных комплексов, так и продуктов гидролиза. Методом флуоресцентной микроскопии были продемонстрированы особенности взаимодействия бинарных липосомы/СПЩ и тройных липосомы/СПЩ/СА комплексов с модельными клеточными мембранами.

Благодарности

Данная работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ 17-03-00433 и 16-03-00375

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТА ДЛЯ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕНТОВ

Таваклян Н.Б, Оганесян А.Н., Даллакян А.М., Сергеева С.Н., Оганесян Н.М.

Научный центр радиционной медицины и ожогов, Ереван, Армения, 0054, Давидашен1
E-mail: sybnina@yandex.ru

При разработках коронарных металлических стентов с лекарственным покрытием используют как биоабсорбируемые полимеры, так и «долговечные» полимеры [1]. Введение в практику стентов с биодеградирующим полимерным покрытием кажется наиболее перспективным. Однако, нерастворимые полимерные покрытия стентов отличаются постепенным и длительным высвобождением лекарственных средств. Для совершенствования стентов с лекарственным покрытием следующим перспективным направлением считают многокомпонентные системы, сочетающие гидрофобный и гидрофильный полимеры. Сочетание липогидрофильных качеств покрытия способствует высокой биосовместимости и длительному выделению препарата.

В настоящей работе изучены нерастворимые полимерные покрытия стентов на основе поливинилацетатного полимера, полученного методом суспензионной (бисерной) полимеризации.

Карбоксилсодержащий полимер на основе винилацетата и итаконовой кислоты характеризовался гемосовместимостью; при контакте с кровью в *in vitro* условиях гемолиз практически отсутствовал. Полимерные пленки были стабильны в воде и физиологическом растворе. Полимер совместим с рядом лекарств. На примере пленки, содержащей антипролиферативный препарат диперидамол, изучена кинетика высвобождения лекарства в воду и фосфатный буфер при 37 ºС, и показан эффект пролонгации.

Полимер с кислотностью 6.32мг/1г и характеристической вязкостью [η]=0.642г/дл (ДМФ 25ºС) опробирован в эксперименте на белых крысах. Полимер не вызывал деструкции форменных элементов крови крыс. Показано отсутствие острой токсичности пленки и водной вытяжки из полимера в эксперименте на белых крысах.

Полимерная пленка в *in vivo* условиях (подкожная имплантация, экспозиция 45 и 60 дней) практически не изменила картину цитогенетических показателей (хромосомные аберрации, пролиферативная активность костномозговых клеток белых крыс). Между показателями клеток костного мозга опытных и контрольных животных статистически значимых различий не отмечалось. Введение атипролиферативного препарата в полимерную пленку показало снижение пролиферативной активности в два раза.

Полимер на основе винилацетата и итаконовой кислоты тестируется как нерастворимое покрытие и в качестве слоя в комбинированном покрытии металлических стентов.

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ А-2115

[1] Qi P. K., *et al*., Chin Sci Bull, **2013**, vol.58, #35, p. 4364

ТЕРМО И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С ИОНОГЕННЫМИ СОМОНОМЕРАМИ

Тарабукина Е.Б., Симонова М.А., Филиппов А.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, 199004, Санкт-Петербург
E-mail: len.ta@mai.ru

Водорастворимые сополимеры N-изопропилакриламида (N-ИПААм) с ионогенными сомономерами перспективны для разработки средств транспорта лекарственных веществ (ЛВ), поскольку их молекулярно-конформационные свойства резко изменяются при температурах, близких к температурам организма. Двойная чувствительность, а именно чувствительность к температуре и pH, присущая таким сополимерам-носителям, позволяет проводить доставку ЛВ в среды с определенной кислотностью. Задачей настоящей работы является изучение влияния химической природы сомономера на температуры фазово-структурного перехода сополимеров N-ИПААм.

Изучено поведение водных растворов линейных статистических сополимеров N-ИПААм с малеиновой и метакриловой кислотами и 4-винилпиридином в широком интервале температур и pH. Исследования проводили методами турбидиметрии и статического и динамического светорассеяния. На основе анализа температурных зависимостей интенсивности рассеяния света и оптического пропускания при постоянной концентрации проводится сравнение положения на шкале температур и ширины интервалов фазового расслоения для исследуемых систем и влияние на них величины pH. Определены размеры и состав рассеивающих объектов в растворах при различных условиях среды (температура, pH). Показано, что термочувствительность N-ИПААм существенным образом зависит от структуры и кислотности/основности ионогенного сомономера. Соответственно, выбором функционального сомономера можно регулировать диапазон параметров термо- и pH-чувствительности сополимеров N-ИПААм.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта *14-13-00231*).

ОРГАНОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА И ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДОВ

Тимаева О.И.[1], Чихачева И.П.[1], Пушкин И.И.[1], Кузьмичева Г.М.[1], Терехова Р.П.[2]

[1] Московский Технологический Университет (ИТХТ), Москва, 119571, пр-т Вернадского, 86

[2] ФГБУ «Институт хирургии им. А.В. Вишневского» МЗ России, Москва, 117997, ул. Б. Серпуховская, 27

E-mail: gertrudejames@mail.ru

Золь-гель синтез широко используется как метод, позволяющий получать разнообразные по структуре и свойствам неорганические и органо-неорганические композиты. Наиболее распространенными в этом процессе являются алкоксильные производные кремния, механизм реакции образования гидрогелей с которыми подробно описан в литературе. В то же время соединения титана привлекают внимание в связи со способностью генерировать активные радикалы под действием УФ-облучения, которые обладают бактерицидным действием. Кроме этого, титан играет определенную роль в жизнедеятельности организма: он необходим для построения и регенерации эпителиальной и костной тканей, стимулирует ферментативную активность крови и защитную функцию макрофагов, участвует в процессах кроветворения. Однако высокая активность алкоксильных соединений титана по отношению к воде делает достаточно проблематичным использование этих соединений для образования гидрогелей.

В этой связи целью настоящей работы является синтез с использованием золь-гель технологии органогелей на основе тетрабутоксититана и поли-N-виниламидов, в качестве среды использованы 1,3 - бутиленгликоль и полиэтиленгликоль 400. Выяснена роль природы растворителя, концентраций и соотношения исходных компонентов, pH среды, влияние воды, специфических бактерицидных соединений на физико-химические закономерности процесса образования композиций, их состав; изучены свойства, в том числе бактерицидные и трансдермальные.

РАСТВОРЫ ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ ПОЛИМЕРОВ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМИНА И ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННОГО ТРАНСПОРТА И БИОЛОГИЧЕСКУЮ АНТИМИКРОБНУЮ АКТИВНОСТЬ

Л.М. Тимофеева[1], И.В. Балакаева[2], М.О. Шлеева[3], Ю.А. Симонова[1], А.К. Лященко[2]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, E-mail: timofeeva@ips.ac.ru

[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071 Москва, Ленинский пр., 31

[3] ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, 119071 Москва, Ленинский пр., 33, с.2

Установлены закономерности концентрационных и температурных изменений эквивалентной электропроводности водных растворов диаллиламмониевых ПЭ. Показано, что степень диссоциации диаллиламмониевых ПЭ в растворе зависит как от природы противоиона, так и от структуры амина. Этот вывод является общим для всех аммониевых ПЭ с разной степенью *N*-замещения. Показано, что в разбавленных водных растворах (менее 10^-2 моль/л) трифторацетаты третичного и особенно вторичного полидиаллиламинов достигают более высокой степени диссоциации и ионизации (ID), чем кватернизованный ПДАДМАХ: ID(ПДААТФА)>ID(ПДАМАТФА)>>ID(ПДАДМАХ) [1].

Показана корреляция между относительной степенью ионизации ПЭ диаллиламмониевого ряда и их активностью против микобактерий *M. tuberculosis* и *M. smegmatis*. В результате электрофоретических, микробиологических и микроскопических исследований получен ряд данных о механизме антимикробного действия протонированных диаллиламмониевых ПЭ, а также кватернизованного ПДАДМАХ. Установлено влияние различных факторов (структуры амина, длины *N*-алкильного заместителя, M_w полимера и др.) на активность данных ПЭ против микобактерий *M. tuberculosis* и *M. smegmatis*. Эффективность действия диаллиламмониевых ПЭ возрастает в том же ряду, что и относительная степень их ионизации в водных растворах: ПДААТФА>ПДАМАТФА>>ПДАДМАХ [2].

Благодарность

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 16-03-00392-А

Ссылки

[1] Тимофеева Л.М., Балакаева И.В., Лилеев А.С., Симонова Ю.А., Лященко А.К. *Высокомол.соед. Сер. С.,* **2017** (в печати).

[2] Timofeeva L., Kleshcheva N., Shleeva M., Filatova M., Simonova Yu., Ermakov Yu., Kaprelyants A. *Appl. Microbiol. Biotechnol.,* **2015**, *99*, 2557.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИМОТРИПСИНА И НАНОЧАСТИЦ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Титова А.В.[1, 2], Митусова К.А.[2], Боровикова Л.Н.[1], Киппер А.И[1]., Писарев О.А.[1,2]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. 31
[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
E-mail: anutta999@mail.ru

Изучение процессов самоорганизации гибридных органо-неорганических нанокомпозитов (НК), закономерностей формирования наночастиц нуль-валентных металлов и неметаллов, решение проблемы их стабилизации и получения частиц заданного размера являются фундаментальными задачами современной химии наноматериалов. Создание НК, в которых каждая составляющая обеспечивает различную биологическую активность, представляет в настоящее время одно из наиболее актуальных направлений разработки новых лекарственных средств.

Достигаемое при иммобилизации на полимерах повышение стабильности ферментов чаще всего из-за диффузионных затруднений при адсорбции субстрата в активном центре фермента сопровождается значительным понижением их каталитической активности. Это обстоятельство сдерживает широкое применение иммобилизованных ферментов в практической медицине. Поэтому достаточно перспективна разработка методов модификации ферментов наночастицами биогенных элементов. Кроме того, если осуществлять иммобилизацию ферментов на наночастицах, обладающих собственной биологической активностью, то появляется возможность совмещения различных полезных биологических свойств в одном НК.

В докладе рассмотрены синтез, спектральные и размерные свойства НК на основе протеолитического фермента химотрипсина (ХТ) и наночастиц селена (Se) и серебра (Ag). Синтез НК осуществлялся в ходе реакции восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой (Se-ХТ) и нитрата серебра боргидридом натрия (Ag-ХТ) в присутствии стабилизатора – ХТ. Показано, что образование НК Se-ХТ реализовывалось посредством гидрофобных взаимодействий между молекулами ХТ и наночастицами Se, при этом их агрегативная стабильность в растворе обеспечивалась благодаря заряженным свободным группам ХТ. Формирование агрегативно стабильных НК Ag-ХТ было обусловлено образованием двойного электрического слоя между наночастицами Ag, молекулами ХТ и присутствующими в растворе ионами.

Различная природа агрегативной стабильности позволила варьировать условия практического использования НК. Так, при иммобилизации ХТ на наночастицах Se наблюдался сдвиг оптимума pH фермента в щелочную область (с повышением активности в сравнении с нативным ферментом), а НК на основе ХТ и наночастиц Ag были способны проявлять как повышенную протеолитическую активность в сравнении с нативным ферментом в области значений pH, соответствующих закислению раневого ложа (pH < 6), так и подавлять патогенную микрофлору различных микроорганизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант мол_а № 16-33-00891).

СУБМИКРОННЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КАПСУЛЫ ИЗ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МАГНИТНОЙ ДОСТАВКИ

Трушина Д.Б.[1,2], Бородина Т.Н.[2], Букреева Т.В.[1,2]

[1] Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1
[2] Институт кристаллографии им.А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333, Ленинский пр., 59
E-mail: trushina.d@mail.ru

Одно из стремительно развивающихся направлений современной биомедицины связанно с созданием эффективных систем адресной доставки биологически активных веществ. В качестве подобных систем могут быть использованы, например, полиэлектролитные капсулы, формируемые на коллоидной частице с помощью послойной адсорбции противоположно заряженных молекул полиэлектролитов. Для осуществления управляемой доставки инкапсулируемых в такие контейнеры веществ используют модификацию оболочек капсул магнитными наночастицами. Цель работы заключается в получении и исследовании магнитных капсул из биоразлагаемых полиэлектролитов средним размером до 300 нм.

Для получения субмикронных полиэлектролитных капсул использовалась двухступенчатая методика: на предварительно синтезированных сферических частицах карбоната кальция в модификации ватерита средним размером 500 нм формировали многослойную полимерную оболочку, затем, после растворения неорганического ядра, водная суспензия капсул подвергалась термическому воздействию. В результате термоиндуцированного сжатия оболочка капсул становится менее проницаемой, а размер капсулы уменьшается. Модификацию поверхности контейнеров магнитными частицами проводили с помощью технологии электростатической адсорбции и in situ синтеза частиц магнетита по методу Элмора на предварительно сформированных капсулах. Получены стабильные суспензии капсул состава сульфат декстрана/полиаргинин размером 280±90нм, поверхность которых модифицирована наночастицами магнетита. Исследовано влияние магнитных наночастиц в составе оболочке капсулы на возможность ее сжатия в результате температурного воздействия, а также влияние нагрева суспензии капсул на магнитные свойства разрабатываемых контейнеров. Характеризацию полученных капсул и наночастиц проводили с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Распределение наночастиц по размерам было изучено методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Измерение электрокинетического потенциала капсул и наночастиц проводили методом электрофоретического рассеяния света.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН и РЦ НИЦ «Курчатовский институт».

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРУЗИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Фадеева К.С., Яковлев И.Д., Нугманов О.К., Дебердеев Р.Я.

ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, ул.К.Маркса,68.
E-mail:ksunya-fadeeva@yandex.ru

На сегодняшний день проблема получения наноцеллюлозы (НЦ) является весьма актуальной, что связано с её уникальными свойствами и, как следствие, широчайшим спектром применения. Это медицинская (в частности 3D импланты), пищевая, фармацевтическая промышленность, нефтяное дело, а также изделия на её основе бытового и специального назначения.

В данной работе была исследована возможность получения НЦ с использованием планетарно-вальцевого экструдера (ПВЭ), обеспечивающего термомеханохимическую активацию (ТМХА) полуфабриката[1,2].

В качестве исходного сырья для получения (НЦ) было использовано соломенное сырьё, являющиеся крупномасштабным отходом сельского хозяйства. Травянистые растения – лубяные, злаковые, крестоцветные, тростниковые и мятликовые культуры отличаются высокой урожайностью, возделываются во многих регионах РФ и через несколько месяцев после посадки готовы к технологическому использованию. Более того, солома льна и конопли содержит в своем составе от 50 до 60% целлюлозы, которые по основным физико-химическим показателям (содержание α-целлюлозы, смачиваемости, степени полимеризации и др.) не уступают хлопковой целлюлозе.

На первом этапе осуществляли делигнификацию целлюлозы методом близким к натронной варке. После чего полуфабрикат подвергали ТМХА на четырёхсекционной модификации ПВЭ. Суть подхода ТМХА заключается в делигнификации ЦСМ, разрушении древесной части стебля (костры), удалении спутников целлюлозы, измельчении и фибриллизации целлюлозного волокна.

В результате были получены малые опытные партии из соломенного сырья (льна, конопли, люцерны) регулируемого гранулометрического состава – от крупноволокнистой (2 – 5 см) до ультрадисперсной формы (меньше ~ 100 мкм), включая наноразмерные её образования (50 – 150 нм). Разработанная технология особенно эффективна в регионах РФ, испытывающих дефицит древесины.

Ссылки

[1] Пат. 2378432 РФ, МПК7 D21C5/00, D21C1/06, D21C9/16. Способ получения целлюлозы / Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Гайнуллин Н.И., Лебедев Н.А. -№2008130711/12; заявл.24.07.08, опубл. 10.01.10, Бюл. №1. - 6 с.

[2] Патент 2556144 РФ, A23L1/0534, C08B15/00, B82B1/0. Способ получения нанокристаллической целлюлозы из багассы/ Левин М.Н, Белозерских М.И., Тюрин Е.Т., Зуйков А.А., Левина А.М.-№2014112893/13; заявл. 02.04.14, опубл. 10.07.15, Бюл. №1. -8 с.

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМ ПОЛИМЕР – АМИНОКИСЛОТА

Абдикен Ф.С., Амерханова Ш.К., Уали А.С.

Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова, Караганда, ул. Университетская, 28
E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru

В настоящее время невозможно представить область науки и техники, где бы ни использовались полимеры. Развитие полимерной промышленности в мире ориентировано в направлении улучшения качества материалов, за счет модификации существующих полимеров. Известно, несколько способов модификации полимеров, одни из них связаны с внедрением органических веществ, а другие с иммобилизацией ионов металлов. Поэтому, в данной работе были изучены особенности реализации равновесий в системе поливиниловый спирт (ПВС) – аминокислота (глицин (Gly,), фенилаланин (Phen)). Константы устойчивости были рассчитаны по результатам pH-метрического титрования при температурах 298-318 К (таблица 1). Для поддержания постоянной ионной силы (I) в интервале (0,1- 1 М) использовался нитрат калия (KNO_3), w(ПВС) = 0,5%, C_M (Gly, Phen) = 0,001 М.

Таблица 1 Константы устойчивости (lgβ) комплексов поливинилового спирта с аминокислотами при I=0

Аминокислота	298 К	303 К	308 К	313 К	318 К
Глицин	5,92	6,84	7,74	8,61	9,45
Фенилаланин	7,01	7,49	7,95	8,39	8,83

Увеличение констант устойчивости комплекса поливиниловый спирт - глицин обусловлено образованием более прочных связей амино- и карбоксильной группы с молекулами полимера. Полученные данные, позволяют судить о преимущественном связывании глицина вследствие отсутствия сложных функциональных групп. Тогда как, для фенилаланина взаимодействие с макромолекулами ПВС протекает в основном по карбоксильной и амино- группе за счет водородных связей, а фенильный радикал в аланине оказывает сильное стерическое влияние на структуру раствора ПВС в основном при низких температурах. В случае температур близких к температуре тела фенилаланин служит сшивающим агентом для макромолекул ПВС, а следовательно, увеличивает стабильность комплекса. С другой стороны, фенилаланин является ключевой аминокислотой, которая участвует в биосинтезе многочисленных биологически активных веществ, и, прежде всего, фенольных соединений (полифенолов), обладающих бактерицидной активностью [1]. Таким образом, комплекс поливиниловый спирт - фенилаланин может быть использован при создании ранозаживляющих материалов с противовоспалительной функцией.

Ссылки

[1] Кайгородов Р. В. , Суворова С. А., Вестник Пермского Университета, 2013, выпуск 3, 65-68.

ДИСПЕРСИИ ИНТЕРПОЛИЭЛЕТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПАВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Фетин П.А., Зорин И.М., Лезов А.А., Щербинина Т.М., Билибин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
E-mail: p.fetin@spbu.ru

Данная работа посвящена исследованию дисперсий интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), образованных на основе гребнеобразных полиэлектролитов поли-11-акрилоилоксиундецилтриметиламмоний бромида (пАУТА-Br) и линейного полиэлектролита поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоната натрия (пАМПС-Na). Для получения ИПЭК был использован оригинальный подход, разработанный на кафедре химии ВМС СПБГУ [1], ключевым моментом которого является проведение полимеризации ионов $АУТА^+$ в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса пАМПС-АУТА. Установлено, что в дисперсии присутствуют два типа частиц: межмолекулярные частицы ИПЭК (несколько макромолекул $пАМПС^-$) и мономолекулярные ИПЭК (одна макромолекула $пАМПС^-$). Межмолекулярные частицы комплекса обладают кластерной структурой и состоят из мономолекулярных частиц (рис.1).

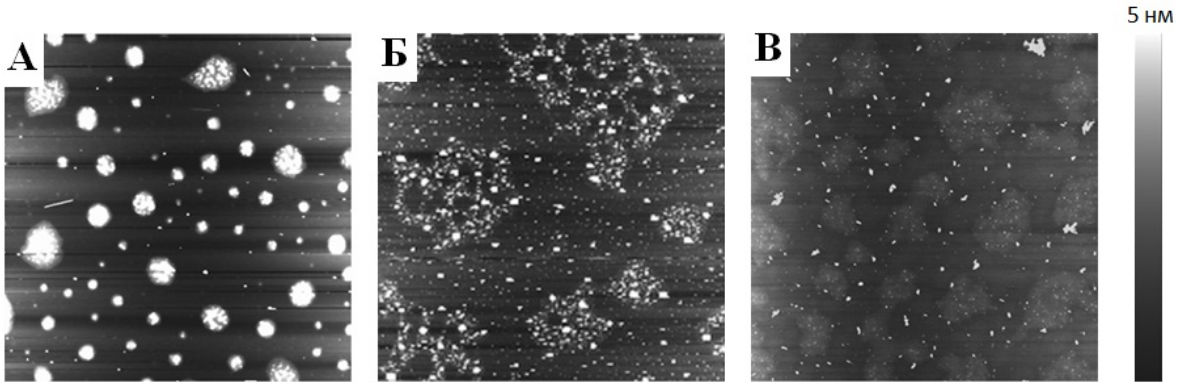


Рисунок 1. АСМ - изображения дисперсий пАМПС-пАУТА на слюде(10×10мкм). пАМПС-Na M_w(PDI): А- 660×10^3 (4.4); Б - 379×10^3 (1.4); В - 149×10^3 (1.3)

Установлено, что с увеличением молекулярной массы исходного полиэлектролита пАМПС-Na, радиус межмолекулярных частиц ИПЭК уменьшается, а размеры мономолекулярных частиц комплекса остаются неизменным. Данный эффект связан с увеличением лиофилизирующей способностью $пАМПС^-$ с ростом молекулярной массы. В работе обсуждается модель, описывающая изменения радиусов частиц ИПЭК в дисперсии при увеличении и уменьшении концентрации низкомолекулярного электролита (NaCl).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-03-00803А, 16-33-00258 мол_а, 15-03-08690А)

[1] N.V.Tsvetkov, P.A.Fetin, A.A.Lezov et al. *Journal of Molecular Liquids*, **2015***, 211*, 239–246

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОКУЛЯЦИИ БИНАРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Фотина К.М., Дрябина С.С., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград, пр. им. Ленина, 28
E-mail: kseniafotina@gmail.com

Полиэлектролиты широко используются в качестве флокулянтов в процессах водоочистки и водоподготовки, концентрировании, разделения и очистки большого количества коллоидных дисперсий, обезвоживания илов, улучшения структур почв, целлюлозно-бумажной промышленности, биотехнологии и пищевой промышленности. В основном в качестве флокулянтов используются водорастворимые катионные полиэлектролиты с высокой молекулярной массой и плотностью заряда и композиции на их основе, поскольку большинство дисперсных систем имеют отрицательный заряд поверхности частиц. Адсорбция макромолекул полиэлектролитов на нескольких частицах обеспечивает образование флокул по механизмам мостикообразования и нейтрализации заряда поверхности. Достаточно часто использование флокулянтов сопряжено с регулированием устойчивости дисперсий, содержащих электролиты, поэтому важным представляется изучение закономерностей флокуляции композициями на основе водорастворимых катионных полиэлектролитов как в водных, так и в водно-солевых растворах.

Для исследований использовались образцы катионных полиэлектролитов – поли-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата, поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата и хитозана. В качестве модельной системы для изучения флокуляции была выбрана водная дисперсия каолина 0,8 масс.%. Исследования проводились методами турбодиметрии, микроэлектрофореза.

При использовании бинарных композиций на основе катионных полиэлектролитов при флокуляции водных растворов модельной суспензии наблюдался синергетический эффект, выражавшийся в увеличении скорости седиментации флокул и образования более плотных агрегатов, по сравнению с использованием индивидуальных полиэлектролитов. По-видимому синергетический эффект вызван термодинамической несовместимостью полиэлектролитов в растворе. Исследование флокуляции в водно-солевых растворах при различных ионных силах показало уменьшение скорости флокуляции, что указывает на то что добавление неорганического электролита препятствует эффективной реализации механизмов флокулообразования в присутсвии двух катионных полиэлектролитов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-13-10337.

СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕР-НОСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ БОРА И ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Хаптаханова П.А[1]., Успенский С.А[2]., Истомин А.В[2]., Рудакова Т.А[2]., Черкаев Г.В[2]., Зеленецкий А.Н[2].

[1] РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Миусская пл., 9
[2] ИСПМ РАН им. Н.С Ениколопова, Москва, Профсоюзная ул., 70
E-mail:
polinakhap@yandex.ru

В последнее десятилетие одним из передовых методов лучевой терапии является бор нейтрон захватная терапия (БНЗТ), основанная на избирательном уничтожении клеток злокачественных опухолей путем накопления в них стабильного изотопа бор-10 и последующим облучении эпитепловыми нейтронами. В результате поглощения бором нейтрона происходит ядерная реакция с большим выделением энергии в клетке, что приводит к ее гибели. Наиболее эффективным мишенным агентом для БНЗТ являются наночастицы бора, содержащие необходимое количество атомов бора.

Для доставки наночастиц в раковые клетки применяются биологические молекулы, такие, как нуклеиновые кислоты, белки плазмы крови, пептиды. Полимеры, обладающие такими свойствами, как биосовместимость и неиммуногенноть могут также выступать альтернативными доставщиками. В качестве полимер-контейнера наночастиц бора выбрана низкомолекулярная полимолочная кислота, полученная методом прямой поликонденсации. Водный раствор наночастиц бора вводили в исходный мономер, тем самым равномерно распределяя наполнитель в массе полимера. Предложенный подход позволяет избежать сложностей по введению коллоидной системы наночастиц в расплав полимера.

По результатам работы был получен модифицированный полимер на основе полимолочной кислоты, в котором атом кислорода карбонильной группы ковалентно связан с поверхностным атомом наночастицы бора. Методом ИК-спектроскопии установлено, что ковалентная связь, образованная –B-O- приводит к снижению дипольного момента карбонильной группы, следовательно, интенсивность полосы уменьшается в области валентных колебаний –C=O группы (1000-1100 $см^{-1}$). Полученный полимер изучали при помощи метода ДСК-ТГА: увеличение площади тепловых эффектов свидетельствует о координационном взаимодействии полимера с наночастицами.

Перспективной частью работы является повышение адресной доставки боросодержащей полимолочной кислоты путем прививки к полимеру гиалуроновой кислоты, способной селективно связываться с раковыми клетками. Предложенная система доставки может быть получена механохимическим методом синтеза, который имеет преимущества перед традиционными методами. Например, возможность отказаться от катализаторов и токсичных растворителей; отсутствие диффузионных ограничений позволяет создать условия для диспергирования компонентов смеси на сегментально-молекулярном уровне, с образованием водородных, ионных и ковалентных связей с высокой степенью конверсии функциональных групп реагентов.

КОНКУРЕНТНАЯ АДСОРБЦИЯ ЛИЗОЦИМА И ПЛЮРОНИКА P123 НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР-КСИЛОЛ

Шнитко А.В., Аверина А.Е., Чернышева М.Г., Соболева О.А., Бадун Г.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы д.1, стр.3.
E-mail: alshnit@mail.ru

Блоксополимеры, содержащие полиэтиленоксидные звенья, в частности триблоксополимеры пропиленоксида (ПО) и этиленоксида (ЭО) состава $ЭО_nПО_mЭО_n$ известные как плюроники широко применяются в качестве стерических стабилизаторов. Благодаря биосовместимости, амфифильности и более низкой токсичности по сравнению с низкомолекулярными ПАВ, эти вещества применяются и в биомедицинских целях. В настоящей работе с помощью меченных тритием соединений и метода жидкостной сцинтилляционной спектрометрии в варианте метода сцинтиллирующей фазы [1] исследована конкурентная адсорбция белка лизоцим и плюроника P123 ($ЭО_{20}ПО_{70}ЭО_{20}$).

Тритиевую метку в лизоцим и плюроник вводили с помощью метода термической активации трития [2]. Эксперимент по исследованию конкурентной адсорбции проводили по методике, описанной в работе [3]. Исследовали влияние ионной силы водного раствора на распределение и конкурентную адсорбцию белка и плюроника. Эксперимент проводили в воде, в 0,01 М фосфатном буфере и в фосфатном буфере с добавкой 0,15 М NaCl. Для определения параметров межмолекулярного взаимодействия между белком и плюоником в адсорбционном слое использовали модель, предложенную Файнерманом и сотр. [4]. При расчете использовали абсолютные значения адсорбции компонентов смеси, определенные с помощью метода сцинтиллирующей фазы, и значения двумерного давления, определенного с помощью метода висящей капли.

Показано, что при всех значениях ионной силы поюроник P123, начиная с концентрации в системе 1×10^{-8} М, снижает адсорбцию лизоцима в 3 раза. Дальнейшее увеличение концентрации плюроника приводит к еще большему снижению поверхностной концентрации белка, и в области ККМ плюроника снижение адсорбции лизоцима достигает 8-10 раз по сравнению с адсорбцией индивидуального белка. Адсорбция самого пюроника практически не изменялась в присутствии лизоцима.

Особенности взаимодействия лизоцима и в адсорбционном слое на межфазной границе водный раствор – ксилол, а также в объеме водной фазы будут обсуждаться в докладе.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-4881.3.2016

Ссылки
[1] Алентьев А.Ю., Филатов Э.С. *Радиохимия*, **1991**, *33*(6), 80.
[2] Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. *Radiochimica Acta*, **2012**, *100*, 401.
[3] Chernysheva M.G., Soboleva O.A., Badun G.A. *Colloids Surfaces A*, **2012**, *409*, 130.
[4] Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.H., Miller R. *Adv. Colloid Interface Sci*., **2003**, *106*, 237.

АДСОРБЦИЯ ХИТОЗАНА НА НАНОАЛМАЗАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Чернышева М.Г., Биккулов Д.У., Попов А.Г., Бадун Г.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы д.1, стр.3.
E-mail: masha.chernysheva@gmail.com

Наноалмазы детонационного синтеза применяются в качестве добавки в масла, смазки и полимерные композиционные материалы. В настоящее время проводятся работы, показывающие возможность использования этого материала в биомедицинских целях, ввиду его низкой токсичности и развитой поверхности, которая способна связывать физиологически активные вещества. Однако серьезным ограничением использования наноалмаза в подобных исследованиях является низкая агрегативная и седиментационная устойчивость гидрозолей в системах с высокой ионной силой и в присутствии белков. Для создания устойчивых гидрозолей наноалмазов в условиях близких к условиям живого организма необходимо модифицировать поверхность наноалмаза. В настоящей работе предлагается использовать в качестве модификатора поверхности наноалмаза биосовместимый полисахарид – хитозан.

С помощью меченного тритием хитозана, полученного с помощью метода термической активации трития, определено количество хитозана, которое адсорбируется на наноалмаз из уксуснокислого раствора. Исходный и модифицированный хитозаном наноалмаз охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии.

С помощью динамического рассеяния света и капиллярного электрофореза показано влияние адсорбированного хитозана на устойчивость водных суспензий наноалмаза.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-03-00985.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ДРУГИХ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Чудинова Ю.В.[1,2], Глухов Г.С.[2], Варламов В.П.[1], Равин Н.В.[1,2]

[1] Институт биоинженерии, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Ленинский пр-т 33, стр. 2
2 Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д.1
E-mail: Yuli4_08@mail.ru

Пути формирования тонких пленок с контролируемыми свойствами на основе природных полисахаридов в последние годы вызывают большой интерес ученых, благодаря своим уникальным свойствам и возможности применения в различных областях биологии и медицины. При этом изучение формирования структур на молекулярном уровне делает возможным получение покрытий с теми параметрами, которые необходимы в каждом конкретном случае. Природа и основные характеристики применяемых полисахаридов могут оказывать существенное влияние на параметры получаемых покрытий. В связи с этим, изучение данных характеристик является важной задачей.

Особенности рельефа поверхности пленки, рост слоев, распределение механических свойств, взаимосвязь между условиями формирования пленок и их морфологическими характеристиками исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Выявлено значительное влияние на структуру полимерных слоев таких параметров, как тип полиэлектролита, концентрации исходных растворов, из которых формируются покрытия, число слоев, способ нанесения, присутствие полимера с противоположным зарядом, а также свойства подложки. На формирование тонких хитозановых пленок значительное влияние оказывали основные физико-химические характеристики полимера. Показано, что, при прочих равных условиях, хитозан с различными степенями дезацетилирования (СД) и молекулярной массой (ММ) формировал на поверхности подложки из слюды покрытия с различной структурой. Наиболее однородные пленки получены из хитозана с высокими СД и ММ.

Были изучены особенности формирования бислоев на основе хитозана и отрицательно заряженных природных полимеров(пектин, каррагинан, гепарин). Бислои получены с помощью метода послойной сборки разнозаряженных слоев. Предложены различные модели взаимодействия полимеров друг с другом. С помощью АСМ исследовались, помимо топографических, еще и локальные механические характеристики (величина силы адгезии, модуль Юнга) для моно-, би- и многослойных пленок.

Кроме того, полимерные пленки различной толщины и состава тестировались на пригодность в качестве подложек для культивирования фибробластов линии COS-7. Показано, что наилучшим образом фибробласты закрепляются и распластываются на подложке с пленкой, верхний слой которой сформирован каррагинаном и пектином, что согласуется с данными об их механических свойствах.

ТЕРМОДИНАМИКА ГИДРАТАЦИИ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Шабадров П. А., Сафронов А. П.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: P.Shabadrov@mail.ru

Все больший интерес исследователей в последнее время привлекают редкосшитые гидрогели, имеющие одну сшивку на 50-400 звеньев. Обладая суперабсорбционными свойствами, подобные системы широко применяются во многих отраслях, таких как сельское хозяйство, строительство, промышленность, косметология. В силу своей потенциальной биосовместимости и способности реагировать на внешнее воздействие полимерные гидрогели нашли применение и в медицине в качестве систем с контролируемым выделением лекарственного препарата, материалов для имплантатов, для выделения и очистки биологически активных веществ и т. д.

Среди таких систем широкое распространение получили гидрогели на основе акриловой и метакриловой кислот, акриламида и его производных. Целью настоящей работы стало изучение влияния природы звена на гидратацию гелей на основе сополимеров акриламида с акриловой и метакриловой кислотами.

Объекты исследования: гидрогели сополимеров акриловой кислоты и акриламида (ПАА/ПАК), метакриловой кислоты и акриламида (ПАА/ПМАК) с соотношениями мономеров АА/(М)АК 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 и 0/100 - получали методом радикальной полимеризации смеси мономеров в водном растворе при 80ºС. Общая концентрация мономеров в реакционной смеси составляла 1.6 М. Метилендиакриламид $CH_2(NHCOCHCH_2)_2$ с концентрацией 16 мМ и пероксодисульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (концентрация 3 мМ) использовали в качестве сшивающего агента и инициатора полимеризации соответственно. После полимеризации гели промывали в течение двух недель до достижения равновесной степени набухания.

Обнаружено влияние природы звена сополимера на интегральную энтальпию набухания и температуру стеклования ксерогелей. Добавление к ПАА звеньев ПМАК практически не сказывается на энтальпии набухания, в то время как введение звеньев ПАК существенно уменьшает интегральную энтальпию набухания ксерогелей. Присутствие в полиакриламиде звеньев полиакриловой кислоты понижает степень неравновесности стеклообразной структуры, что ведет к уменьшению температуры стеклования. С другой стороны, метильные заместители в геле ПАА/ПМАК создают стерические затруднения для плотной упаковки цепей, в результате чего структура ксерогелей становится более неравновесной, что отражается в возрастании температуры стеклования.

Установлено, что в гелях на основе ПАА/ПАК преобладает гидрофильный тип гидратации, в то время как в гелях ПАА/ПМАК присутствуют сильные гидрофобные взаимодействия полимерной сетки геля с водой.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14-19-00989

СЕДИМЕНТАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ

Шаброва Е.С., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
E-mail: shabrova.93@mail.ru

Получение модифицированных флокулянтов на основе природных полимеров актуально в отношении процессов флокуляции многокомпонентных дисперсных систем (ДС). По сравнению с индивидуальными природными и синтетическими полимерами, модифицированные флокулянты, имеют ряд преимуществ: экологически безопасны, характеризуются невысокой стоимостью и эффективны в процессах седиментации суспензий и золей.

В настоящей работе синтезированы модифицированный полисахарид - пектин, определены его физико-химические свойства и проведен сопоставительный анализ его флокулирующей способности по сравнению с природными и синтетическими полимерами на модельных ДС – суспензиях TiO_2 (анатаз) со средним радиусом частиц дисперсной фазы $R_{ср} = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ м и охры с $R_{ср} = 9{,}25 \cdot 10^{-6}$ м в режимах свободного и стесненного оседания. Гранулометрический анализ суспензий проведен с помощью мультитиповой аналитической фотоцентрифуги. В качестве полимерных объектов использовался пектин с невысоким содержанием этерифицированных групп и молекулярной массой $M = 39{,}3 \cdot 10^3$ и четвертичный полиамин с $M = 0{,}55 \cdot 10^6$ и концентрацией ионогенных звеньев $\beta = 49$ мол.%, полученный по реакции конденсации вторичного амина и эпихлоргидрина. Модифицированный пектин синтезировали путем его поликонденсации с четвертичным полиамином.

Проведена сравнительная оценка эффективности действия индивидуальных пектина и полиамина, их смеси и модифицированного пектина. Рост флокулирующего эффекта для смеси активных компонентов (полиамин+пектин) с увеличением их концентрации относительно индивидуальных полимеров свидетельствует о синергизме действия смеси флокулянтов. Эффект синергизма объясняется изменением конформации макромолекул полиамина и пектина в дисперсионной среде, приводящих к росту эффективных размеров макромолекулярных клубков в присутствии макромолекул другого сорта. При флокуляции суспензии охры модифицированным пектином отмечен рост флокулирующего эффекта относительно индивидуальных полимерных добавок. Установлен мостичный механизм флокуляции, о котором можно судить по высоким значениям флокулирующего эффекта для анализируемых систем. Методом вторичной флокуляции определена степень адсорбции ($\omega > 0{,}956$) природных и синтетических полимерных систем на частицах охры.

Разработан новый полимерный флокулянт – модифицированный пектин с большей флокулирующей способностью относительно ряда коммерческих полимеров, применяемых при очистке сточных вод химических производств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№15-03-01399).

СШИТЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЕКСТРАНА: СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ

Якобсон О.Д., Панкова Г.А., Буров С.В., Шевченко Н.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31
E-mail: natali.shevchenko29@gmail.com

Биосовместимость, нетоксичность и биодеградируемость декстрана обусловливает привлекательность этого полимера для синтеза наночастиц с целью их применения в фармакологии. Так модификация наночастиц декстрана липофильными катионами позволит создать на их основе системы адресной доставки противоопухолевых препаратов.

Известные в настоящее время методы синтеза наночастиц на основе декстрана включают его сшивку в обратных мицеллах; самоорганизацию сополимеров, коньюгатов или окисленных форм декстрана. Однако, при использовании этих методов затруднен контроль диаметра частиц, при этом частицы характеризуются широким распределением по размеру. Кроме того, для получения модифицированного декстрана зачастую требуется применение сложных синтетических подходов, включающих использование вредных и токсичных растворителей.

В настоящем исследовании разработан одностадийный метод синтеза наночастиц декстрана с использованием бидистиллированной воды или водно-спиртовой смеси в качестве дисперсионной среды. В результате формируются наночастицы диаметром от 140 до 450 нм с индексом полидисперсности менее 30 %. Фиксация структуры наночастиц осуществлялась за счет сшивателя. Методами динамического светорассеяния и растровой электронной микроскопии проанализированы форма и диаметр полученных наночастиц.

Выявлено, что ассоциация макромолекул декстрана при добавлении осадителя или поверхностно-активного вещества приводит к увеличению диаметра наночастиц (до 450 нм). При этом одновременное введение ионного поверхностно-активного вещества и осадителя, приводящего к понижению диэлектрической проницаемости среды, ведет к образованию наночастиц с наименьшим диаметром (около 140 нм), что обусловлено дополнительной стерической стабилизацией наночастиц.

Проведена модификация поверхностных гидроксильных групп наночастиц декстрана трифенилфосфониевыми группировками а также флуоресцентными метками, и исследована агрегативная устойчивость модифицированных наночастиц в водных дисперсиях. Показано, что природа растворителя (хлоритсый метилен, ДМСО) существенно влияет на загрузку трифенилфосфониевых группировок, при этом агрегативная устойчивость наночастиц после модификации сохраняется.

Полученные модифицированные наночастицы декстрана будут использованы при разработке систем для адресной доставки лекарственных средств и визуализации их действия.

СОЛИ ХИТОЗАНА И *L*-, *D*-АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Малинкина О.Н., Зудина И.В.
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: zhuravleva11.03@mail.ru

Гомохиральность информационно значимых малых органических молекул и биополимеров живого мира предопределяет строго комплементарное взаимодействие молекулы-лиганда фармпрепарата с рецепторами клеток-мишеней. И если для низкомолекулярных биологически активных соединений явление стереоизомеризма и необходимость использования энантиомерно чистого продукта не вызывает сомнений, то для высокомолекулярных синтетических объектов данный вопрос практически не исследуется и остается по существу открытым.

Цель данной работы – получение, исследование оптической и биологической активностей солей хитозана (Chit) и *L*-, *D*-изоформ аскорбиновой кислоты (Asc). Использовали образцы Chit и гидрохлорида Chit (Chit·HCl) с ММ = 25–700 кДа, стереоизомеры *L*- и *D*-Asc. Соли Chit·HCl получали выделением из солянокислых растворов полимера, либо модификацией Chit в паровой фазе HCl. Соли Chit и Chit·HCl с *L*-, *D*-Asc получали растворением образцов в водном растворе соответствующего стереоизомера Asc. Формирование солей доказывали методами потенциометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии, особенности их хиральной организации – спектрофотометрией, дисперсией оптического вращения и кругового дихроизма.

Установлено, что водные растворы Chit·HCl·*L*-Asc и Chit·HCl·*D*-Asc характеризуются близкими по модулю, но противоположными по знаку значениями удельного оптического вращения [α]. Водные растворы Chit·*L*-Asc и Chit·*D*-Asc, в отличие от левовращающих солей Chit с ахиральными кислотами, показывают правовращение и различаются значениями [α]. При этом различия в значениях +[α] слабо зависят от ММ полимера и определяются соотношением $–NH_2$/кислота. Наиболее существенные различия наблюдаются при соотношении $–NH_2$/кислота, превышающим эквимольное.

Микробиологическое исследование *in vitro* выявило различия и в антимикробной активности хиральных солей Chit в отношении тест-штаммов грамположительных и грамотрицательных бактерий. Так, антибактериальная активность растворов Chit·HCl·*D*-Asc в 3.2 и 7.5 раза выше таковой растворов Chit·HCl·*L*-Asc в отношении *St. aureus 209P* и *E. coli 113-13*. Сравнение ранозаживляющей активности хиральных полисолей при лечении модельных ожоговых ран *in vivo* гидрогелями на основе Chit·HCl·*D*-Asc показало более короткие сроки убыли площади раневой поверхности по сравнению с гидрогелями на основе Chit·HCl·*L*-Asc и контролем. Факт более высокой биоцидной и ранозаживляющей активности Chit·HCl·*D*-Asc по сравнению с Chit·HCl·*L*-Asc несколько неожиданный и требует дополнительных исследований, поскольку биологически активным является лишь *L*-изомер Asc. Можно лишь предположить, что стерические особенности хиральной полимерной системы являются критичными при создании комплементарно-специфических препаратов.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ *L*-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК БИОСОВМЕСТИМАЯ СРЕДА ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ ХИТОЗАНА

Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: tlugovitskaja@mail.ru

Хитозан (ХТЗ), обладая минимальной токсичностью, биодеградируемостью и биосовместимостью, находит широкое применение в медицине. Известно, что переработка хитозана в изделия практически возможна только из водных растворов кислот. При этом биомедицинские приложения требуют повышенной чистоты готового продукта. В этой связи перспективным является использование для растворения ХТЗ биологически активной водно-кислотной среды. Средой такого типа может являться раствор *L*-аспарагиновой кислоты (Asp), калий-магниевые соли которой используются в качестве лекарственного средства «Аспаркам», а водный раствор обладает антибактерицидной активностью.

Целью работы являлось исследование растворения ХТЗ (молекулярная масса 200 кДа, степень деацетилирования 82 моль.%) в водном растворе Asp и физико-химических свойств полученных растворов. Концентрации ХТЗ и Asp варьировали в диапазоне 0.04 – 1.20 и 0.40 – 0.80 г/дл, соответственно. Определяли электрохимические, оптические, вязкостные свойства полученных растворов и морфологию выделенных из них осадков. Установлено, что смешение твердых ХТЗ и Asp с водой приводит к интенсификации растворения обоих компонентов, каждый из которых по отдельности в воде малорастворим. Растворение наблюдается при pH ниже 4.5 – 4.6. При этом образуются структурно-сложные растворы, в которых наряду с молекулярной составляющей присутствуют дисперсные частицы размером от ~ 100 нм до ~ 10 мкм. В зависимости от концентрации компонентов показатель преломления растворов варьируется в интервале 1.3336 – 1.3357.

Выявлено, что значения электропроводности ($æ_{уд}$) в системе «ХТЗ – Asp – H_2O» ниже, чем $æ_{уд}$ водного раствора Asp той же концентрации. Это свидетельствует о снижении числа ионизированных групп компонентов раствора и является следствием протонирования NH_2-групп полимера. Последнее подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Обнаружено, что в разбавленных растворах макромолекулы хитозана проявляют свойства полиэлектролита с частично компенсированным зарядом, т.к. присутствие Asp ($K_д$ (I) = $1.29 \cdot 10^{-2}$) вызывает некоторое экранирование полиона. Полное подавление полиэлектролитного эффекта при введении NaCl происходит при ионной силе солевого раствора 0.14 М.

Исследована морфология осадков, выделенных из водных растворов ХТЗ с Asp. Поверхность образца состоит из плотно упакованных однородных частиц, имеющих форму пластин и располагающихся параллельно друг другу.

Таким образом, исследования показали возможность растворения ХТЗ в воде в присутствии Asp. Биологическая активность этой кислоты позволяет рассматривать ее водные растворы как биосовместимую среду для растворения хитозана.

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИОННЫХ МОНОМЕРОВ, ИМЕЮЩИХ АМФИФИЛЬНЫЙ ПРОТИВОИОН

Щербинина Т.М., Демидов Е.И., Фетин П.А., Тальянов П.М., Зорин И.М., Билибин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет Институт химии, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26.
E-mail: scherbinina.tatiana@gmail.com

Мицеллообразующие мономеры с полимеризуемой группой в составе противоиона представляют собой отдельный тип амфифильных мономеров. В результате их полимеризации получаются полиэлектролит-коллоидные комплексы (ПЭКК), которые интересны с практической и с научной точек зрения. К примеру, такие полимеры можно использовать как ионофоры [1].

В качестве объектов исследования были синтезированы мономеры додециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат и гексадециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат. Образцы поли(додециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат), синтезированные в водно-диоксановых смесях с различным содержанием воды (в присутствии обращенных и прямых мицелл мономера, в молекулярно-дисперсном растворе) были исследованы методом капиллярной вискозиметрии и были рассчитаны средневязкостные молекулярные массы данных ПЭКК [2]. Осуществлена "разборка" полученных полимеров до поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфонатов натрия). Методом ГПХ показано, что индексы полидисперсности полимеров, полученных в присутствии мицелл и в молекулярно-дисперсном растворе, практически не отличались и составляли около 2, что свидетельствует о широком молекулярно-массовом распределении. Определенные ГПХ степени полимеризации образцов хорошо согласовывались со степенями полимеризации ПЭКК, определенными по уравнению Марка-Куна-Хаувинка для данных полимеров в хлороформе [2].

Одним из растворителей для проведения полимеризации был выбран п-ксилол. Мономеры в нем образуют обращенные агрегаты, а получающийся при полимеризации ПЭКК формирует гель. Процесс полимеризации исследован методом ЯМР спектроскопии. На основании полученных данных, а также при сопоставлении с ранее полученными другими методами (вибрационная вискозиметрия, СЭМ), сделаны предположения о модели протекания полимеризации.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ (Гранты 16-33-00258 мол_а, 16-03-00803 А, 15-03-08690 А). Авторы выражают благодарность ресурсному центру СПбГУ магнитно-резонансные методы исследования.

Ссылки

[1] Zorin I.M., Scherbinina T.M., Fetin P.A., Makarov I.A., Bilibin A.Yu., *Talanta,* **2014**, *Vol. 130*, P.177-181

[2] Андреева Л.Н., Зорин И.М., Безрукова М.А., Бушин С.В., Билибин А.Ю., *Высокомолекулярные соединения Серия А*, **2013**, *Т. 55,* С. 499-504

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сарымсаков А. А., Юнусов Х. Э.

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУз, 100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7 "б", e-mail: carbon@uzsci.net

Проблема создания полимерных форм бактерицидных препаратов решена посредством формирования наночастиц серебра в растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Разработана методика формирования наночастиц серебра посредством включения в структуру карбоксиметилцеллюлозы ионов серебра последующим их восстановлением до наночастиц фотостимулированным способом. Использование фотостимулированного способа восстановления ионов серебра способствовала исключению необходимости последующей очистки наночастиц серебра в структуре Na-КМЦ от сопутствующих продуктов восстановителя формирующихся при химическом способе восстановления ионов серебра.

Формирование наночастиц серебра в структуре Na-КМЦ позволил стабилизировать их размеры и формы при длительном хранении.

Однородность формирующихся наночастиц серебра по размерам и форме достигнута благодаря тому, что макромолекулы КМЦ, обволакивая формирующихся в процесс восстановления наночастицы, создают вокруг них отрицательно заряженные оболочки, препятствующие их агрегации за счет электростатического отталкивания.

Фотостимулированное образованные наночастиц серебра в структуре КМЦ при УФ облучения может быть рассмотрен как электронностимулированный атомный процесс и его механизм можно представить как подход Мотта-Герни в фотографии.

Посредством ультразвукового диспергирования растворов AgКМЦ с одновременным их УФ-облучением получены гидрогели содержащие наночастицы серебра сферической (от 2 до 35 нм) и стержневидной (по ширине 20-45 нм и длине 130-160 нм) формы. Наночастицы серебра охарактеризованы УФ спектроскопическими, АСМ и ПЭМ микроскопическими методами.

Установлено, что при хранении в течении 6 месяцев формы и размеры наночастиц серебра в структуре Na-КМЦ остаются без изменений, что свидетельствует о их устойчивости.

На основе наночастицы серебра в структуре Na-КМЦ получены бактерицидный гидрогель «Баксергель» и биоразлагаемые пленки «Нанодерм», которые проходят клинические испытания при лечении трофических язв и ожогов.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА В ПЛАЗМЕ НА ПОВЕДЕНИЕ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК

Дроздова М.Г.[1], Демина Т.С.[2], Яблоков М.Ю.[2], Гильман А.Б.[2], Марквичева Е.А.[1], Акопова Т.А.[2], Зеленецкий А.Н.[2]

[1]*Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая, 16/10*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393, ул. Профсоюзная, 70*
E-mail:detans@gmail.com

Важной задачей тканевой инженерии является создание биодеградируемого полимерного матрикса, который обеспечивает возможность активной адгезии и роста клеток на поверхности и постепенно заменяется формирующимися на основе этих клеток тканями. Известно, что адгезия, рост и пролиферация клеток зависят от структуры и свойств поверхности матрикса, а модифицирование полимерных матриксов в плазме позволяет в широком диапазоне контролировать характеристики поверхности материала, не затрагивая его объемных свойств.

В работе исследовано влияние модифицирования в плазме поверхности пленок хитозана на адгезию, рост и остеогенную дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток (МСК), выделенных из жировой ткани человека. Пленки хитозана фирмы «Сонат» (молекулярная масса 350 кДа, степень деацетилирования 0.14) формовали из 1% раствора в 2% уксусной кислоте методом полива и переводили в основную непротонированную форму. Поверхность полученных пленок обрабатывали в разряде постоянного тока на катоде и аноде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный воздух (давление 10–15 Па), ток разряда – 50 мА, время обработки – 60 с. Контактные свойства пленок, химическую структуру и морфологию поверхности исследовали методами гониометрического измерения краевых углов смачивания, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии [1]. Адгезию, рост и пролиферацию МСК при культивировании на исходной и модифицированных на катоде и аноде пленках хитозана изучали с помощью методов оптической и конфокальной микроскопии, а также методом МТТ. Дифференцировку клеток оценивали по активности фермента щелочной фосфатазы, раннего маркера остеогенной дифференцировки. Показано, что МСК на исходных пленках, а также пленках обработанных на катоде, не распластывались и образовывали клеточные агрегаты через 24 часа культивирования. Модифицирование пленок на аноде способствовало активному распластыванию клеток и стимулировало их рост, а также приводило к дифференцировке клеток в остеобласты после 7 дней культивирования.

Ссылки

[1] Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Yu., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N., *Plasma Processing and Polymers*. **2015**. V. 12. № 8. P. 710.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И АКРИЛАТА ИЛИ МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ С ТРИАЦЕТАТОМ ХРОМА

Якимцова Л.Б.[1], Киевицкая Д.В.[1]

[1] *Белорусский государственный университет, г. Минск, 220030, пр-т Независимости, 4*
E-mail: yakimtsova@bsu.by

В нефтедобывающей промышленности для ограничения водопритоков в высокотемпературных пластах применяются сополимеры (СП) акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa) в составе гелеобразующих композиций с триацетатом хрома (АХ). Сшивание СП в водном растворе происходит в результате взаимодействия катионов хрома исключительно с карбоксилатными группами; амидные и сульфогруппы в образовании макромолекулярного металокомплекса не участвуют [1].

Цель данной работы – радикальной полимеризацией в 40 % водном растворе синтезировать СП АМПСNa с натриевыми солями акриловой (ANa) или метакриловой (MANa) кислот, установить их состав и способность к формированию гидрогелей в присутствии АХ.

Сополимеризацию осуществляли по методике [2]. Состав СП установлен с помощью ИК спектроскопии. Молекулярную массу СП оценивали по величинам характеристической вязкости в 5 М водном растворе NaCl при 25 °С, сравнивая ее с вязкостью и молекулярной массой гомополимеров. Полиэлектролитные гидрогели получали нагреванием при 95 °С растворов гомо- и сополимеров в дистиллированной воде при содержании катионов хрома 800 мг/л. Способность к гелеобразованию определяли колбовым методом по Сиданскому.

Отмечено обогащение СП АМПСNa и ANa звеньями ANa, количество которых близко к данным [2]. Установлено, что при сополимеризации АМПСNa и MANa происходит обеднение СП звеньями MANa. С помощью уравнения Файнемана-Росса рассчитаны относительные активности мономеров, составившие 0,51±0,14 для MANa и 0,89±0,06 для АМПСNa. Молекулярная масса сополимеров находится в диапазоне $(1\text{-}2)\cdot10^6$ Да. Показано, что композиции на основе гомополимера АМПСNa и АХ гелеобразующими свойствами не обладают. Растворы полиметакрилата натрия и АХ образуют при 95 °С полиэлектролитные гидрогели. Нагревание водных растворов полиакрилата натрия и АХ приводит к выпадению в осадок полиакрилата хрома в результате формирования внутримолекулярного комплекса. Сополимеры АМПСNa как с MANa, так и с ANa способны к гелеобразованию в присутствии АХ, однако в случае сополимера с MANa гидрогели образуются при меньшей концентрации полимера в растворе и имеют более высокую прочность.

[1] Шахно О.В., Гринюк Е.В., Круль Л.П. *Докл. НАН Беларуси,* 2013, *57*, № 3, С. 63.

[2] Куренков А.В. Радикальная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в растворах: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.06 / А.В. Куренков. – Казань, 2011. – 17 л.

Секция 3

Функциональные полимеры для энергетики, электроники, фотоники, мембранных технологий

Приглашённые доклады

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С КОВАЛЕНТНО- И ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫМИ АЗОБЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ : ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ НА ФОТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бойко Н.И., Бугаков М.А., Шибаев В.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, boiko2@mail.ru

В последние десятилетие уделяется значительное внимание исследованию свойств жидкокристаллических (ЖК) фоточувствительных полимеров способных изменять свои оптические свойства под действием света. Этот интерес связан с поиском новых материалов для микроэлектроники, оптики, голографии.

Данная работа посвящена исследованию фотооптических процессов, происходящих в пленках гребнеобразных азобензолсодержащих полиакрилатов различного строения под действием поляризованного света, на примере ЖК гомополимеров, статистических сополимеров и триблок-сополимеров А-Б-А типа, содержащих водородно- и ковалентно-связанные фоточувствительные группы.

В работе представлены результаты исследования фотоориентационных и переориентационных процессов, происходящих в пленках полимеров с различной термической предысторией (аморфизованные и ЖК пленки). Показано, что фотоориентационные процессы в аморфизованных пленках триблок-сополимера и гомополимера с ковалентно-связанными фотохромными группами полностью обратимы и могут проводиться циклически без потери эффективности, что не наблюдается для пленок статистического сополимера. Кроме того, для аморфизованных пленок такого триблок-сополимера, в отличие от статистического сополимера, при фотоориентации не наблюдается кооперативный эффект т.е. азобензольные группы ориентируются под действием света независимо от нефоточувствительных групп. Отжиг фотоориентированного образца блок-сополимера приводит к «подстройке» нефоточувствительных групп под ориентацию азобензольных фрагментов, а последующий процесс переориентации сопровождается изменением первоначальной ориентации азобензольных групп на противоположную, в то время как ориентация нефоточувствительных групп остается без изменения.

Таким образом, последовательные стадии облучения линейно-поляризованным светом и отжига аморфизованных пленок ЖК триблок-сополимера демонстрируют возможность управления ориентацией его боковыми группами, расположенными в разных субблоках макромолекулы, адресно изменяя локальные свойства отдельных субблоков. В тоже время в аморфизованной пленке триблок-сополимера с водородно-связанными фотохромными группами под действием поляризованного света наблюдается кооперативный эффект фотоориентации как фотохромных так и нефотохромных групп.

Влияние природы связывания фотохромных групп в макромолекуле (ковалентная или водородная связь) на характер фотоориентационных процессов, протекающих в пленках полимеров под действием линейно-поляризованного света обсуждается.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00379

ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ОСНОВА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Д.Ю.Годовский

ИНЭОС РАН, Москва, ул.Вавилова, 28
TCM LG Electronics, Москва, Павелецкая пл.д.2 стр.3
E-mail:
(godovsky@polly.phys.msu.ru)

В настоящее время происходит переосмысление наколенных экспериментальных данных о поведении различных проводящих и полупроводниковых полимеров, изначально считавшихся перспективными для применений в органической электронике. Оптимистические прогнозы применения проводящих полимеров в реальных устройствах, появившиеся в начале 2000-ных сменились на гораздо более осторожные завяления о возможности нишевого применения в о специальных случаях. Основная причина смены оптимизма на пессимизм – низкая долговременная стабильность проводящих полимеров и их относительная дороговизна, вызванная необходимостью многостадийного синтеза. Данные недостатки перечеркивают преимущества, такие как легкость нанесения жидкофазными методами, толерантность к атмосфере при нанесении, вариативность свойств проводящих полимеров, возможность заданного изменения их морфологии.

Тем не менее на фоне общего пессимизма возник ряд направлений, где полимерная электроника не дублирует неорганическую, а идет своим путем, ввиду отсутствия неорганических аналогов устройств, получаемых при помощи полимеров.

Безусловным лидером среди таких направлений является разработка материалов, обладающих как высокой электронной (дырочной), так и ионной проводимостью, не имеющих неорганических аналогов. Самыми перспективными классами таких систем являются материалы, основанные на PEDOT и ПАНи, для обеспечения высокой йонной подвижности либо в гибридном органо-неорганическом интерполиэлектролитном копмлексе с неорганическими допантами, такими как гетерополикислоты, обеспечивающими высокую протонную проводимость, так и в виде взаимопроникающих сеткок и полиэлектролитных комплексов проводящих полимеров с полимерами, содержащими ионогенные группы, либо наногетерогенные смеси PEDOT и ПАНи с полимерами, обеспечивающими высокую ионную проводимость по протону либо Li^+.

Данный класс материалов, обеспечивая как высокую ионную, так и электронную (дырочную) подвижность, приводит к уникальности свойств материалов на их основе.

Отдельный ряд аномальных свойств появляется, если удается создать как полимеры p-типа так и полимеры n-типа проводимости такого рода и p-n гомопереходы, с возможностью ионного переноса , меняющего ред-окс состояния полимера как по одну так и по другую сторону от гомоперехода. Рассматривается возможность создания нового класса электронных приборов, основанных на такого рода материалах, включая термоэлектрические и пьезоэлектрические генераторы, мемристоры и нейронные сети.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ КАК ОСНОВА КОМПОЗИТОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Ежов А.А.[1,2], Абрамчук С.С.[3], Бондаренко Г.Н.[2], Дериков Я.И.[2], Мерекалов А.С.[2], Черникова Е.В.[4,2], Шандрюк Г.А.[2], Тальрозе Р.В.[2]

[1] Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр.2
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29
[3] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28
[4] Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3
E-mail:
alexander-ezhov@yandex.ru

Создание новых функциональных материалов, содержащих неорганические наночастицы (НЧ) требует их контролируемого внедрения полимерную среду. Одним из надежных способов такого внедрения является химическое связывание поверхности НЧ с функциональными группами макромолекул. Особое место в ряду полимерных матриц, занимают жидкокристаллические (ЖК) полимеры, чья самоорганизация способствует контролируемому распределению НЧ в объеме композита, которое можно «запомнить» при стекловании. С одной стороны, формирование анизотропной среды в окрестности НЧ позволяет модифицировать оптические свойства «гостя» – НЧ. С другой стороны, НЧ могут оказывать влияние на свойства «хозяина» – ЖК полимера.
В докладе обсуждаются результаты изучения подхода, основанного на использовании в качестве матриц ЖК полимеров с пространственным разделением мезогенных групп и групп, ответственных за связывание макромолекулы с НЧ. Исследовались содержащие сульфгидрильную группу на конце основной цепи ЖК гомо- и сополимеры, синтезированные на основе производных акриловой кислоты методом контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи. Синтезированные ЖК полимеры применялись для создания композитов, содержащих НЧ золота и селенида кадмия в концентрациях до нескольких десятков мас.%. Исследованы структурные, термодинамические и оптические свойства полученных композитов. Показано, что химическая природа концевой функциональной группы ЖК-полимеров не влияет на структурный тип мезофазы, образуемой боковыми мезогенными группами, их термические и оптические свойства. НЧ в композитах на основе использовавшихся полимеров распределены равномерно и не агрегируют. Установлено, что предлагаемый подход позволяет значительно расширить концентрационный диапазон содержания НЧ в композитах при сохранении ЖК состояния композитов по сравнению с использованием аналогичных полимерных ЖК матриц, не имеющих концевой функциональной группы.

Благодарность
Работа была выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 16-03-00523).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Кыдралиева К.А.[1], Джардималиева Г.И.[2], Жоробекова Ш.Ж.[1]

[1] Институт химии и химической технологии, Национальная академия наук, Кыргызстан, Бишкек, Чуйский пр., 267
[2] Институт проблем химической физики, РАН, Московская обл., Черноголовка, пр. академика Семенова, 1
E-mail:kamila.kydralieva@gmail.com

В настоящее время актуальным является активный поиск наноразмерных сорбционных материалов, к числу наиболее перспективных наноразмерных сорбентов относятся магнитные наночастицы оксидов железа, преимущественно Fe_3O_4, и магнитные сорбенты на их основе, нашедшие применение в методе магнитной твердофазной экстракции. В данной работе обобщены результаты наших исследований по синтезу и применению органо-неорганических магнитных материалов, содержащих в качестве комплексона - гуминовые вещества с включенными наночастицами магнетита [1]. Гуминовые вещества, с одной стороны, выступают в качестве эффективных стабилизаторов для магнитоактивных наночастиц металлов, препятствуя росту их размеров, а с другой, сохраняют свои протекторные свойства по отношению к экотоксикантам (ионам металлов).

Проведена сравнительная оценка технологий получения магнитоактивного нанокомпозита на основе наночастиц магнетита, стабилизированных природным полимером (гуминовыми веществами) с использованием различных методов (механохимический синтез, методы химического осаждения in situ и ex situ). Собрана коллекция нанокомпозитных образцов препаратов, полученных с использованием указанных способов. Для всех полученных образцов магнитоактивных сорбентов представлены данные по составу, строению и физико-химическим свойствам и их сорбционным характеристикам, что представляют наборы парциальных структур (“fingerprints”), характерные для созданных сорбентов. Анализируются результаты исследования дисперсности получаемых магнитоактивных наногибридных сорбентов, размеров магнитоактивных наночастиц и их распределения, магнитные характеристики.

Эффективность гуминовых сорбентов повышалась темплатной настройкой комплексонов по субстрату (“шаблону”) через реакцию комплексообразования с ионами металлов с последующим сшиванием макрокомплекса специальным химическим агентом и десорбцией темплатных ионов. В результате после удаления темплатных ионов наблюдался рост сорбционной емкости, а также скорость и селективность сорбции на гуминовых сорбентах с молекулярными отпечатками.

Ссылки

[1] Kydralieva K.A., Yurishcheva A.A., Dzhardimalieva G.I., Jorobekova S.J. *J Inorg Organomet Polym Mater.* 2016, Volume 26, No 5. P. 1212-1230.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Пономаренко С.А.[1,2], Борщев О.В.[1], Лупоносов Ю.Н. [1], Агина Е.В.[1], Паращук Д.Ю.[1,3]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Профсоюзная д.70, Москва 117393, Россия*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы д.1-3, Москва 119992, Россия*
[3] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Международный лазерный центр, Ленинские горы д.1-62, Москва 119992, Россия*
E-mail: ponomarenko@ispm.ru

В настоящее время бурное развитие органической электроники обусловлено как разработкой новых все более эффективных функциональных материалов, так и развитием новых способов их переработки и нанесения функциональных слоев в конечных устройствах. В докладе будут рассмотрены последние достижения в химии олигомерных и полимерных материалов для органической электроники, полученные как в мире, так и в России на примере соединений, синтезированных в ИСПМ РАН. Среди них – самоорганизующиеся органические полупроводники на основе олиготиофенов, олиготиофенфениленов и бензотиено[3,2-b][1]битиофена (BTBT) для монослойных органических полевых транзисторов [1-3]. Производные олиготиофен-фениленов, проявляющие как высокую подвижность носителей зарядов, так и высокий квантовый выход люминесценции, перспективны для органических светоизлучающих транзисторов и лазеров [4,5]. Звездообразные олигомеры на основе трифениламинового донорного центра и алкилдициановинильных или 2-этилроданиновых акцепторных фрагментов являются стабильными растворимыми органическими полупроводниками для органических фотоэлементов с высоким напряжением открытой цепи [6,7]. Отельного внимания заслуживает разработка эффективных способов повышения адгезии металлических чернил к гибким полимерным подложкам путем модификации их поверхности функциональными кремнийорганическими олигомерами [8,9].

Благодарности
Работа по звездообразным олигомерам выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №14-13-01380, по линейным тиофенфениленовым олигомерам – гранта РНФ №15-12-30031, по монослойным транзисторам на основе производных BTBT – гранта РФФИ №16-29-05321.

Ссылки
[1] Борщёв О.В., Пономаренко С.А., *Высокомол. Соедин. Сер. С*, **2014**, *56*, 33
[2] Sizov A.S., Anisimov D.S., Agina E.V. et al., *Langmuir*, **2014,** *30*, 15327
[3] Borshchev O.V., Sizov A.S., Agina E.V., at. al., *Chem. Commun*., **2017**, *53*, 885
[4] Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V., at.al., *Crystal Growth & Design*, **2014**, 14, 1726
[5] Kudryashova L.G., Kazantsev M.S., Postnikov V.A., *ACS Appl. Mater. & Int*., **2016**, *8*, 10088
[6] Ponomarenko S.A., Luponosov Y.N., Min J., at.al., *Faraday Discuss*., **2014**, *174*, 313-339
[7] Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., at.al., *Organic Electronics*, **2016**, *32*, 157
[8] Agina E.V., A Sizov A.S., Yablokov M.Y., *ACS Appl. Mater. & Int*., **2015**, *7*, 11755
[9] Kirikova M.N., Agina E.V., Bessonov A.A., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 2211

АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Добрун Л.А.

[1]*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Университетская наб. 7/9,199034 Санкт-Петербург, Россия*
E-mail:
rei39@mail.ru

Представлены результаты исследования, направленного на установление связи между химическим составом и макроскопическими свойствами новых жидкокристаллических координационных соединений на основе лантанидов (лантанидомезогенов). Изучены диэлектрические и оптические свойства лантанидомезогенов на основе ионов Sm, Eu, Gd, Tb, Dy с однотипным лигандным окружением, состоящим из оснований Льюиса и b-дикетонов.

В нематической и изотропной фазах исследованных соединений в широком интервале частот электрического поля экспериментально определены компоненты диэлектрической проницаемости. Показано, что лантанидомезогены обладают отрицательной диэлектрической анизотропией. Анализ частотных зависимостей диэлектрических проницаемостей позволил установить механизмы диэлектрической поляризации, определить времена диэлектрической релаксации и энергии активации.

Рефрактометрическим методом измерены главные показатели преломления, определены оптическая анизотропия и степень ориентационного порядка. Полученные величины оптической анизотропии исследованных комплексов на порядок меньше анизотропии органических нематических жидких кристаллов

По результатам проведенных исследований установлено, что вариация лантаноида при одинаковом лигандном составе приводит к четно-нечетной альтернации оптической и диэлектрической анизотропий с ростом количества протонов в ионах лантаноидов. Влияние лигандного окружения, для комплексов с одинаковыми ионами комплексообразователями, проявляется в увеличении оптической и диэлектрической анизотропии при уменьшении длины алкильных цепочек.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 11.37.161.2014.

ПОЛИМЕРНЫЕ АНАЛОГИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – УНИКАЛЬНЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Шаплов А.С.[1,2], Porcarelli L.[3], Понкратов Д.О.[1], Лозинская Е.И.[1], Ribeiro F.[4], Nair J.[5], Mecerreyes D.[3], Gerbaldi C.[5], Drockenmuller E.[6], Vidal F.[4], Выгодский Я.С.[1].

[1] ИНЭОС РАН, 119991Москва, ул. Вавилова 28, Россия
[2]Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST), 5 avenue des Hauts-Fourneaux, L-4362 Esch-sur-Alzette, Luxembourg
[3]University of the Basque Country UPV/EHU, POLYMAT, Joxe Mari Korta Center, Avda. Tolosa 72, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain
[4]Université de Cergy-Pontoise, LPPI, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy Cedex, France
[5] Politecnico di Torino, Department of Applied Science and Technology – DISAT, GAME Lab, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, Torino, Italy
[6]Université Claude Bernard Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP - UMR CNRS 5223), 15 Boulevard Latarjet, 69622 Villeurbanne Cedex, France
E-mail:shaplov@ineos.ac.ru

Развитие современных технологий требует создания нового поколения безопасных электрохимических устройств, таких как литиевые батареи, искусственные мышцы, ионисторы и т.д. Обычно в качестве электролита применяют раствор соли в токсичном, летучем и взрывоопасном органическом растворителе. Однако, при механическом повреждении устройства или его разгерметизации жидкий электролит может вытекать или испаряться, что ухудшает эксплуатационные характеристики и создает пожароопасную ситуацию. Полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ) – новый класс полиэлектролитов, в которых сочетаются уникальные свойства как ионных жидкостей, так и полимеров [1]. Они привлекают повышенное внимание в качестве перспективной альтернативы жидким электролитам. В данной работе варьированием строения макромолекул, природы катиона и аниона получен ряд ПИЖ с высокой ионной проводимостью (10^{-5} См/см при 25°С) и заданными механическими свойствами. Эти полиэлектролиты были использованы для создания твердотельных электрохимических устройств нового поколения: электрохромных ячейках, Li-батареях, суперконденсаторах, и искусственных мышцах. Продемонстрированы следующие преимущества: а) **“smart-стекла”:** быстрое время переключения (3÷5 с), высокие эффективность окрашивания (430 $см^2$/Кл) и оптический контраст (28.5 %); б) **Li-батареи** $LiFePO_4$/ПИЖ/Li: число переноса по катиону лития приближено к 1, что позволило достичь высокой удельной емкости (до 150 мАч/г) при скорости заряда/разряда C/2 и комнатной температуре; в) **суперконденсаторы**: простота сборки, относительно высокие емкость (5 Ф/г) и удельная энергия 0.5 Вт ч/кг при 25°С; в) **искусственные мышцы**: способность сгибаться при подаче небольшого напряжения (2 В) как при н.у., так и в вакууме при 25°С.

Ссылки

[1] Shaplov, A. S.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D. Electrochim Acta 2015, 175, 18–34.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых докторов наук (МД-2371.2017.3), РФФИ (№16-03-00768) и Европейской Комиссии (№318873 «IONRUN»).

ПОЛИМЕРНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Шибаев П.В.

Фордамский Университет, Физический факультет, Нью-Йорк, США
e-mail: shibpv@gmail.com

В докладе рассматривается современное состояние и перспективы развития полимерных газовых сенсоров на основе фотонных технологий. Особое внимание уделяется сенсорным технологиям, разработанным в лаборатории автора, и основанным на использовании ориентированных полимеров и смесей полимеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами, включая хиральные системы (в качестве полимерных матриц использовались сополимеры акрилатов, метилметакрилатов и винилпиридинов; жидкокристаллическая компонента включала в себя производные цианобифенилов, холестерина и МББА) . Рассматриваются физические свойства различных композиций полимерных материалов и их оптимизация для детектирования паров различных газов.

Рассматриваемые технологии продемонстрировали свою применимость для детектирования малых концентраций паров органических растворителей (вплоть до 50 □L/L). Принцип действия газовых сенсоров, использующих эти технологии, основан на оптическом детектировании изменения показателя преломления и двулучепреломления ориентированных полимерных волокон и волноводов, а также на детектировании структурных изменений на поверхности полимерных материалов при взаимодействии их с газами. Структурные превращения на поверхности исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии и электронной микроскопии. Продемонстрировано, что реструктуризация поверхности является весьма избирательной по отношению к химической структуре паров органических растворителей, что открывает новые возможности для создания новых высокочувствительных газовых сенсоров.

ФОРМОУСТОЙЧИВЫЕ АЭРОГЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

Щипунов Ю. А.[1], Хлебников О. Н.[1], Постнова И. В.[2]

[1] *Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, 690022*
[2] *Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, 690950*
E-mail:YAS@ich.dvo.ru

Волокна целлюлозы имеют высокую механическую прочность, но ее аэрогели не сохраняют свою форму и легко деформируются при смачивании или погружении в водный раствор. Отсутствие устойчивости объясняется слабыми межволоконными взаимодействиями – в основном ван-дер-ваальсовыми, которые не достаточны для закрепления сетчатой структуры. Получение целлюлозных аэрогелей представляет одну из важных проблем в современном материаловедении, которой посвящено большое количество публикаций.

В докладе рассматривается метод формирования аэрогелей, основанный на сочетании интенсивной механической обработки с замораживанием/размораживанием. В их ходе происходил частичный разрыв и отделение микро/нанофибрилл от волокна, которые образовывали окружение в виде опушки. При изготовлении аэрогелей микро/ нанофибриллы переплетались в местах контакта, формируя зацепления. Они обуславливали образование достаточно прочной сетчатой структуры, которая во влажном состоянии не разрушалась при механическом воздействии.

Аэрогели, изготовленные лиофилизацией, имели плотность 0,01 - 0,1 г/см^3, что определялось концентрацией дисперсии волокон в исходном растворе. Они сохраняли свою форму при погружении в водный раствор. Это свойство позволило нанести покрытие на волокна и химически модифицировать их поверхность, т. е., провести функционализацию аэрогелей.

Одним из недостатков целлюлозы, которое в определенных условиях относят к достоинствам, является биоразложение. Материалы во влажном состоянии быстро биодеградируют, что резко сокращает срок их использования. Устойчивость к биоразложению достигнута за счет минерализации аэрогелей. На поверхность волокон и микро/нанофибрилл наносилось силикатное покрытие методом золь-гель химии. Такие аэрогели перспективны в качестве тепло- и звукоизолирующих материалов.

Аналогичным образом была проведена минерализация с помощью прекурсора с неотщепляемой метильной группой. Гидрофобное покрытие на волокнах позволило создать материалы, не смачиваемые водой, абсорбирующие масла и нефть.

Нанесение диоксида титана осуществлялось по оригинальному методу, в котором гидратированный аэрогель помещался в органический раствор. В таком случае диоксид титана осаждался только на волокнах целлюлозы в результате протекания быстрого золь-гель процесса в местах контакта прекурсора с водой. Материалы имели высокую фотокаталитическую активность и обладали самоочищающейся способностью. Отжигом в инертной атмосфере были изготовлены аэрогели, составленные из фибрилл углерода, покрытых диоксидом титана или силикатом. Они определяли полярность поверхности, ее смачивание и фотокаталитическую активность.

Устные доклады

ЛЕНГМЮРОВСКИЕ МОНОСЛОЙНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОЛИГОТИОФЕНОВ

Агина Е.В.[1], А.С.Сизов[1], А.А.Труль[1], Чекусова В.П.[1], О.В.Борщев[1], М.С.Полинская[1], А.В.Бакиров[1], М.С Щербина[1], Чвалун С.Н.[1], Пономаренко С.А.[1,2]

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

[2] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: agina@printeltech.com

Органические полевые транзисторы (ОПТ) являются одним из основных компонентов недорогих устройств органической электроники. Среди них значительный интерес привлекают к себе самоорганизующиеся монослойные ОПТ (СМОПТ), обладающие за счет тонкого полупроводникового слоя сверхвысокой чувствительностью к условиям окружающей среды, что делает их перспективными для различных сенсорных приложений [1].

В нашей работе мы использовали методы Ленгмюра (Ленгмюра-Блоджетт, Ленгмюра-Шеффера) для получения СМОПТ с активным полупроводниковым слоем на основе представительного ряда как реакционноспособных (хлорсилановых), так и химически инертных (дисилоксановых) производных олиготиофенов и бензотиенобитиофенов [2,3]. Изготовлены СМОПТ с характеристиками, близкими к рекордным для СМОПТ, полученных методом самоорганизации из раствора [4], а именно с подвижностью носителей заряда до $2*10^{-2}$ $см^2/Вс$, пороговым напряжением близким к 0 В и соотношением токов включения/выключения до 10^4. Обнаружено, что для эффективной работы СМОПТ наличие ковалентной связи между полупроводниковым слоем и диэлектриком непринципиально. Отмечено, что по сравнению с самоорганизацией из раствора Ленгмюровские методы являются более простыми, быстрыми и технологичными. Показана высокая воспроизводимость полученных результатов, а также большое время жизни изготовленных СМОПТ в обычных условиях [5]. Определена взаимосвязь между химическим строением органического полупроводника, электрическими характеристиками СМОПТ на его основе и присутствием в атмосферном воздухе следовых количеств аммиака и сероводорода. Продемонстрирована возможность использования изготовленных СМОПТ в качестве сверхчувствительных газовых сенсоров.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-29-05321_офи, 17-03-00222_а).

Ссылки

[1] Andringa, A.M., et al., *Chemistry of Materials*, **2014**, *26(1)*, 773-785.

[2] E. V. Agina, A. S. Sizov, D. S. Anisimov et al., *SPIE Proc.*, **2015**, *9568*, 95680Z.

[3] O.V.Borshchev, A.S.Sizov, E.V.Agina et al., *Chem.Comm.*, **2017**, *53*, 885 - 888.

[4] Smits, E. C. P.; Mathijssen, S. G. J.; van Hal, P. A., et al., *Nature*, **2008**, *455*, 956-959.

[5] A. S. Sizov, D. S. Anisimov, E. V. Agina et al., *Langmuir*, **2014,** *30*, 15327-34.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С КВАДРАТИЧНОЙ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Балакина М.Ю., Калинин А.А., Вахонина Т.А., Смирнов М.А., Иванова Н.В., Левицкая А.И., Фоминых О.Д.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова Каз НЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Ак. Арбузова,8
E-mail: mbalakina@yandex.ru

Органические полимерные материалы, проявляющие квадратичный НЛО отклик на приложенное электрическое поле, находятся на переднем плане исследований в области новых функциональных материалов, в частности, материалов для фотоники и оптоэлектроники. Квадратичная нелинейно-оптическая (НЛО) активность полимерных материалов определяется НЛО свойствами и концентрацией входящих в их состав органических хромофоров, определяющих эффект на молекулярном уровне. Несмотря на заметные успехи в дизайне и синтезе хромофоров, поиск новых перспективных молекулярных систем продолжает оставаться актуальной задачей. В настоящей работе получены полимерные композитные материалы, в которых матрицей-хозяином служит ПММА (T_c = 105 °C), а гостями - новые хромофоры с 1(3)-2-фенилиндолизин-3(1)-ильными донорными фрагментами, различными π-сопряженными мостиками и 3-циано-2-дицианометилен-5,5-диметил-1,5-дигидрофуран-4-ильный акцепторным фрагментом. На основе квантово-химических расчетов предложенных хромофоров методом DFT на уровне M06-2X/aug-cc-pVDZ установлено, что использование индолизинового донорного фрагмента приводит к росту значения первой первой гиперполяризуемости [1].

Полимерные пленки изготавливали методом наливки при вращении из 7 % раствора полимера в циклогексаноне, содержащего 20 мас.%, 30 мас.% или 40 мас.% хромофора. Толщина пленок, контолировалась методом атомно-силовой микроскопии, электретирование проводили в поле коронного разряда. Значения НЛО коэффициента, определенные методом генерации второй гармоники (ГВГ) с использованием излучения импульсного Nd3+: YAG лазера (λ=1064 нм, длительность импульса 15 нс, плотность мощности на образце 10 кВт/см^2) составляют ~40 пм/В; оптимальное содержание хромофоров в материале 30 мас.%. Исследована релаксационная стабильность квадратичного НЛО отклика полученных полимерных пленок.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 16-13-10215.

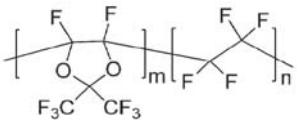
Ссылки
[1] Levitskaya A.I., Kalinin A.A., Fominykh O.D., Vasilyev I.V., Balakina M.Yu. Comput. Theor. Chem., **2016**,1094, 17.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ

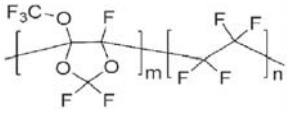
Белов Н.А., Никифоров Р.Ю., Ямпольский Ю.П.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: belov@ips.ac.ru

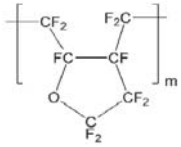
Со времени изобретения политетрафторэтилена (ПТФЭ) в 1938 году перфторированные полимеры занимают определенную нишу в различных областях применения благодаря уникальной комбинации различных свойств (низкая поверхностная и когезионная энергии, высокая химическая устойчивость, пониженные электропроводность и диэлектрическая проницаемость, высокий показатель преломления и др.). Многие перфторированные гомо- и сополимеры (например, ПТФЭ, тефлон FEP) вследствие их частичной кристалличности имеют низкий уровень газопроницаемости и не нашли применения в процессах газоразделения. Тем не менее, с 1980 и 90-х годов три типа аморфных стеклообразных полимеров получили промышленное внедрение и привлекли интерес как потенциальные материалы мембран (тефлоны AF, Hyflon AD и Cytop). Первые две группы – это сополимеры тетрафторэтилена и перфтордиоксолов, Cytop – алифатический перфторированный циклический полиэфир. В то же самое время был изучен перфторированный полиэфир с сульфо-группами Nafion, широко известный как материал для протон-проводящих мембран. Недавнее исследование Мукаддама и др. [1] показало, что Nafion 117 имеет, к удивлению, потенциал для разделения природного газа. За последние годы также были изучены новые перфторированные гомо- и сополимеры (а) полигексафторпропилен и его сополимер с перфторметилвиниловым эфиром [2], (б) поли(перфторпропиловый эфир) [3], (в) перфторированные диоксолан-диоксолановые сополимеры, где диоксоланы содержат различные заместители [4].



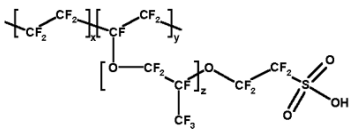
Teflons AF



Hyflons AD



Cytop



Nafion

Перфторированные полимеры занимают привлекательные позиции на диаграммах Робсона по парам газов, содержащих углеводородный пенетрант (He/CH_4, N_2/CH_4, CO_2/CH_4, CO_2/C_2H_6 и др.), образуя собственную зависимость. В докладе будут обсуждаться газотранспортные параметры для новых перфторированных сополимеров, природа их уникального поведения и некоторые аспекты применения перфторированных полимеров в мембранном разделении газов.

Ссылки

[1] Mukaddam M. et al. Macromolecules, **2016**, 49, 280–286.
[2] Belov N.A. et al. J. Membr. Sci., **2011**, 383, 70–77.
[3] Belov N. et al. J. Membr. Sci., **2015**, 495, 431–438.
[4] Okamoto Y. et al. J. Membr. Sci., **2014**, 471, 412–419.

ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ С-, Si-, Ge-СОДЕРЖАЩИХ ТРИЦИКЛОНОНЕНОВ

Бермешев М.В., Чапала П.П., Грингольц М.Л., Старанникова Л.Э., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: bmv@ips.ac.ru

Возможность синтеза широкого набора мономеров норборненового типа с использованием [4+2]- или [2+2+2]-реакций циклоприсоединения и полимеризация этих мономеров по различным механизмам открывает большие возможности для направленного дизайна новых полимерных материалов, обладающих требуемыми свойствами. Наиболее активными в полимеризации являются *экзо*-изомеры норборнена, в частности, *экзо*-трициклононены, получаемые по реакции [2+2+2]-циклоприсоединения из квадрициклана и различных алкенов. На их основе мы успешно получили серию аддитивных и метатезисных C-, Si-, Ge-замещенных политрициклононенов с закономерно-изменяемым строением (Схема 1) [1-2], установили ряд важных взаимосвязей между строением мономерного звена и газопроницаемостью полимера, и далее, с учетом найденных корреляций, направлено синтезировали новый класс высокопроницаемых стеклообразных полимеров. Эти полимеры обладают высокой термической стабильностью, большим свободным объемом, удельной поверхностью выше 600 $м^2/г$ и относятся к группе наиболее газопроницаемых полимеров, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных мембранных материалов.

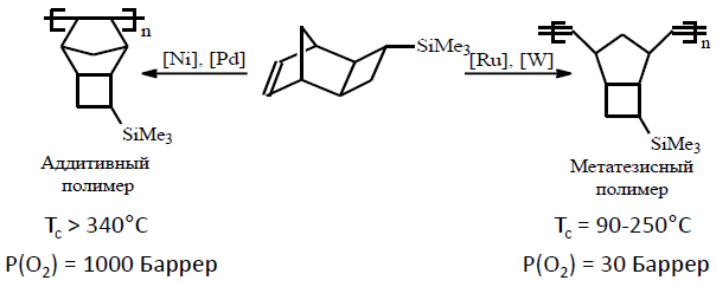


Схема 1.

В докладе будут представлены результаты по синтезу и полимеризации (метатезисной и аддитивной) замещенных трициклононенов, исследованию свойств (свободного объема, микропористой структуры, газопроницаемости) полученных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №16-38-00955-мол_а).

Ссылки:

1. Bermeshev M., Bulgakov B., Demchuk D., Filatova M., Starannikova L., Finkelshtein E. // Polymer J., 2013, V. 45, pp. 718-726.

2. Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., Lakhtin V.G., Gavrilova N.N., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh. // Macromolecules, 2015, 48 (22), pp 8055–8061.

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ И ДЕНДРИТНЫЕ ОЛИГОАРИЛСИЛАНЫ КАК НОВЫЙ КЛАСС ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ С УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Борщёв О.В.[1], Скоротецкий М.С.[1], Клеймюк Е.А.[1], Сурин М.Н.[1], Пономаренко С.А.[1,2]

[1] ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, ул. Профсоюзная 70.
[2] Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Ленинские горы д. 1, стр.3.
E-mail: borshchev@ispm.ru

В докладе будет рассмотрен перспективный подход к созданию высокоэффективных органических люминофоров, их свойства и применение в органической фотонике. Для этого синтезированы новые разветвленные и дендритные олигоарилсиланы, обладающие эффектом «молекулярной антенны» [1,2], получившие название «кремнийорганические наноструктурированные люминофоры» (КНЛ) [3]. Полученные КНЛ обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими люминофорами. Во-первых, разветвленное и дендритное строение КНЛ обеспечивает поглощение в широком диапазоне спектра и позволяет настраивать его в пределах от 170 до 550 нм. Во-вторых, КНЛ обладают высоким молярным коэффициентом экстинкции, достигающим на некоторых системах 300 000 $М^{-1}см^{-1}$. В третьих, квантовый выход люминесценции КНЛ достаточно высок и в основном превышает 80-90%. В четвертых, уникальное строение КНЛ позволяет настраивать спектр люминесценции во всем видимом диапазоне от 400 до 700 нм при сохранении основного максимума поглощения. В пятых, КНЛ обладают более коротким временем люминесценции по сравнению с классическими органическими люминофорами [4]. КНЛ могут использоваться в различных устройствах органической фотоники: высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах [3,4], детекторах элементарных частиц на основе благородных газов [5], фотодетекторах Черенковского излучения [6], органических светоизлучающих диодах, а также в качестве люминесцентных сшивающих агентов для функциональных органосилоксановых полимеров [7] и эффективных сместителей спектров для неорганических сцинтилляторов [8].

Благодарности
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-01118_а) и программы Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК- 364.2017.3).

Ссылки
[1] Y. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev at. al. *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 447
[2] О. В. Борщев, С. А. Пономаренко и др. *Известия АН. Серия химическая,* **2010**, 4, 781
[3] S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev at. al. *Scientific Reports* **2014,** 4, 6549
[4] T.Yu. Starikova, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko at. al. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 4699
[5] D.Y. Akimov, A.V. Akindinov, I.S. Alexandrov, et. al. *NIM A* **2012,** 695, 403
[6] N. Surin, O. Borshchev, S. Ponomarenko at. al. *NIM A* **2014**, 766, 160
[7] Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. at. al. *Silicon*, **2015**, 7, 191
[8] Y. Jin, H. Aihara, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin at. al. *NIM A* **2016,** 824, 691

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe/ZnS

Бугаков М.А., Бойко Н.И., Черникова Е.В., Шибаев В.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: bugakov.ru@mail.ru

В последние годы большое внимание уделяется созданию и исследованию свойств гибридных полимер-неорганических композитов, объединяющих в себе свойства полимерной матрицы и неорганического компонента, что представляет значительный интерес как основа для материалов, применяемых в оптике, оптоэлектронике и фотонике.

В работе поставлена задача дизайна и синтеза полимер-неорганических композитов на основе жидкокристаллических (ЖК) триблок-сополимеров и полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS (квантовых точек). ЖК триблок-сополимеры содержат мезогенные фенилбензоатные группы **PhM**, для которых характерно образование нематической ЖК фазы, и субблоки поливинилпиридина **VP**, которые способны образовывать координационные связи с ионами переходных металлов (Рис.). Синтез триблок-сополимеров выполнен методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация.

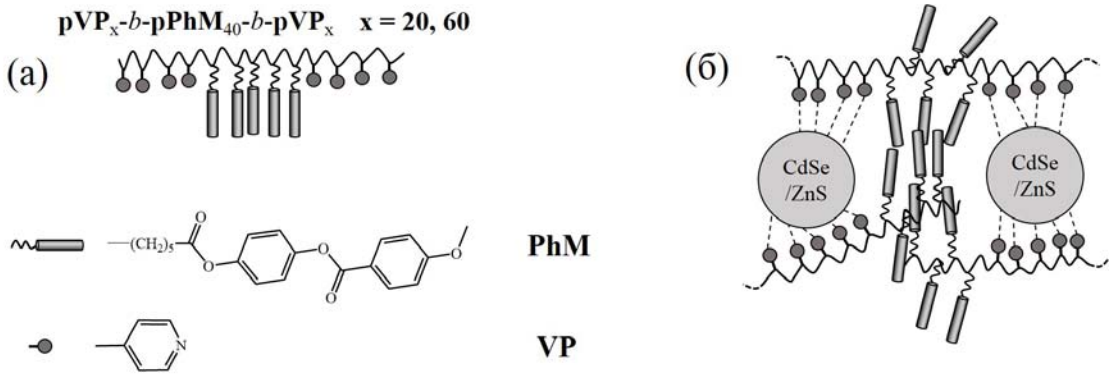


Рисунок. Схематическое изображение строения макромолекулы триблок-сополимеров (а) и композитов на их основе (б).

На основе синтезированных триблок-сополимеров разного состава, используя методику обмена лиганда, получены композиты с содержанием квантовых точек от 5 до 10% (масс.). Фазовое поведение и морфология полученных триблок-сополимеров и их композитов охарактеризованы методами ДСК, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что в композитах большая часть наночастиц находится в индивидуальном, неагрегированном состоянии, что свидетельствует об успешном встраивании неорганических частиц в матрицу триблок-сополимеров. Представлены результаты изучения характера распределения квантовых точек между микрофазами, образованными аморфным и ЖК субблоками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 14-13-00379.

СОПОЛИАМИДЫ С АНТРАЗОЛИНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Валиева И.А., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Гофман И.В., Смыслов Р.Ю., Литвинова Л.С., Якиманский А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004, г. Санкт-Петербург, Большой проспект, 31, Россия
E-mail: valieva@hq.macro.ru

Полимеры с люминофорными группами в основной цепи привлекают большое внимание исследователей. На их основе могут быть получены высокоэффективные светоизлучающие диоды, полупроводниковые устройства, люминесцентные высокотермостойкие полимерные покрытия [1]. Среди большого числа полимеров, полимеры с антразолиновыми звеньями в основной цепи представляются перспективными как в научном, так и в практическом аспекте, а целенаправленный дизайн таких полимеров дает возможность создания материалов с практически значимыми свойствами [2-4]. Однако, методы, используемые авторами до настоящего времени при синтезе таких полимеров, а именно реакции Фридлендера или Пфитцингера [5,6], не позволяли получать полимеры высокой молекулярной массы.
Нами предлагается новый метод синтеза бифункциональных мономеров, содержащих антразолиновую группировку, на основе которых будет впервые осуществлен синтез и определены основные характеристики сополиамидов.

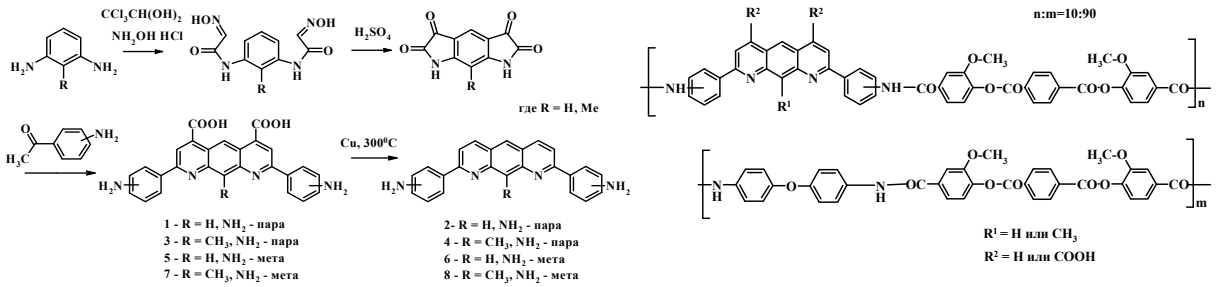


Рисунок 1. Схема синтеза антразолинсодержащих мономеров (1-8) и химическое строение сополиамидов на их основе.

Показано, что все синтезированные полимеры демонстрируют высокие деформационно-прочностные и термические свойства (E=2,6-3,7 ГПа, σ_p=130-190 МПа, ε_p=25-60 %, τ_5=250-390 ^{0}C) и обладают интенсивной фотолюминесценцией в области 450-675 нм.

Ссылки

[1] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, et al., *Nature (London),* **1990**, *347*, 539.
[2] H. Zhu, P. Jiang, K. Wang, *Dyes and Pigments,* **2011**, *91*, 89.
[3] D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct*., **2008**, *863*, 99.
[4] K.-U. Buhler, Spezialplaste, Academie Verlag, Berlin, **1978**.
[5] W. Bracke, *Macromolecules,* **1969**, *2*, 286.
[6] Y. Imai, E.F. Johnson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **1975**, *13*, 2233.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Дериков Я.И.[1], Ежов А.А.[1,2], Шандрюк Г.А.[1], Тальрозе Р.В.[1]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29

[2] Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2

E-mail:
derikov@ips.ac.ru

Неорганические наночастицы (НЧ) представляют большой интерес в качестве компонентов при создании новых композитных материалов и привлекают большое внимание исследователей. Свойства композитных материалов определяются как свойствами НЧ, так и свойствами матрицы. Т.о. кроме тонкой настройки свойств НЧ путем управления их составом, размером и формой, важным является обеспечение стабильности полученных параметров в композитах, содержащих НЧ. Кроме того, при получении композитных материалов с заданными свойствами необходимо учитывать взаимное влияние матрицы и НЧ на свойства друг друга.

В случае использования НЧ золота, диспергированных в гидрофобной полимерной матрице, одной из проблем является ограниченная температурная стабильность НЧ, приводящая при длительном нагреве до температуры выше 50-60°C к их агрегации и укрупнению, что существенно отражается на оптических свойствах НЧ. Проведен анализ влияния типа стабилизирующего НЧ лиганда на температурную стабильность параметров НЧ золота. Показано, что в результате замены низкомолекулярного стабилизатора НЧ на полимерный стабилизатор-монохелик, несущий серосодержащую группу в конце основной цепи, становится возможным повышение температурного диапазона стабильности НЧ золота в полимерной матрице вплоть до 150°C. Полученный расширенный температурный диапазон стабильности параметров НЧ золота позволяет, в частности, использовать их в составе композитов с полимерной жидкокристаллической матрицей, температура стеклования которой значительно превышает комнатную.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.т.н. С.С.Абрамчуку за помощь в проведении исследований методом просвечивающей электронной микроскопии. Работа была выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 16-03-00523).

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Карпушкин Е.А., Сергеев В.Г.

Московский Государственный Университет, Москва, 119991, Ленинские горы 1–3
E-mail: eukarr@gmail.com

Проточные аккумуляторы, работа которых основана на окислительно-восстановительных реакциях различных соединений, обладают рядом достоинств (независимое измерение мощности и емкости, долговечность, быстрый отклик и низкий саморазряд), которые делают их перспективными устройствами для хранения электроэнергии. Ключевым элементом конструкции проточной электрохимической ячейки является мембрана, разделяющая ее анодное и катодное пространство. К таким мембранам предъявляются такие требования как высокая протонная проводимость (обеспечивающая высокую эффективность батареи по напряжению), низкая проницаемость для ионов ванадия (что обеспечивает низкий саморазряд элемента и высокую эффективность по току), стабильность в условиях работы аккумулятора (т.е. в контакте с сильными окислителями и восстановителями), а также низкая стоимость.

В настоящее время в проточных окислительно-восстановительных батареях в основном используются ионообменные мембраны типа Nafion. Их главными недостатками являются дороговизна и высокая проницаемость для катионов ванадия. В докладе обсуждаются возможности улучшения характеристик проточных ванадиевых аккумуляторов путем снижения проницаемости коммерческой мембраны Nafion для ионов ванадия и при использовании новой мембраны на основе более дешевого полимера.

Рассмотрены различные пути модификации коммерческой мембраны Nafion с целью снижения ее проницаемости для ионов ванадия: термообработка в сочетании с ориентационной вытяжкой, адсорбция противоположно заряженных полиэлектролитов, включение наночастиц диоксида кремния. Наиболее перспективными оказались последние два подхода; систематическое изучение характеристик модифицированных мембран и их поведения в модельных аккумуляторах позволило определить оптимальные условия модификации.

Кроме того, продемонстрировано применение мембран на основе полиакрилонитрила в проточных ванадиевых батареях. Оказалось, что микропористые мембраны на основе полиакрилонитрила обладают более низкой протонной проводимостью и существенно более низкой проницаемостью для ионов ванадия (по сравнению с мембраной Nafion). Общая эффективность по энергии модельной проточной батареи для изученных мембран сопоставима с таковой для мембран Nafion.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 16-33-60185 мол_а_дк).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИОФЕНОВЫЕ СТРУКТУРЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ СПЕЦИАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Коста-Белобржецкая Л. Н., Яковлев А. И.

Федеральное Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет «Петра Великого», Политехнический Университетский Колледж, Санкт-Петербург, Приморский пр., 63
E-mail: larbelkosta@yandex.ru

Постоянно растущий интерес к синтезу функциональных полимеров за последние 30 лет открыл новые пути в развитии отраслей, в которых с успехом применяются полимерные материалы на основе тиофена [1]. Новые региорегулярные полимеры на основе тиофена и его производных были синтезированы в ИВС в Милане (Италия) и подробно исследованы методами УФ, ИКР, H^1 ЯМР и дифракцией γ-лучей. Значения молекулярных весов регио-поли-3-алкилтиофенов и полимеров, синтезированных с использованием катализатора — $FeCl_3$ и электрохимическим способом, были подробно изучены с использованием техники ГРХ. Установка и метод ГРХ описаны в [2]. Региополимерные материалы на основе 3-бутилтиофена имеют относительно низкие значения макромолекулярных масс соответственно: M_W=10241 (Д=1.86), в отличие от поли-3-бутилтиофенов, синтезированных с использованием катализаторов $FeCl_3$, где M_W=61647 (Д=5.5). Полимерные тиофеновые пленки, содержащие кислород (один и более атомов) в положении 3 тиофенового кольца для алкильных цепей были исследованы методом LB (Langmuir-Blodgett) [3]. Поли-3-метокситиофены были синтезированы методом полимеризации в плазме. Установка и методика синтеза в РПТ описаны в [4], при этом проводимость таких допированных пленок 10^{-3} Сим/см. Региополимеры на основе тиофеновых структур показывают увеличение значений проводимости, однако, для использования техники LB необходимо наличие кислородных атомов, что приводит к неустойчивости региополимерных пленок на воздухе, а, следовательно, требует дополнительных исследований. Образцы также были тестированы в сенсорах в лабораториях PoloMagona (Италия). Результаты и перспективы применения модифицированных функциональных полимеров на основе тиофенов в сенсорах, LED, антикоррозийных красителях и в материалах для нелинейной оптики предлагаются.

Ссылки

[1] Belobrzeckaja-Costa L. N., Delucchi G., Pronzatti C. etc. Smart thiophene based materials for the security technique development, 2003, Faculty of Engineering, Genoa State University, Genoa, Italy.

[2] Belobrzeckaja L. N., Диссертация: Sintesi e studio della relazione proprietà-struttura di politiofeni coniugati", 1997, Библиотека Академии Наук Линчеи, Рим, Италия.

[3] Belobrzeckaja L., Bajo G., Bolognesi A., Catellani M.. Synthetic Metals. 1997, 84,195.

[4] Belobrzeckaja Cosya [Kosta] L. N. Method of polymerization of 3-Metoxythiophene in a Direct Current Discharge. 2010, Politecnico di Milano, Italy.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТИРИЛНАФТАЛИМИДОВ С ПОЛИСТИРОЛОМ И СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА

Ю.В. Костина[1], G. Jonusauskas [2]

[1] *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр., 29, 119991, julia@ips.ac.ru*
[2] *Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), UMR CNRS 5798, Bordeaux University, 351 Cours de la Libération, Talence, 33405, France*

Органические красители как допанты полимерных материалов могут выступать в качестве пластификаторов, антипластификаторов, технологических добавок, смазочных материалов, термостабилизаторов и химических датчиков. Композиционные материалы с включением красителей в полимерную матрицу применяют как электронные компоненты оптоэлектроники для обработки сигналов, включая преобразование частоты света, при создании световодов и накопителей оптических данных. Кроме того, технологии создания таких композитов перспективны для потенциальных лазерных сред по сравнению с неорганическими материалами-матрицами вследствие легкости переработки и низких издержек их изготовления. Производные 1,8-нафталимида – органические флуорофоры, для которых характерна высокая термо- и фотостабильность. Известно их применение как флуоресцентных отбеливателей и красителей для полимерных волокон, активных лазерных сред, электролюминесцентных материалов и оптических запоминающих устройств. В работе [1] предложено применение этих красителей в качестве ратиометрических химических сенсоров. Комплексное исследование фотофизических процессов, регулирующих возбужденное состояние релаксации в растворе было проведено в [2]. Включение исследованных в работах 1 и 2 красителей на основе нафталимидов в полимерную матрицу открывает широкие возможности для расширения их области применения. При этом механизм их фотофизического поведения до сих пор не изучен, что обусловливает актуальность исследования. В настоящей работе авторы предлагают комплексное исследование фотофизических свойств замещенных стирилнафталимидов – красителей, включенных в матрицу полистирола или сополимера стирола с акрилонитрилом. Сопоставлены результаты, полученные для растворов красителей и твердых пленок-композитов, методами ИК-НПВО-спектроскопии и стационарной и времяразрешенной оптической спектроскопии. Показано изменение структурных (конформационных) характеристик компонентов композиционных материалов в зависимости от типа красителя и природы растворителя полимерной матрицы. Установлены факты специфических взаимодействий, включая водородные связи, взаимодействия π-электронных оболочек красителей и полимерных фрагментов, а также электростатические взаимодействия между фрагментами красителя и полимерными функциональными группами, имеющими разные частичные заряды.

Авторы благодарят ERA.Net Rus Plus program (проект DONOS-311) за финансовую поддержку.

Ссылки

[1] P. A. Panchenko, Y. V. Fedorov, O. Fedorova, G. Jonusauskas, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *17*, 22749.
[2] P. A. Panchenko, A. N. Arkhipova, O. A. Fedorova, Y. V. Fedorov, M. A. Zakharko, D. E. Arkhipov, G. Jonusauskas, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, *19*, 1244.

ИНТЕРФЕЙС НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

В.В. Кочервинский[1], И.А. Малышкина[2], С.А. Бедин[3], Е.В. Чубунова[4], Ю.Ю. Лебединский[4]

[1]Филиал АО «НИФХИ им Л.Я.Карпова» Москва, Воронцово поле 10
[2] МГУ физический факультет Москва Ленинские горы
[3]Институт Кристаллографии РАН Москва, Ленинский проспект, 59
[4]МИФИ Москва, Каширское шоссе, 31

На примере пленок сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (получаемых кристаллизацией из раствора) исследовано влияние вида напыляемого в качестве электрода металла (Al или Au) на электрические параметры получающихся конденсаторов. Низковольтные измерения релаксации пространственного заряда проведены с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра (Novocontrol), а высоковольтная поляризация и проводимость – с помощью модифицированной установки, собранной по схеме Сойера-Тауэра. Химические изменения поверхностных слоев полимера и напыляемого на них металла изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии in sity. Данные последнего метода показывают, что при напылении алюминия помимо линии ответственной за чистый металл (Al2p), возникают новые компоненты, которые связываются с образованием новых металл-органических связей с более высокой энергией. Для напыляемого золота химических изменений не обнаружено, но на границе металл-полимер обнаружено появление двойного электрического слоя, связанного с частичным переходом электронов с Au на атомы F цепи сополимера. Исследование характеристик релаксации пространственного заряда показывает, что в случае обоих типов электродов в пленках наблюдается низкочастотная гигантская диэлектрическая дисперсия, которая связывается с релаксацией по типу Максвелла-Вагнера и формированием равновесного распределения заряда на границе металл-полимер. Было обнаружено, что в случае электродов из Al величина отмеченной низкочастотной дисперсии как минимум на порядок оказывается выше, чем таковая в случае электродов из Au. Это означает, что электроды из Al оказываются частично блокированными за счет появления в поверхности полимера новых функциональных групп. Такие металл-органические связи сказываются и на барьере для инжекции электронов и дырок из материала электродов в полимер при исследовании высоковольтных характеристик исследуемых образцов. Это было установлено путем сопоставления значений высоковольтной проводимости для обоих типов электродов, которая рассчитывалась из временной зависимости электрической индукции при подаче на образец прямоугольного импульса напряжения. Оказалось, что при прочих равных условиях в случае электродов из Au проводимость оказалась выше. Из этих же зависимостей в случае биполярного сигнала рассчитывали и значения остаточной поляризации. Она оказалась ниже в случае образца с электродами из Al. Это качественно совпадает с теоретическими предсказаниями, согласно которым частичное блокирование электрода является причиной неполной компенсации поля деполяризации.

АСИММЕТРИЧНЫЙ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ ИОНОВ В ГИДРОФОБНЫХ НАНОКАНАЛАХ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН

Кравец Л.И.[1], Гильман А.Б.[2], Яблоков М.Ю.[2], Алтынов В.А.[1], Лизунов Н.Е.[1]

[1]*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, ул. Профсоюзная 70, Москва*
kravets@jinr.ru

Исследованы электротранспортные свойства композитных мембран, образующихся при осаждении на поверхность пористой подложки слоя полимера с помощью метода электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) политетрафторэтилена (ПТФЭ) в вакууме. В качестве пористой подложки использовали трековую мембрану из полипропилена (ПП ТМ) с эффективным диаметром пор 300 нм, полученную облучением ПП-пленки Torayfan T2372 (Япония) толщиной 10.0 мкм ускоренными на циклотроне ионами ксенона с последующей физико-химической обработкой [1]. Для осаждения слоя ПТФЭ на поверхность мембраны применяли методику, подробно описанную в работе [2], время проведения процесса варьировали. Исследование электротранспортных свойств мембран проводили методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Для измерений использовали двухкамерную ячейку с хлорсеребряными электродами, содержащую водный раствор хлорида калия одинаковой концентрации справа и слева от мембраны.

Установлено, что формирование методом ЭЛД на одной из сторон ПП ТМ слоя ПТФЭ незначительной толщины приводит к получению композитных мембран с гидрофобными слоями. При осаждении слоя ПТФЭ большей толщины образуется композитная мембрана с покрытием супергидрофобной природы. В обоих случаях композитные мембраны в растворах электролита обладают асимметрией проводимости – выпрямляющим эффектом, сходным с *p-n* переходом в полупроводниках. Причиной появления асимметрии проводимости у модифицированных ПП ТМ является существенное уменьшение диаметра пор в слое полимера, приводящее к изменению их геометрии. Асимметрия проводимости обусловлена также наличием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем осажденного ПТФЭ. Композитные мембраны со слоем ПТФЭ супергидрофобной природы, несмотря на большую толщину и меньший диаметр пор по сравнению с мембраной с гидрофобным слоем ПТФЭ, обладают лучшей электропроводимостью в растворах электролита. Этот эффект объясняется возможностью проскальзывания раствора электролита по супергидрофобной поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-00896).

[1] Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. *Химия высоких энергий,* **1997**, *31*, 108.
[2] Кравец Л.И., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Алтынов В.А., Орелович О.Л. *Химия высоких энергий,* **2016**, *50*, 485.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Лупоносов Ю.Н.[1], Солодухин А. Н.[1], Min J.[2], Бакиров А.В[1].,Чвалун С.Н.[1], Brabec C.J.[2], Пономаренко С.А.[1]

[1]*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва*
[2] *Institute of Materials for Electronics and Energy Technology, Erlangen, Germany*
E-mail:luponosov@ispm.ru

В настоящее время донорно-акцепторные (D-A) органические полупроводники различной молекулярной архитектуры активно исследуются с целью их использования в качестве функциональных материалов в устройствах органической электроники, например, в органических солнечных батареях. В данной работе разработаны основные принципы дизайна и синтетические подходы к получению нового класса донорно-акцепторных олигомеров, содержащих аклкилдициановинильные группы в качестве электроноакцепторных [1-8]. Получены донорно-акцепторные олигомеры звездообразной, несимметричной и линейной архитектуры (Рис. 1). Для выявления взаимосвязи структура-свойства в подобном типе олигомеров термические, оптические, электрохимические и фотовольтаические свойства были исследованы в зависимости от типа донорного и акцепторного фрагментов, длины концевых и центральных алкильных групп, а также длины олиготиофенового π-спейсера.

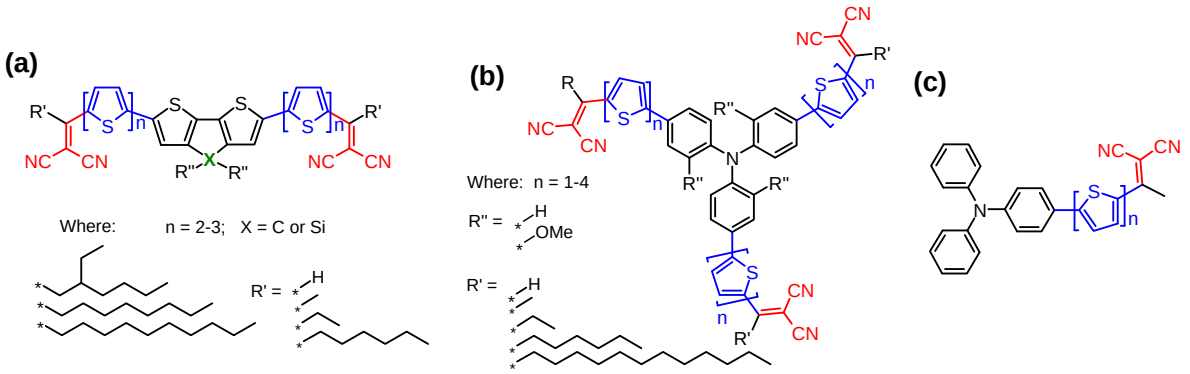


Рисунок 1. Схематическое представление донорно-акцепторных олигомеров различной архитектуры

Благодарность.
Работа выполнена при финансовой поддержки гранта Президента РФ (МК-933.2017.3). Синтез и исследование звездообразных олигомеров поддержан грантом РНФ (№14-13-01380).

Ссылки

[1] Luponosov Y. N. et. al., *Organic Electronics,* **2014**, *15*, 3800.
[2] Luponosov Y. N., et. al., *Dyes and Pigments*, **2015**, *122*, 213.
[3] Luponosov Y. N. et. al. *Organic Electronics,* **2016**, 32, 157.
[4] Ponomarenko S. A. et. al. Faraday Discuss. **2014**, *174*, 313.
[6] Min J. et. al, *Advanced Energy Materials*, **2015**, *5,* 1500386.
[7] Luponosov Y. N. et. al., , *Proc. SPIE*, **2015**, 95670W.
[8] Luponosov et. al., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 7061.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ, СВОЙСТВАМИ, СТРОЕНИЕМ И ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДИНАМИКОЙ ЭКСИТОНОВ

Ю.А. Кабачий[1], С.Ю. Кочев[1], П.М. Валецкий[1], В.А. Надточенко[2]

[1]ИНЭОС РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28
[2]ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4
nadtochenko@gmail.com

Исследована фемто-, пикосекундная динамика релаксации экситонных состояний и фотокаталитическая активность нанокристаллов CdS (**НК**),функционализированных полимерной оболочкой (кватернизованный диметилсульфатом амфифильный сополимер поли(2-(диметиламино)этилметакрилат-со-стеарилметакрилат), в сочетании с Ni сокатализаторами, нанесенными на НК двумя способами. А именно в процессе синтеза НК, за счет термического разложения ацетилацетоната Ni (**$Ni(acac)_2$**) (**метод 1**) и за счет фотоэлектрохимического осаждения in situ из $NiCl_2$ (**метод 2**). Кроме того, в качестве сокатализатора исследован известный своей активностью бис(2-аминофенилтиолятный) комплекс Ni (**$[Ni(abt)_2]$**), который размещали в полимерной оболочке НК.

Использованы кристаллы CdS, радиус которых лежал в пределах от 1.3 до 1.9 нм, т.е. радиус кристаллов не превышал боровский радиус экситона 2.8 нм в CdS. Таким образом кристаллы CdS соответствовали условию квантово-размерного эффекта - квантовой точки. Установлено, что временная константа гибели экситона не монотонно зависит от концентрации Ni и достигает своего максимального значения при среднем числе ионов Ni на одну частицу CdS близком к единице. Зависимость скорости восстановления протонов воды до молекулярного водорода от числа ионов допанта Ni на одну частицу CdS также проявляет не монотонный характер. Максимальная скорость фотокаталитического восстановления достигается при среднем числе ионов допанта Ni на одну частицу CdS близком к единице при использовании в качестве жертвенного донора электрона аскорбата и при среднем числе близком к 2 при использовании в качестве жертвенного донора электрона 0.1 M Na_2S и 0.15 M Na_2SO_3. Сделано предположение, что фотокаталитическая активность и скорость тушения экситонных состояний, достигающие максимального значения при среднем числе ионов Ni на квантовую точку близком к одному-двум ионам, обусловлены особенностью взаимодействия локализованных d-уровней Ni с делокализованной волновой функцией экситона CdS.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНЭОС РАН по программе ОХНМ-3 РАН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В МАССЕ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФИТА. СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ

Недорезова П.М.[1], Палазник О.М.[1], Польщиков С.В.[1], Клямкина А.Н.[1], Монахова Т.В.[2], Шевченко В.Г.[3], Ефимов А.[4], Арбузов А.А.[5]

[1] *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина 4*
[2]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва*
[3]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва*
[4]*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*
[5]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*
E-mail: pned@chph.ras.ru

В работе методом полимеризации in situ синтезированы композиционные материалы на основе изотактического ПП и графеновых нанопластин, полученных химическим (ГНП) или термическим восстановлением (ТРОГ) оксида графита. Для получения ПП и композитов на его основе применялись каталитические системы различного типа: изоспецифическая металлоценновая на основе цирконоцена С2-симметрии *рац*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4PhInd)_2ZrCl_2$, активированного МАО и $TiCl_4$-$(C_2H_5)_2AlCl$.

По данным РФА наночастицы содержат 3-5 слоев графена. Удельная поверхность исходных ГНП – 510 $м^2/г$, ТРОГ – 620 $м^2/г$. Получены композиты с содержанием углеродных нанонаполнителей от 0.2 до 10 %масс.

Показано, что при полимеризации на $TiCl_4$-$(C_2H_5)_2AlCl$ в присутствии графеновых нанопластин наблюдается заметное увеличение активности каталитической системы (в 3 – 4 раза) и стереорегулярности ПП. Методами ПЭМ и СЭМ исследовано влияние типа наноуглеродов на характер их распределения в полимерной матрице и свойства нанокомпозитов. СЭМ насцентных образцов композитов указывает на различный характер роста полимера на поверхности углеродных частиц в зависимости от типа используемого наполнителя и катализатора.

Показано, что небольшие концентрации нанонаполнителей позволяют существенно улучшить теплофизические, электрофизические и другие характеристики ПП. Электрические свойства композитов определены на постоянном токе и в переменных полях в области низких частот и в СВЧ-области. Порог перколяции для композитов ИПП с ТРОГ составляет около 2.5-3 %мас., для композитов с ГНП – 4-5 мас%.

Введение малых количеств наноуглеродных наполнителей приводит к повышению устойчивости ПП к термоокислительной деструкции.

Вместе с тем, наноразмерные наполнители инициируют хрупкое разрушение материала уже при небольших степенях наполнения. Установлено, что предварительная прокатка приводит к резкому увеличению удлинения при разрыве и прочности наполненного ПП (степень наполнения 1- 3.5 масс.%). Разрывные удлинения возрастают при этом от 10 % до 400 - 600 %. Можно полагать, что прокатка подавляет рост крейзов, развитие которых в непрокатанном композите приводит к его разрушению при низких значениях деформации.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ И ПЕРВАПОРАЦИИ

Отвагина К.В.[1], Мочалова А.Е.[2], Сазанова Т.С.[1], Мигурская М.Е.[3], Пенькова А.В.[3], Воротынцев И.В.[1]

[1] Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
[2] Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
[3]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: k.v.otvagina@gmail.com

Интенсивное развитие науки и техники требует непрерывного создания новых функциональных материалов. Перспективным подходом к решению этих задач является модификация высокомолекулярных соединений. Известно, что мембраны на основе хитозана (ХТЗ) подходят для разделения газовых смесей, содержащих CO_2, а также жидких смесей, содержащих примеси воды. Не смотря на все достоинства, низкая физико-механическая стабильность материалов на основе ХТЗ препятствует их широкому применению. Создание композиционных мембран позволяет увеличить прочность и проницаемость мембран на основе ХТЗ. Метод инверсии фаз широко применяется для получения пористых пленок. В литературе широко освещены вопросы получения пористых материалов методом инверсии фаз на основе ацетата целлюлозы, полиакрилонитрила, полиэфирсульфона и др. В этой работе метод инверсии фаз впервые распространен на сополимеры хитозана (ХТЗ) с виниловыми мономерами.

Целью работы являлось получение композиционных и пористых мембран на основе сополимеров ХТЗ с синтетическими полимерами, изучение структуры мембран и их транспортных свойств.

Композиционные мембраны были получены методом полива соответствующих растворов на подложку УПМ-20 с последующей сушкой при комнатной температуре. Пористые мембраны были получены методом инверсии фаз. Структура мембран была изучена методами ИК-Фурье спектроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Транспортные свойства мембран были изучены на смеси ТГФ (94%) – Вода (6%), и на тестовых газах: He, N_2, CO_2, CH_4.

Методом СЭМ показано, что толщена селективного слоя композиционных мембран составляет 750-790 нм для сополимера с акрилонитрилом (ХТЗ-ПАН) и 1,2 мкм в случае сополимера со стиролом (ХТЗ-ПСт). Методом АСМ было установлено, что поверхность мембран имеет зернистую структуру, схожую с поверхностью материалов на основе чистых сополимеров. При разделении смеси ТГФ (94%) – Вода (6%) было достигнуто содержание воды в пермеате 90,3% в случае ХТЗ-ПСт при потоке 0,145 кг/ч*м^2 и 94,8% в случае ХТЗ-ПАН при потоке 0,133 кг/ч*м^2.

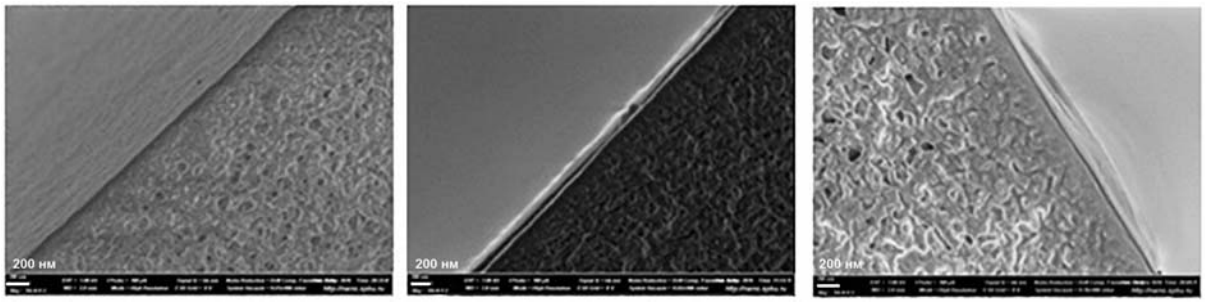
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-19-10057.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН ПОЛИАМИД-ФУЛЛЕРЕНОЛ

Плиско Т. В., Любимова Е. С., Бильдюкевич А.В.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, ул. Сурганова, 13
E-mail:plisko.v.tatiana@gmail.com

Модификация тонкопленочных композиционных мембран (TFC) неорганическими наночастицами (серебра, оксида титана, оксида кремния, цеолитов и углеродных наноматериалов) позволяет существенно улучшить транспортные свойства мембран в процессах прямого и обратного осмоса, нано- и ультрафильтрации [1]. Тонкопленочные композиционные мембраны были получены при формировании тонкого полиамидного слоя методом межфазной поликонденсации при использовании в качестве подложки половолоконной ультрафильтрационной мембраны на основе полисульфона с типом фильтрации «изнутри-наружу», разработанной в ИФОХ НАН Беларуси. Межфазную поликонденсацию с образованием тонкого полиамидного слоя проводили при контакте водной фазы (триэтилентетрамин-вода) и органической фазы (изофталоилхлорид-гексан). Для получения нанокомпозитных мембран фуллеренол $C_{60}(OH)_{22\text{-}24}$ диспергировали в водной фазе (0,05-1,5%) при обработке ультразвуком. Исследование распределения частиц по размерам в дисперсиях фуллеренола проводили методом динамического светорассеяния. Структуру мембран исследовали методом сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии. Установлено существенное увеличение устойчивости мембран к загрязнению в процессе фильтрации растворов белков и уменьшение контактного угла смачивания поверхности селективного слоя мембраны при сохранении практически неизменными транспортных свойств мембран в процессе ультрафильтрации с низким пределом молекулярно-массового отсечения.



а б в

Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии селективного слоя мембран:
а – исходная мембрана; б – TFC, в – нанокомпозитная мембрана полиамид-фуллеренол.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований, проект №Х15РМ-061.

Ссылки
[1] Ong C.S. , Goh P.S., Lau W.J., Misdan N. , Ismail A.F. *Desalination*, **2016**, 393, 2.

ПОЛИМЕРНЫЕ «ИОННЫЕ» ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO_2

Полевая В. Г.[1], Бондаренко Г. Н.[1], Крутько Е. Б.[1], Хотимский В. С.[1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, д.29*
E-mail:polevaya@ips.ac.ru

Проблема выделения CO_2 из различных газовых смесей является одной из важных экологических и технологических проблем настоящего времени.

Мембранный метод является на сегодняшний день одним из перспективных методов выделения CO_2 из газовых смесей различного состава. Для эффективного применения данного метода, требуются мембраны с высокой проницаемостью и хорошей селективностью выделения CO_2. Однако известные полимерные материалы не всегда отвечают этим требованиям. Поэтому особый интерес представляет такая модификация полимера, при которой будет достигнуто оптимальное соотношение этих параметров. Повысить селективность выделения CO_2 можно за счет введения в высокопроницаемый полимер функциональных групп, которые обладают повышенным сродством к CO_2, что обеспечивает увеличение его растворимости в полимере. Одним из вариантов таких групп являются соли, содержащие органический катион и неорганический или органический анион («ионные» жидкости»), которые, обладают особенно высокой растворимостью CO_2 при низкой растворимости других газов.

В работе рассматривается метод синтеза полимерных «ионных» жидкостей на основе высокопроницаемого стеклообразного полимера 1,2-дизамещенных ацетиленов – поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП). Синтез осуществлен по реакции кватернизации бутилимидазола бромсодержащим ПТМСП, полученого бромированием с использованием в качестве бромирующего агента N-бромсукцинимида [1].

Были получены полимерные «ионные» жидкости с оптимальными пленкообразующими свойствами с содержанием кватернизованных звеньев до 15% (мольн.) Показано, что при содержании 15% кватернизованных звеньев в полимере, почти в 3 раза возрастает селективность разделения CO_2/N_2 по сравнению с исходным бромированным полимером.

В докладе рассмотрено влияние аниона на транспортные характеристики полимерной «ионной» жидкости. Для этого реакцией анион-обмена получены полимерные «ионные» жидкости с различными анионами (тетрафтороборат, гексафторофосфат) и изучены параметры селективного газопереноса.

Ссылки

[1] V. G. Polevaya, G. N. Bondarenko, G. A. Shandryuk, V. D. Dolzhikova, V. S. Khotimskiy, *Russian Chemical Bulletin,* **2016**, *4*, 65, p. 1067

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛОКСАЗОЛСИЛАНОВОГО ПОЛИМЕРА С ВЫСОКИМ КВАНТОВЫМ ВЫХОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНИИ

Скоротецкий М.С. [1], Сурин Н.М. [1], Борщев О.В. [1], Пономаренко С.А. [1,2]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Профсоюзная д.70, Москва 117393, Россия*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы д.1-3, Москва 119992, Россия*
E-mail: Skoroteckiy@ispm.ru

Важное место среди люминесцентных соединений занимают кремнийорганические олигомеры и полимеры. За счет особенностей электронного строения и относительно слабого π-d взаимодействия кремний является эффективным прерывателем сопряжения, позволяя создавать люминесцентные макромолекулы разветвленной и дендритной архитектуры с уникальными оптическими свойствами [1].

В данной работе разработан подход к синтезу нового люминесцентного фенилоксазолсиланового полимера (Рисунок 1), содержащего в каждом мономерном звене донорные (PPO) и акцепторные (POPOP) хромофорные фрагменты, разделенные атомом кремния, в соотношении 2:1 [2].

Благодаря наличию в структуре макромолекулы кремнийорганических производных высокоэффективных люминофоров, синтезированный полимер обладает высоким (65 – 70%) квантовым выходом люминесценции в области 400 – 450 нм. Изучение его оптических свойств показало наличие эффективного переноса энергии электронного возбуждения между донорными боковыми и акцепторными центральными люминесцентными фрагментами основной полимерной цепи. Фазовое поведение и оптические свойства полученного полимера в тонких пленках наряду с его высокой растворимостью в стандартных органических растворителях позволяют получать качественные люминесцентные покрытия, которые могут найти применение в органической фотонике и оптоэлектронике.

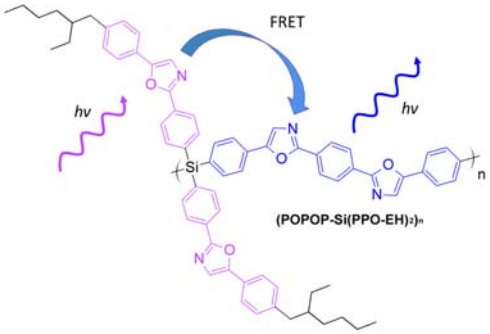


Рисунок 1. Химическое строение полученного люминесцентного полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №14-13-01478.

[1] T.-Y. Luh and Y.-J. Cheng, *Chem. Commun*, **2006**, *45*, 4669
[2] Скоротецкий М.С., Сурин Н.М., Борщев О.В., Пономаренко С.А., *Mendeleev Commun.*, **2017**, *in press.*

МАГНИТОАКТИВНЫЕ И ГИБРИДНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Степанов Г.В. [1], Крамаренко Е.Ю. [2], Борин Д.Ю. [3], Стороженко П.А. [1]

[1] *ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС Москва, Шоссе Энтузиастов 38. gstepanov@mail.ru*
[2]*МГУ им.М.В.Ломоносова, Физический факультет, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1 стр.2, kram@polly.phys.msu.ru*
[3]*Технический университет, Дрезден,01062 Германия, dmitry.borin@tu-dresden.de*

Около 20 лет в мире и в России развивается направление по синтезу, исследованию свойств и применению магнитоактивных эластомеров (МАЭ), или магнитореологических эластомеров. В последнее время присоединилась ветвь – магнитные гибридные эластомеры. Эти материалы относятся к разряду так называемых «умных» материалов, способных изменять свойства под воздействием внешних магнитных полей. Материал представляет собой композицию из магнитных частиц микро и нано размера в эластичной полимерной матрице. Магнитные гибридные эластомеры имеют в своем составе набор из нескольких типов магнитных или немагнитных частиц, например, магнитомягких и магнитотвердых. Такое сочетания приводит к набору нового комплекса свойств. Например, после предварительного намагничивания композит имеет собственный момент, который воздействует на магнитомягкие магнитные частицы находящиеся внутри композита и композит в целом имеет повышенные демпфирующие свойства и способен гасить вибрации на больших площадях. Такие гибридные эластомеры имеют повышенный магниторезистивный и пьезорезистивный эффекты по сравнению с исходным магнитоактивным эластомером. Исследования различных композиций магнитоактивных эластомеров показало, что они обладают довольно широким набором свойств, которые изменяются под внешним магнитным воздействием. Так композиты обладают магнитореологическим эффектом, магнитодеформационным и магнитострикционными эффектами, магниторезистивным, пьезорезистивным и магнитопьезорезистивным эффектом при котором наблюдается сверхадитивное уменьшение сопротивления при одновременном воздействие магнитных полей и механических давлений. Использование модифицированных магнитных наполнителей позволило создать материал с магнитоэлектрореологическим эффектом, т.е. упругость и вязкость материала изменяются при одновременном воздействие магнитных и электрических полей. Магнитоиндуцированный эффект памяти формы МАЭ предлагают использовать для адаптированного захвата деталей в робототехнике. В материале наблюдается пьезоэлектрический эффект – при ударе по пластине материала регистрируется нулевое сопротивление в течение 3 мс. Те генерируется импульс электрического тока. Под действием внешнего магнитного поля наружная поверхность материала структурируется создавая эффект «лотоса» или эффект супергидрофобности. Худо-бедно исследуются магниоакустический эффект и магнитоэлектромагнитный эффекты. Вот так!

Авторы благодарят за поддержку (DFG) Грант Bo 3343/1-1, РАК 907, РФФИ 16-53-12009 и 16-29-05276.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ П-КСИЛИЛЕНА МЕТОДОМ IN SITU ВАКУУМНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Стрельцов Д.Р.[1,2], Бузин А.И.[1], Дмитряков П.В.[2], Чвалун С.Н.[2,1]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная, 70*

[2] *НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, 1*

streltsov.dmitry@gmail.com

Полимеризация на поверхности паров п-ксилиленов – уникальный процесс вакуумного осаждения, позволяющий в отсутствии растворителей и катализаторов получать однородные по толщине полимерные покрытия контролируемой толщины в диапазоне от нескольких нм до нескольких сотен мкм. Этот подход также является перспективным методом формирования тонкопленочных гибридных нанокомпозитов с размером наночастиц от 2 нм и с содержанием неорганической компоненты до нескольких десятков объемных процентов. Стоит отметить, что полимерная матрица не только стабилизирует наночастицы металла (или полупроводника), но ее структура также во многом определяет их пространственное распределения в композите, а значит и электрические и оптические свойства тонкопленочного материала. Таким образом, информация о механизме полимеризации и влиянии условий формирования на структуру полимерной матрицы является крайне важной для решения задачи создания нанокомпозитов с регулируемыми электрическими и оптическими свойствами.

Низкие температуры полимеризации и высокая реакционная способность п-ксилиленов делает исследование кинетики их полимеризации нетривиальной задачей. Для ее решения нами был разработан дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока, встроенный непосредственно в вакуумную камеру осаждения, с помощью которого были определены температурный диапазон (-110 – -80 °C) и тепловой эффект (Q = 86 ± 6 кДж/моль) полимеризации п-ксилилена. Для анализа кинетики полимеризации были применены безмодельные изоконверсионные подходы. Используя дифференциальный изоконверсионный метод Фридмана, была сделана оценка зависимости эффективной энергии активации (E_a) от степени конверсии (α). Обнаружено, что в диапазоне $0.2 < \alpha < 0.8$ $E_a = 40 \pm 2$ кДж/моль практически не зависит от степени конверсии и близка по значению к энергии активации продолжения цепи, измеренной для полимеризации п-ксилилена в низкотемпературных растворах (E_a= 36 кДж/моль). Для оценки модели реакции $f(\alpha)$ нами был использован безмодельный метод, основанный на использовании компенсационного эффекта. Определенная таким образом $f(\alpha)$ неплохо описывается моделью Аврами-Ерофеева 2-го порядка в диапазоне конверсии $0.2 < \alpha < 0.8$, указывая на вероятный механизм нуклеации и роста реакции полимеризации п-ксилилена в конденсированном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-5990.2016.3) и РФФИ (гранты 15-03-08502 и 15-29-01267).

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

И.А. Будаговский[1], А.С. Золотько[1], В.Н. Очкин[1], С.А. Швецов[1,2], А.Ю. Бобровский[2], Н.И. Бойко[2], В.П. Шибаев[2]

[1] Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 53
[2] Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1
shvetsov@lebedev.ru

В настоящее время активно изучаются светоиндуцированные ориентационные процессы в композитных системах на основе нематических жидкокристаллических полимеров (НЖКП). Такие системы являются перспективными материалами для создания оптической памяти, голографических сред и дифракционных элементов [1].

В данной работе изучены светоиндуцированные ориентационные процессы в оптически прозрачных НЖКП на основе полиакрилата, а также в НЖКП с добавкой (~0.1 %) диазобензольного красителя [2]. Использовались планарно-ориентированные пленки НЖКП толщиной 50 мкм. Существенным отличием рассматриваемых НЖКП от изучаемых ранее является их малое поглощение, позволяющее наблюдать ориентационные эффекты, не сопровождающиеся изменением параметра порядка.

Для исследуемых образцов воздействие светового пучка необыкновенной поляризации приводит к изменению ориентации НЖКП. В нелегированном НЖКП директор поворачивается к световому полю, при этом показатель преломления возрастает. Поворот директора обусловлен анизотропией диэлектрической проницаемости НЖКП. Коэффициент нелинейности $|n_2| \sim 10^{-5}$ см^2/Вт сопоставим по порядку величины с соответствующими значениями для низкомолекулярных нематиков.

В НЖКП с азобензольной добавкой директор поворачивается от светового поля, при этом показатель преломления среды уменьшается. Оптический вращающий момент в такой системе обусловлен ориентационно-селективным возбуждением молекул красителя и изменением их взаимодействия с нематической матрицей. Величина коэффициента нелинейности $|n_2| \sim 0.1$ см^2/Вт существенно превышает таковую для нелегированного НЖКП. Увеличение вязкости среды при уменьшении температуры образца приводит к усилению вращающего момента. При нормальном падении светового пучка наблюдается пороговая переориентация директора, аналогичная переходу Фредерикса в низкочастотных полях.

Таким образом, в НЖКП наблюдались эффекты светоиндуцированной деформации поля директора. Для НЖКП с добавкой диазокрасителя обнаружено резкое усиление ориентационного оптического отклика.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-29-05140-офи_м).

Ссылки

[1] В.П. Шибаев, *Высокомолекулярные соединения,* **2009**, *51*, 1863.
[2] И.А. Будаговский и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН,* **2016**, *43*, 45.

УПРАВЛЯЕМАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ В ДВУХ- И ТРЕХМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ БИОИНЖЕНЕРИИ

Щербина М.А.[1], Бакиров А.В.[1], Ступников А.А.[2], Бегинн У.[3], Чвалун С.Н.[2]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. 117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70*
[2] *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» 123182 г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*
[3] *Organic Materials Chemistry, Institute for Chemistry of New Materials University Osnabrück, Osnabrück. D-49069 Germany*
E-mail: shcherbina@ispm.ru

Самосборка и самоорганизация амфифильных конических и секторообразных дендронов – перспективное направление современной супрамолекулярной химии. Этот факт обусловлен в первую очередь многообразием наблюдаемых в таких системах лиотропных и термотропных мезофаз: одномерных (смектические слои и бислои), двумерных (упорядоченная и неупорядоченная колончатая фаза), трехмерных (кристаллическая гексагональная, пластические кристаллы той или иной симметрии, биконтинуальные кубические решетки. Несмотря на кажущуюся сложность фазового поведения тех или иных соединений на основе жестких секторообразных и конусообразных дендронов, разработанные к настоящему времени теоретические методы исследования позволяют объяснить общие закономерности развития мезофазы того или иного типа.

Современные достижения органической химии делают возможным синтез больших библиотек соединений, в которых инкрементно изменятся тот или иной параметр молекулы при тождественности остальных. Это позволяет проводить систематический анализ структуры и фазового поведения амфифильных соединений, устанавливать общие закономерности самосборки. Исследования щелочных солей 2,3,4- и 3,4,5-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты показали, что модификация формы мезогенной группы за счёт изменения размера иона металла приводит к предсказуемым изменениям фазового поведения системы. Для конических дендронов с небольшим противоионом в фокальной точке характерно образование смектических бислоев, а при повышении температуры - сферических мицелл, упакованных в кубические решетки того или иного типа симметрии. В 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфонате цезия наблюдаются только упорядоченная и неупорядоченная колончатая фаза.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 15-03-05919а).

Стендовая сессия

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ И КРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Аверина Е.А., Егоров А.С., Возняк А.И., Иванов В.С.

[1] ФГУП «ИРЕА», г. Москва, Богородский вал, д.3
E-mail: elenaaverina7@gmail.com

Решение любой сорбционной задачи начинается с выбора подходящего сорбента из большого ассортимента промышленных и опытных образцов. Большинство современных сорбентов представляют собой линейные или трехмерные (пространственно сшитые) полимеры органической или неорганической природы, нерастворимые в воде.

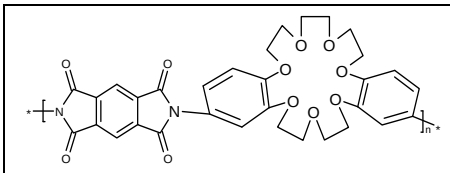
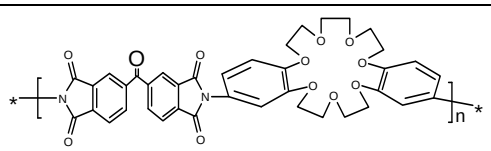
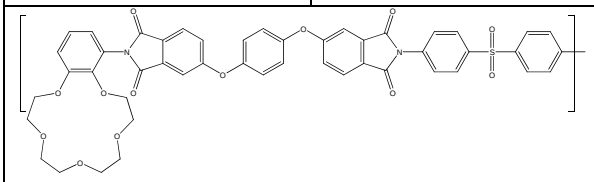
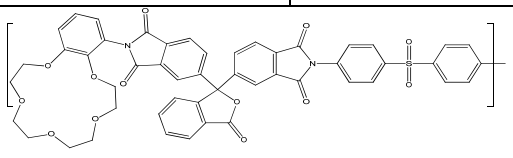
Высокая реакционная способность полимерных материалов позволяет создавать сорбенты с заданным набором и расположением функциональных групп.

Для разработки функциональных сорбционных материалов в качестве одной из функциональных групп нами были выбраны краун-эфиры.

Краун-эфирные фрагменты могут быть встроены в главную цепь полимера или являться границами макромолекулярных цепей.

Нами были получены полиимиды с включением краун-эфирных фрагментов, данные по термостойкости которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения Td5 и Td10 на воздухе и в аргоне по данным ТГА для полученных полимерных материалов.

			
Td5 / Td10 на воздухе	Td5 / Td10 в аргоне	Td5 / Td10 на воздухе	Td5 / Td10 в аргоне
396/416	315/348	197/342	163/388
			
Td5 / Td10 на воздухе	Td5 / Td10 в аргоне	Td5 / Td10 на воздухе	Td5 / Td10 в аргоне
357/428	362/399	317/558	317/370

Благодарность

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.625.21.0034 от 27 октября 2015 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62515X0034).

ПОЛИИМИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩИЕ КРАУН-ЭФИРЫ

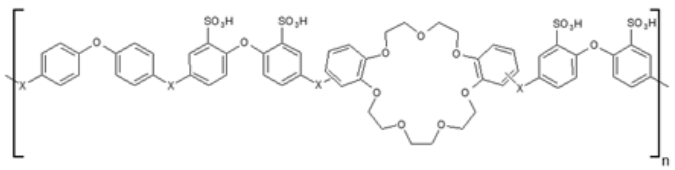
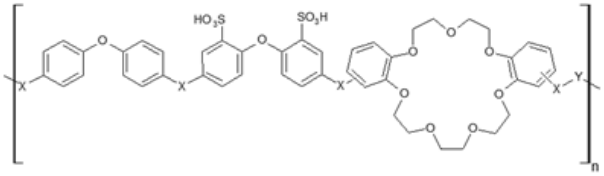
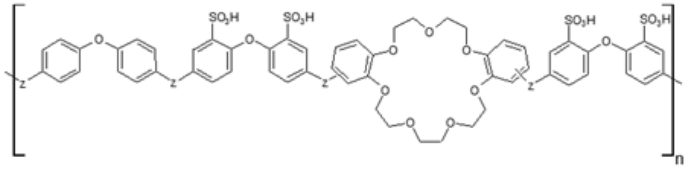
Аверина Е.А., Косова О.В., Мельникова Е.Ю., Возняк А.И., Иванов В.С., Егоров А.С.

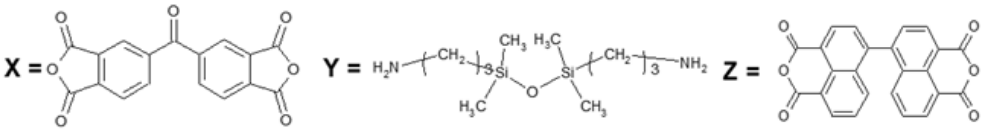
ФГУП «ИРЕА», г. Москва, Богородский вал, д.3
E-mail: elenaaverina7@gmail.com

Разработка технологии получения материалов, обладающих повышенной протонной проводимостью, термостойкостью и стойкостью к агрессивным средам является актуальной задачей в настоящее время. Для создания мембран топливных элементов нами были выбраны и получены полиимиды различной структуры, которые представлены в таблице 1.

Полученные полиимидные материалы показали высокую термостойкость, удовлетворяющую требованиям, предъявляемым для материалов топливных элементов (табл. 1).

Таблица 1. Значения Td5 и Td10 на аргоне и воздухе по данным ТГА для полиимидов

Структурная формула образца	Td5 / Td10	
	Аргон	Воздух
	222/294	218/296
	258/330	268/335
	250/308	254/321



По результатам научной работы были получены экспериментальные образцы полиимидных материалов для создания мембран топливных элементов. Строение полиимидов подтверждено методом ИК-спектроскопии, а также изучена термостойкость полученных образцов с помощью метода ТГА.

Благодарность

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.625.21.0036 от 27 октября 2015 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62515X0036).

МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО СЛОЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

Чекусова В.П.[1,2], Труль А.А.[1,2], Киселёв А.Н.[2,3], Григорова О.К[4], Колтышев Д.Р.[3], Сырбу С.А[3], Агина Е.В.[1,2], Пономаренко С.А.[1,4], Белецкая И.П.[4]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Россия, Москва, Профсоюзная, 70*

[2] *ООО «Технологии печатной электроники», Москва, Россия*

[3] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[4] *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: agina@printeltech.com

Металлопорфирины и их производные являются перспективными функциональными материалами для различных устройств органической электроники: органических полевых транзисторов (ОПТ), органических светоизлучающих диодов и органических фотоэлементов [1].

В работе модифицированные ранее с помощью катализируемой палладием С-Н-активации порфирины были использованы в качестве основы для полупроводникового слоя ОПТ. Из полученных металлопорфиринов методами Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) и вращающейся подложки изготовлены монослойные и блочные плёнки; морфология сформированных пленок изучена методами поляризационно-оптической и атомно-силовой микроскопии. Обнаружено, что толщина блочных пленок составляет как минимум 15 нм, тогда как толщина монослойной пленки равна приблизительно 2 нм, что хорошо коррелирует с линейными размерами молекулы, вертикально расположенной относительно подложки, как это можно ожидать для ЛШ монослоя.

На основе вышеупомянутых пленок изготовлены ОПТ на кремниевой подложке с нижним затвором и нижними золотыми электродами. Показано, что полупроводниковые свойства проявляют только блочные плёнки металлопорфиринов. Полученные вольт-амперные характеристики транзисторов имеют вид типичный для полупроводников р-типа с подвижностью носителей заряда в насыщенном режиме 1Е-6 $см^2$/Вс и пороговым напряжением -5В. Исследовано влияние пост-обработки полупроводникового слоя (отжига в парах растворителя) на его морфологию и электрические свойства. Установлено, что для обоих типов плёнок при отжиге происходит рекристаллизация с формированием поликристаллической неупорядоченной структуры. Электрические свойства для блочной плёнки сохраняются, однако подвижность носителей заряда ухудшается, а пороговое напряжение смещается в отрицательную область. Наблюдаемые зависимости объясняются потерями на границах неупорядоченных монокристаллитов в составе поликристаллической пленки, а также большими расстояниями между отдельными кристаллитами, препятствующими протеканию тока в пленке.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-29-05321_офи, 16-33-00175 мол_а и 17-03-00222_а.

Ссылки

[1] O. I. Koifman and T. A. Ageeva, Polymer Science, Ser. C, 2014, 56, 84-103.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Анохин Д.В.[1,2], Герасимов К.Л.[2], Радченко Е.С. [2], Иванов Д.А.[2,3,4]

[1] *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г.Черноголовка, пр. академика Семенова, д.1*

[2] *Московский государственный университет, ФФФХИ, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51*

[3] *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, France.*

[4] *Московский физико-технический институт ГУ, 141701, г. Долгопрудный, Институтский пер. д.9*

E-mail: deniano@yahoo.com

Повышение подвижности носителей заряда в полупроводниковых полимерах является ключевым фактором для улучшения свойств большинства органических оптоэлектронных устройств [1]. Несмотря на значительный прогресс в разработке полимеров, обладающих относительно высокой подвижностью носителей заряда, сложная связь между молекулярной структурой полимера и его транспортными свойствами остается предметом интенсивных исследований. В настоящей работе, используя комбинацию синхротронной рентгеновской дифракции в комбинации с методами физико-химического анализа (атомно-силовая и оптическая микроскопия, ДСК), показана критическая роль молекулярной архитектуры в формировании частично-кристаллической структуры. Кроме того, частично упорядоченные боковые цепи можно рассматривать как эффективный инструмент для тонкой настройки надмолекулярной структуры. Так, меняя длину и топологию алкильных групп, могут быть получены различные слоистые и колончатые мезофазы, включая спиральные [2-4]. Кроме того, взаимодействие активного слоя с подложкой может стимулировать формирование специфических структур, отличающихся от объемных. Этот подход проиллюстрирован на нескольких классах полупроводниковых полимеров с различной молекулярной структурой.

Полученные результаты могут помочь в разработке новых типов активных слоев со специфическими транспортными свойствами.

Благодарность

Авторы благодарят Минобрнауки (госконтракт №14.587.21.0034 RFMEFI58716X0034) за финансовую поддержку.

Ссылки

[1] *Organic Electronics: Materials, Processing and Applications*, Ed.:F. So, CRC Press, **2009.**

[2] L. Biniek, S. Fall, C. L. Chochos, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 9779

[3] C.-L. Wang, W.-B. Zhang, C.-H. Hsu, H.-J. Sun, R. M. Van Horn, Y. Tu, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, S. Z. D. Cheng, *Soft Matter*, **2011**, *7*, 6135

[4] S. Fall, L. Biniek, Y. Odarchenko, D. V. Anokhin, G. de Tournadre, P. Leveque, N. Leclerc, D. A. Ivanov, O. Simonetti, L. Giraudet, T. Heiser, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 286

ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЯЧЕЙКИ С ДЫРОЧНО-ПРОВОДЯЩИМ ПОЛИТИОФЕНОМ

Н.Р.Ашуров, Н.Ш.Ашуров, М.И.Ахмедов, Э.М.Дусназаров, С.Е.Максимов, С.Ш.Рашидова

НИЦ Химии и Физики Полимеров при Национальном Университете Узбекистана, Узбекистан, Ташкент, 100128, ул. А.Кадыри 7б; nigmat.ashurov@gmail.com

В настоящее время проводящие полимеры находят всё более широкое применение в решении актуальных задач альтернативной энергетики. Весьма перспективным является их использование в качестве материалов с дырочным типом проводимости (ДПМ) при создании солнечных ячеек третьего поколения на основе перовскитов [1] со структурой ABX_3, где A – органическая часть, B – металлы (Pb, Sn, Cd и др.), X – галогены (йод, хлор, бром). К числу наиболее оптимальных следует отнести такие ДПМ полимеры, как PEDOT:PSS, политиофен, политриариламин и др. В связи с этим, актуальной проблемой при создании ячеек является выбор наиболее подходящих ДПМ полимеров и определение оптимальных условий формирования рабочих слоёв.

Нами проведены комплексные исследования структурных характеристик полученных в различных условиях пленок политиофена с использованием методов рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии, ультрафиолетовый спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Освоены также методы получения наноразмерных пленок рабочего абсорбера – йодистого перовскита на стеклянной подложке, покрытой оксидом олова (FTO), при варьировании типа растворителя, толщины пленок, температуры и времени отжига на центрифуге. По данным структурных исследований выявлены оптимальные условия формирования контактирующей с ДПМ полимером качественной перовскитной пленки, которые соответствуют соотношению йодистого метиламмония к йодистому свинцу (3:1), растворитель диметиоформамид, скорости спиннингования 2000 обр/мин и температуре отжига 100^{o}C в течение 15 минут.

На полученных далее по стандартной методике [2] солнечных ячейках снимались вольт-амперные характеристики в темноте и при имитации солнечного излучения. В целом, полученные результаты позволяют сделать два основных вывода. Во-первых, представляется перспективным использование в солнечных ячейках на основе перовскитов политиофена в качестве дырочно-проводящего полимера взамен традиционного [3,4] spiro-OMeTADa, поскольку значения рабочих характеристик обоих материалов близки по своим численным значениям, но себестоимость политиофена значительно ниже. Во-вторых, для исследований в *n-i-p*-структурах процессов нежелательной рекомбинации генерированных в перовските носителей вследствие контактов *p*-проводящего полимера с прозрачным электродом необходимо совершенствование существующих методик с учётом возможных дополнительных барьерных эффектов.

СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПЕНТАФТОРСТИРОЛА

Никифоров Р.Ю., Бермешев М.В., Белов Н.А., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: nru@ips.ac.ru

Введение атомов фтора в структуру мономерного звена полимера может придать ему различные полезные свойства [1]. Так, ранее на примере фторсодержащих полиэфиров ариленов было показано, что замена атомов водорода на фтор в конденсированном фрагменте мономера приводит к уменьшению его диэлектрической постоянной и к возрастанию коэффициентов проницаемости и диффузии газов [2]. В данной работе был исследован полипентафторстирол (ППФС) (Mw = 1-3·10^5, Mw/Mn = 1.3-1.5), который был получен радикальной полимеризацией пентафторстирола с 70-80% выходами (схема 1). В качестве инициатора использовали перекись бензоила в количестве 0.1-0.5 масс.%, полимеризацию проводили в массе. Согласно данным РФА полученный полимер являлся аморфным продуктом с температурой стеклования около 110ºС.

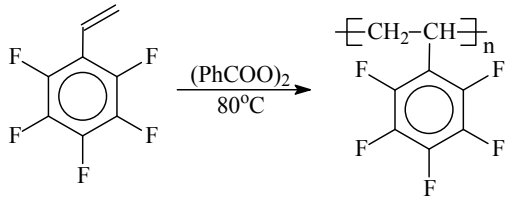


Схема 1.

Коэффициенты проницаемости и диффузии He, H_2, O_2, N_2, CO_2 и CH_4 измеряли на барометрической установке «Баротрон» методом Дейнеса-Баррера при трансмембранном перепаде давления в ~1 атм и температуре 22±2°C.

Сравнение полученных газотранспортных параметров с литературными данными для полистирола (ПС) [3] и поли(*n*-фторстирола) (ПФС) [4] показывает, что введение фтора в бензольное кольцо мономера приводит к возрастанию как коэффициентов проницаемости всех газов: He, O_2, CO_2, CH_4 – в 4-6.5 раз, N_2 – в 10.7 раза, - так и, в целом, – к увеличению коэффициентов диффузии. Наблюдаемое возрастание коэффициентов проницаемости газов в ряду ПС-ПФС-ППФС сопровождается снижением идеальных факторов разделения для пар газов O_2/N_2 с 5.5 до 2.5, для CO_2/CH_4 с 16 до 10, для He/CH_4 с 28 до 17.

Ссылки

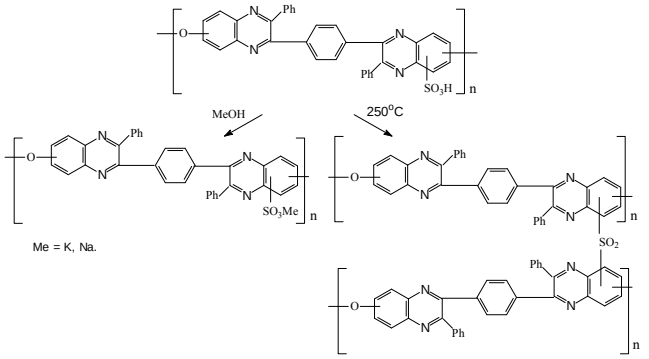
[1] F. Meyer, Prog. Polym. Sci., **2015**, 47, 70-91.
[2] I.M. Tkachenko et al., Materials Chemistry and Physics, **2016**, 183, 279-287.
[3] A.C. Puleo et al., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., **1989**, 27, 2385-2406.
[4] Y. Kawakami et al., Polymer J., **1985**, 17, 1159-1172.

ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

Булычева Е.Г.[1], Беломоина Н.М.[1], Васильев В.Г.[1],
Steve Lien-chung Hsu[2], Po-Yang Cheng[2]

[1]*Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28,*
[2]*National Cheng-Kung University, 1 Ta-Hsueh Road, Tainan, Taiwan*
bulychev@ineos.ac.ru

Значительное внимание исследователей уделяется разработке высокотемпературных (>100°C) протонопроводящих мембран, базирующихся на ароматических полимерах. Полифенилхиноксалины (ПФХ) являются для этой цели перспективными материалами в силу их высоких термических и механических характеристик. В качестве одного из подходов к стабилизации прочностных свойств ПФХ мембран после их допирования о-фосфорной кислотой исследованы два способа создания трехмерных ПФХ структур: реакция термического десульфирования, приводящая к образованию сеток за счет химических связей, а также создание солевых форм иономеров.



Электростатическое взаимодействие образовавшихся ионных пар ведет к возникновению мультиплетов, являющихся физическими узлами пространственной сетки. Установлено, что такие системы являются стабильными в о-фосфорной кислоте и могут представлять интерес в качестве протонопроводящих мембран для топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Грант № 16-53-52032 МНТ_а.

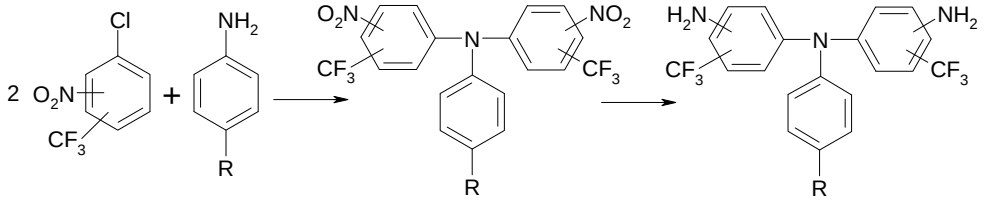
СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ ДИАМИНОВ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИИМИДОВ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Р. С. Бегунов[1], Е. Г. Булычева[2], Н. М. Беломоина[2], А. И. Хлопотинин[1]

[1]Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
150003, г. Ярославль, ул. Советская, д.14,
[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, 28,
E-mail: bulychev@ineos.ac.ru

Полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью (**ДП**) находят широкое применение в качестве межслойных диэлектриков в микроэлектронике. Помимо низкой **ДП** такие полимеры должны также обладать хорошими термомеханическими характеристиками, что характерно для ароматических конденсационных полимеров (**АКП**). Снижению значения ε способствуют гидрофобность и увеличение свободного объема полимера при одновременном уменьшении его поляризуемости. Как показал анализ литературных данных, этому содействует введение объемных неполярных заместителей и атомов фтора в макромолекулы **АКП**.

Среди фторсодержащих **АКП** с пониженной **ДП** основное внимание исследователей привлекли ароматические полиимиды (**ПИ**). Синтез таких **ПИ** осуществляют взаимодействием различных диангидридов с фторсодержащими диаминами. Возможность широкого варьирования структуры последних открывает возможность получения широкого круга новых **ПИ** с низкой **ДП**. Поэтому был получен ряд новых ароматических фторсодержащих диаминов - производных трифениламина:



где R=H, CH_3, F, Cl, CF_3

В качестве исходных субстратов использовали анилин или его производные и нитро-(трифторметил)хлорбензолы. Сложность данного синтеза заключается в том, что в ходе реакции эквимолярных количеств реагентов образуется дифениламин, который является слабым нуклеофилом и поэтому его дальнейшее превращение в трифениламин происходит в жестких условиях. Потому для уменьшения времени и температуры процесса S_NAr реакционную массу облучали ультразвуком, а в качестве депротонирующего агента использовали трибутиламин, что позволило проводить синтез в гомогенных условиях. Восстановление полученных динитросоединений проводили с помощью электрического тока. Для ускорения процесса восстановления вносили 5% в пересчете на динитросубстрат катализатор-переносчик - $TiCl_3$.

На основе разработанных фторсодержащих диаминов были синтезированы новые **ПИ**. Изучены некоторые свойства полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранты № 16–03–00119_а.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МУЛЬТИХРОМОФОРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Вахонина Т.А., Сарваров Т. , Кадырова А.А., Иванова Н.В.,
Смирнов М.А., Балакина М.Ю.

Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, ул.ак Арбузова,8
E-mail: tanyavakhonina@yandex.ru

С целью создания новых полимерных материалов с электрооптическими (ЭО) свойствами синтезированы сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты (МАК) с мультихромофорными фрагментами в боковой цепи. Использование метакриловых сополимеров в качестве полимерной матрицы позволяет получить материалы, характеризующиеся наряду с высокой ЭО активностью быстрым временем отклика, низкими оптическими потерями, широкой полосой пропускания, термостойкостью и фотохимической стабильностью. Синтез метакриловых сополимеров ММА-со-МАК с различным содержанием сомономеров (содержание МАК менялось от 5 мол.% до 40 мол.%) позволил получить полимеры с разной концентрацией карбоксильных групп. В боковую цепь полимера введены хромофор-несущие фрагменты дендритного типа (ДФ1 и ДФ2 на Рис. 1), архитектура которых позволяет пространственно разделить хромофоры, являющиеся источниками ЭО активности на молекулярном уровне, и минимизировать нежелательные диполь-дипольные взаимодействия между ними, приводящие к понижению ЭО активности полимерного материала.

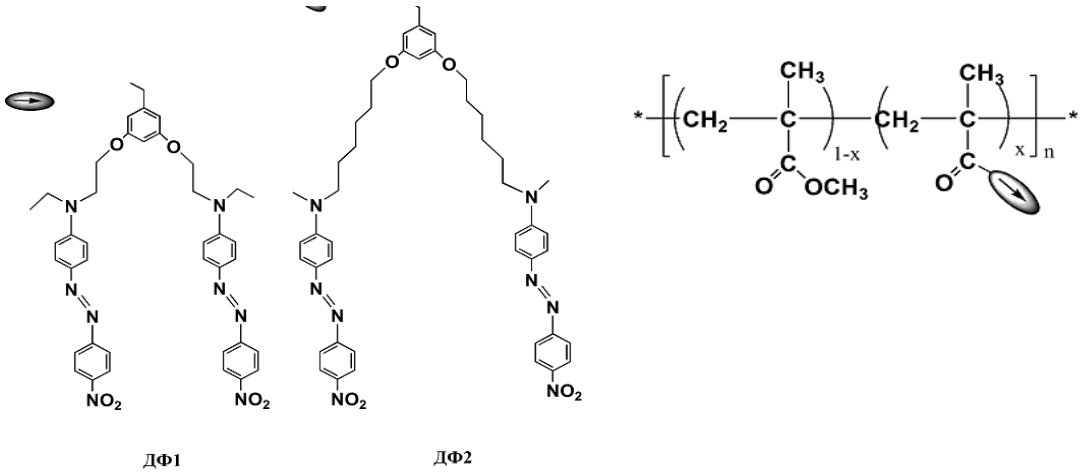


Рис.1. Структурная формула сополимеров ММА-МАК с мульти-хромофорными фрагментами

Исследовано влияние концентрации хромофор-содержащих фрагментов на физические (тепло- и термостойкость) и ЭО свойства материала.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8.

АКТИВНЫЕ СЛОИ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ: ИССЛЕДОВАНИЯ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ ВЗАИМОСВЯЗИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОВОДИМОСТИ

Герасимов К.Л.[1,2], Радченко Е.С [1,2], Анохин Д.В.[1,2,3], Иванов Д.А.[1,2,4]

[1]*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им.М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия*

[2]*Московский физико-технический институт (Государственный университет), Институтский пер.9, 141700, Долгопрудный, Россия*

[3]*Институт проблем химической физики, Российская академия наук, просп. Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432*

[4] *Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse - IS2M, CNRS UMR7361, 15 Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France*

E-mail: gerasimov.k.l@gmail.ru

В основе работы органических солнечных батарей лежит взаимодействие двух основных элементов активного слоя, т.е. донора и акцептора электронов. Для повышения эффективности таких батарей необходимо обеспечить независимое распределение фаз донора и акцептора в объеме активного слоя и добиться создания упорядоченной структуры внутри каждой из фаз.

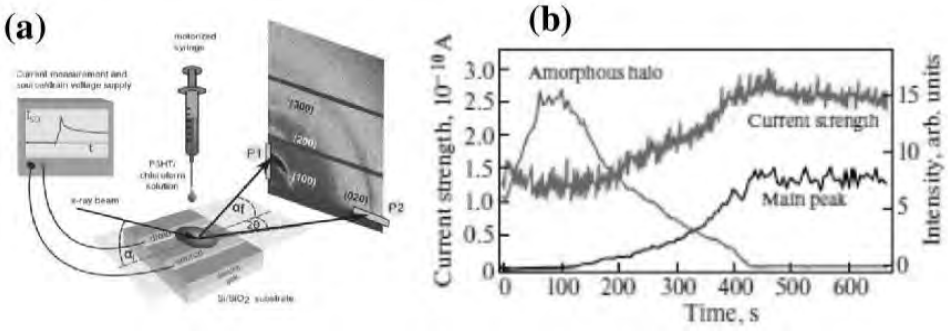


Рисунок 1. Установка для in situ измерений структуры и проводимости активных слоев полимерных солнечных батарей (a) и пример зависимости силы тока (красная кривая), кристаллического (черная кривая) и аморфного (синяя кривая) пиков от времени.

В настоящей работе, с помощью специально сконструированной измерительной ячейки, исследуется процесс формирования активного слоя полимерных солнечных батарей в процессе его формирования (Рис.1a) [1,2]. Измерения проводили методом дифракции рентгеновских лучей под скользящим углом в комбинации с измерением проводимости с использованием синхротронного источника. В работе рассматриваются как классическая система на основе смесей полимеров и производных фуллерена, так и перспективная система, в которой оба компонента, донор и акцептор, являются полимерами. Показана взаимосвязь структуры и проводимости пленки, а также влияние соотношения компонентов и растворителя на структуру активных слоев (Рис. 1b).

Полученные результаты показывают важность использования методов исследования структуры и электрических свойств в реальном времени для понимания процессов формирования активных слоев полимерных солнечных батарей.

Благодарность

Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации (контракт № 14.587.21.0034 (RFMEF158716X0034)) за финансовую поддержку.

Ссылки

[1] К. Квамен и др., *Российские Нанотехнологии*, **2015**, *10*, 600.

[2] Д.В.Анохин и др., *Российские Нанотехнологии*, **2016**, *11-12*, 84.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОТРОПНЫХ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ

Господарёв Д.А.[1], Круль Л.П.[2]

[1]Белорусский научно-исследовательский и проектный институт нефти, РУП «ПО «Белоруснефть», г. Гомель, Беларусь, 246003, ул. Книжная, 15Б
[2]Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь, 220030, пр. Независимости, 4
E-mail: d.gospodarev@beloil.by

Широкое применение метилцеллюлозы (МЦ) в различных отраслях промышленности обусловлено способностью водных растворов полимера претерпевать термообратимый фазовый переход раствор – гель при температуре, отвечающей нижней критической температуре растворения (НКТР). Важной сферой применения МЦ являются технологии увеличения добычи нефти посредством выравнивания фронта вытеснения при заводнении структурно-неоднородных нефтяных пластов.

Процессы гелеобразования и термотропные свойства водных растворов МЦ изучали методом осцилляционной реометрии по температурным зависимостям модуля упругости (G') и модуля потерь (G''). Установлено, что нагревание растворов МЦ до критической температуры растворения сопровождается образованием прочного коллоидного гидрогеля. Прочность формирующихся гидрогелей возрастает с увеличением концентрации МЦ в растворе. Гидрогели обладают высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции. При длительном воздействии высоких температур (порядка 120 °С) термообратимые свойства водных растворов МЦ сохраняются неизменными.

Показано, что температуру и скорость фазового перехода раствор – гель можно регулировать добавками различных органических и неорганических веществ. Так, в присутствии низкомолекулярных электролитов температура гелеобразования раствора МЦ снижается. Установлено, что по характеру влияния на температуру фазового перехода неорганические ионы располагаются в последовательности, соответствующей лиотропным рядам Гофмейстера.

На основании экспериментальных данных предложен способ повышения нефтеотдачи структурно-неоднородных нефтяных залежей посредством закачки гелеобразующих растворов МЦ в продуктивный пласт, насыщенный высокоминерализованной пластовой водой. Способ направлен на избирательную изоляцию обводнившихся высокопроницаемых зон пласта генерируемым гидрогелем и увеличение вытеснения нефти из нефтенасыщенных, ранее неохваченных заводнением участков за счет реологических и поверхностно-активных свойств закачанного раствора МЦ.

Термотропные композиции на основе МЦ были успешно испытаны на нефтяных месторождениях Беларуси. Последние характеризуются структурной неоднородностью продуктивных пластов, повышенной температурой (50-100 °С) и высокой минерализацией пластовых вод (до 400 г/л). Результаты опытно-промысловых работ по повышению нефтеотдачи пластов с использованием гелеобразующих растворов МЦ подтвердили их высокую эффективность.

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Градова М.А.[1,2], Градов О.В.[2], Лобанов А.В.[1], Кочервинский В.В.[3]

[1] *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, ул. Косыгина, д.4*
[2] *Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д. 38, кор. 2*
[3] *Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва, Воронцово поле, д. 10*
E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Сополимеры винилиденфторида являются гибкоцепными частично кристаллическими полимерами, обладающими сегнетоэлектрическими свойствами, высокими пьезо- и пироэлектрическими константами и электрострикцией, в связи с чем они являются перспективными материалами для создания различных сенсоров и преобразователей энергии [1,2]. Введение в структуру полимерной матрицы молекул красителей позволяет существенно повысить функциональность потенциальных гибридных композиционных материалов на их основе за счет дополнения электрического отклика полимера фоточувствительностью и / или каталитической активностью хромофора. Важную роль при этом играет агрегационное состояние молекул красителя и его локализация в полимерной матрице (в пределах аморфной фазы или на поверхности кристаллов), а также возможное влияние молекул красителя на электрофизические свойства сополимеров.

В данной работе представлены результаты исследования агрегационного поведения металлокомплексов тетрафенилпорфирина (МеТФП), иммобилизованных в тонких пленках сополимера дифторэтилена с гексафторпропиленом состава 93/7, а также приводятся данные о влиянии присутствия отдельных молекул или надмолекулярных ансамблей красителя на морфологию и пьезоэлектрические свойства полимерной матрицы.

Пленки с иммобилизованными МеТФП формировались из общего растворителя путем медленного удаления последнего. Содержание красителя в пленках варьировалось в пределах 10^{-3} - 10^{-2} масс. %, толщина пленок составляла в среднем 30 мкм. В результате исследования было установлено, что большинство МеТФП в полимерной матрице находятся в форме ассоциатов, локализованных в пределах аморфной фазы. Однако, для $SnCl_2$ТФП, содержащего два аксиальных лиганда, препятствующих ассоциации молекул красителя, мономолекулярная форма хромофора, обладающая интенсивной флуоресценцией в области 600 нм, сохраняется в процессе иммобилизации в полимерной пленке. Это дает возможность использовать данное соединение в качестве фотосенсибилизатора при создании сенсоров на базе фоточувствительных полимерных композиционных материалов с сегнетоэлектрическими свойствами.

Литература

[1] Кочервинский В.В. *Успехи химии,* **1994**, *63*, 383.
[2] Кочервинский В.В. *Успехи химии,* **1999**, *68*, 904.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КЛИНОПОДОБНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Графская Ксения Николаевна[1,2], Анохин Денис Валентинович[1,2], Чжу Сяоминь[3] и Иванов Дмитрий Анатольевич[1,2,4]

[1]Московский Государственный Университет им. Ломоносова,Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, г. Москва, 119991, Ленинские горы 1-51, Россия.
[2]Московский Физико-Технический Институт (Государственный Университет), Лаборатория функциональных органических и гибридных материалов, г. Долгопрудный, 141700, Институтский пер. 9, Россия.
[3]DWI – Leibniz-Institute for Inetractive Materials e.V. and Institute for Technical and Macromolecular Chemistry of RWTH Aachen University, D-52056, г. Аахен, Forkenbeckstr. 50, Германия
[4]Institut de Science de Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS), г. Мулюз, F-68057,15 rue Jean Starcky, Франция.
E-mail:grafskayaxeniya@gmail.com

Данная работа посвящена разработке нового подхода создания материалов с цеолитоподобной структурой на основе самоорганизации клиновидных амфифильных мезогенов (рис. 1a и 1b). В результате комбинированного воздействия температуры и насыщенных паров метанола на тонкие пленки нам удалось добиться формирования термодинамически метастабильной гироидной кубической фазы [1]. Такая структура представляет собой сеть непрерывных непересекающихся каналов (рис. 1b). Кроме того, полученная структура остается стабильной в диапазоне температур от 25 ºC до 100 ºC. Стабильность кубической фазы в сухом состоянии позволяет осуществить замену молекул метанола на молекулы воды в трехмерных каналах структуры. Важно отметить, что сформированная фаза способна набухать в насыщенных парах воды. При понижении температуры в образце наблюдается фазовый переход от кубической фазы к термодинамически стабильной ламеллярной фазе, вызванный набуханием структуры образца. Предложенный механизм не ковалентной стабилизации метастабильной непрерывной фазы поможет в будущем создать новые функциональные материалы с заданными свойствами при помощи самоорганизации амфифильных мезогенов.

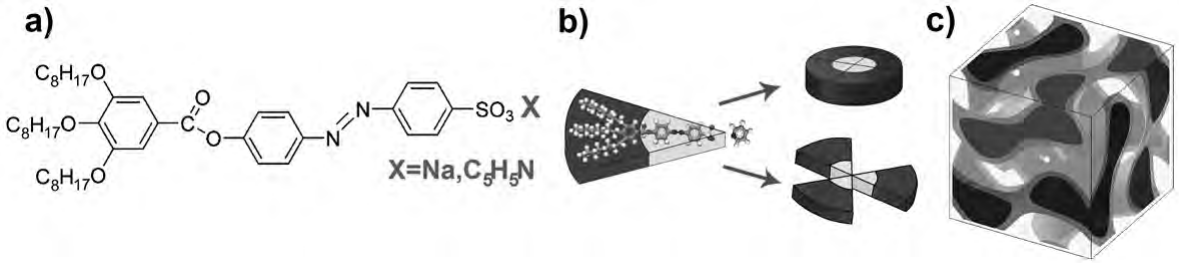


Рисунок 1. Химическая структура мезогена (a). Самоорганизация амфифильных соединений (b). Схематическое строение гироидной кубической фазы (c).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10369).

Ссылки
[1] K. Grafskaia, B. Zimka, X. Zhu, D. Anokhin, D. Ivanov, *AIP Conf.Proc.,* **2016**, 1748, 040009.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАНИЛИНА С ПОЛИМЕРНЫМИ СУЛЬФОКИСЛОТАМИ И ДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР

Грибкова О.Л., Якобсон О.Д., Некрасов А.А., Тамеев А.Р., Кривенко Т.В, Ванников А.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
E-mail: oxgribkova@gmail.com

Получены нанокомпозиты на основе водорастворимых комплексов полианилина (ПАНИ) с полисульфокислотами различного строения и 2D наноструктур (графен, оксид графена, графеноподобный дисульфид молибдена.

ПАНИ является перспективным для использования в качестве зарядо-транспортного слоя в фотовольтаических устройствах благодаря химической стабильности, устойчивости в условиях окружающей среды, простоте синтеза, доступности и низкой стоимости исходных реагентов. Применение водорастворимых полимерных сульфокислот с хорошими пленкообразующими свойствами дает возможность модифицировать структуру ПАНИ с целью изменения его оптических и электрических свойств, улучшения структурной однородности и механических свойств тонких слоев. Основными носителями заряда в ПАНИ являются дырки. Введение в композит 2D наноструктур обеспечивает ему способность к транспорту электронов. а также образует в слое На границе раздела фаз полимера и наноструктуры происходит рекомбинация электронов и дырок. Благодаря этим свойствам нанокомпозита из него был сформирован соединительный слой для тандемных фотовольтаических устройств. Полученные нанокомпозиты исследованы методами спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях, атомно-силовой микроскопии, изучены их электрофизические характеристики. Показано влияние степени окисления графена, а также состава комплексов ПАНИ на электрические, оптические свойства получаемых нанокомпозитов, морфологию поверхности.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Научный проект № 16-29-06423 офи_м). Якобсон О.Д. благодарит Совет по грантам Президента РФ за финансовую поддержку (стипендия СП-2994.2015.1).

МЕМБРАНООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИАМИДОИМИДЫ: ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Губанова Г.Н., Вылегжанина М.Э., Кононова С.В., Лаврентьев В.К., Суханова Т.Е.

E-mail: gubanovagn@yandex.ru
Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д.61

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции и первапорации изучены морфология поверхности, структурная организация и транспортные свойства полиамидоимидных (ПАИ) пленок поли(дифенилоксидамидо-N-фенилфталимид)а, полученного методом низкотемпературной поликонденсации, и композитов на их основе с гидросиликатными нанотрубками (НТ) хризотилового типа. Установлена зависимость морфологии свободной поверхности пленок ПАИ от их толщины: минимальное значение параметров шероховатости достигается при толщине пленки 15 мкм, при этом регистрируется также минимальное значение размеров макромолекулярных «узлов», равное 50 нм. Установлено, что при введении до 7 мас. % НТ в пленки ПАИ толщиной 35 мкм мезоморфная структура полимера сохраняется. Обнаружена антибатная зависимость транспортных характеристик нанокомпозитов от параметров шероховатости поверхности. Показано, что наибольшее значение идеального фактора разделения смеси метанол-циклогексан соответствует композиту, содержащему 1 мас. % НТ, и обладающему наименьшими значениями параметров шероховатости поверхности.

Проведено сравнение морфологии пленок нанокомпозитов, полученных методом АСМ в зависимости от химического состава диаминного фрагмента ПАИ.

Благодарность: авторы выражают благодарность К.А.Ромашковой за синтез ПАИ.

ГИБКИЕ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Егоров А.С., Иванов В.С., Возняк А.И., Чайка В.А

ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА»),
107076, г. Москва, Богородский вал, д.3
E-mail: egorov@irea.org.ru

Полимеры являются хорошей альтернативой стеклянным подложкам, которые активно используются для плоских дисплеев, таких как LCD и PDP. Они являются одними из наименее дорогих материалов и пригодны для массового производства с помощью рулонной технологии.

Среди всех полимеров, ароматические полиимиды (ПИ) обладают высокой термической стабильностью и хорошими механическими и химическими свойствами, Однако применение ПИ ограничивается тем, что большая часть таких структур нерастворимы, образуют хрупкие пленки, в большинстве случаев – ярко-окрашенные. В последнее время многие технические разработки были направлены на получение бесцветных ПИ путем включения фтор-, серосодержащих групп [1].

Нами были усовершенствованы старые и разработаны новые методики получения полиимидных материалов и различных мономеров для их синтеза (диангидридов и диаминов), таких как, диангидрид 4,4’-бинафтил-1,1’,8,8’-тетракарбоновой кислоты, диангидрид 3,3’,4,4’-бензофенонтетракарбоновой кислоты, 4-аминофенилсульфона, 2,2’-динитро-4,4’-диаминодифенилметана и др. Также были разработаны методики получения полифторированных диаминов (Рисунок 1.), чистотой более 99%, что позволит нам получать прозрачные пленки на основе фторированных полиимидов.

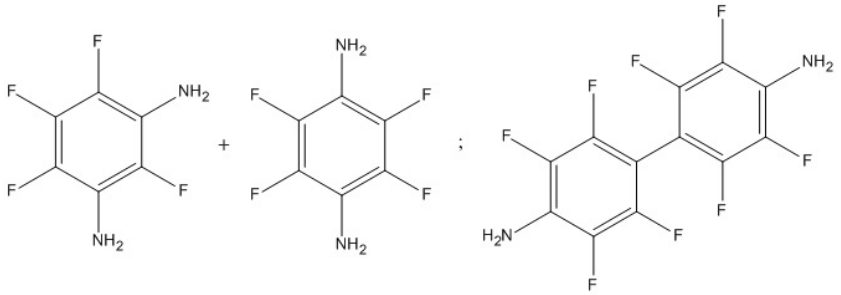


Рисунок 1. Структуры изомеров тетрафторфенилендиамина и октафторбензидина.

Благодарность
Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.625.21.0037 от 03 октября 2016 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62516X0037).

Ссылки

[1] Ni H. J., Liu J.G., Wang Z.H., S-Y. Yang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015,** *V. 25*. P. 16–27.

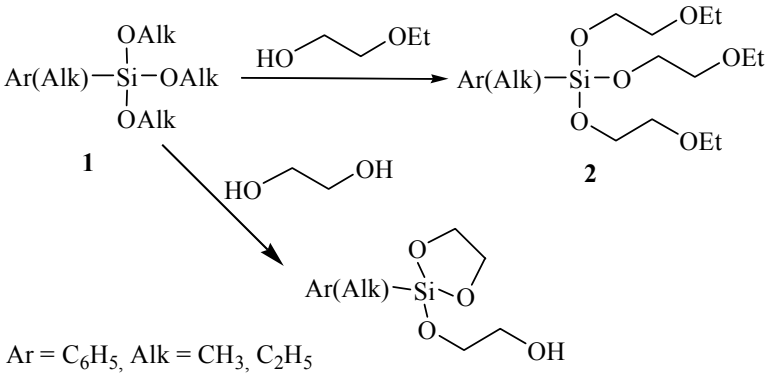
СТРУКТУРИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ КЛЕЕВ-ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Чигорина Т.М.[1], Егоров Д.И.[1],Чигорина Е.А.[2]

[1]ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова», Владикавказ, Ватутина, 46
[2]ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА»» (ФГУП «ИРЕА»), Москва, Богородский вал, д.3
E-mail: tchigorina@mail.ru

Разработаны новые составы герметиков, в виде клея и лаковой композиции, для электронно-оптических изделий. В их состав входят новые структурирующие добавки, которые ранее в органосилоксановых композициях (клеях-герметиках) для оптоэлектроники не применялись [1].

Основа композиций – полидиметилсилоксановый каучук (марка «СилОН»). В качестве сшивающих агентов использовали производные органосилоксанов - фенилтриэтокси(метокси)силан - $PhSi(OR)_3$. Соотношение компонентов вулканизируемой системы составляло 1:1, при этом получаются материалы с широко развитой пространственной сеткой. Сшивающие агенты - фенилтриэтокси(метокси)силаны - $PhSi(OR)_3$ (Мод-1, 2, 3, 4) получены реакцией переэтерификации [2], заключающей во взаимодействии арил(алкил) алкоксисиланов с этиленгликолем (или его моноэтиловым эфиром), согласно ниже приведенной схеме:



3

Наибольшие значения предела прочности (σ=4.0-4.3 МПа) и относительного удлинения (ε=232-350 %) получены для композиций, содержащих в своем составе в качестве модификатора – Мод 1 [$PhSi(OR)_3$, формула 1, $R=C_2H_5$], Мод 2 [$MeSi[O(CH_2)_2OR]_3$, формула 2, $R= CH_3$], Мод 4 [$PhSi(OR)_3$, формула 1, $R=CH_3$].

В сочетании с высокой степенью чистоты, низких внутренних напряжений, высоких электроизоляционных свойств, разработанные и исследованные композиции могут быть рекомендованы для герметизации приборов и устройств в электро- и радиотехнике, в электронике, изделиях медицинского назначения.

Ссылки

[1]. Чигорина Т.М., Арутюнянц А.А.,Чигорина Е.А., Абаев В.Т. *Энциклопедия инженера-химика*, **12**, 2009, С. 35-38.

[2]. Теренин В.И. и др. //Под ред. акад. Зефирова Н.С. *Практикум по органической химии*, БИНОМ, Москва, Лаборатория знаний, 2010.

РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ЭТИЛЕНА С ЭТАНОМ МЕМБРАНАМИ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИВИТЫМ СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

Жиляева Н.А.[1], Шевлякова Н.В.[2], Орехова Н.В.[1], Дьякова М.Г.[2], Ермилова М.М.[1], Тверской В.А.[2], Ярославцев А.Б.[1,3]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр.29,*
[2] *Московский технологический университет, Москва, пр. Вернадского, 78,*
[3] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский пр.31*
E-mail: zhilyaeva@ips.ac.ru

Методом пост-радиационной прививочной полимеризации стирола на пленке полиэтилена низкой плотности толщиной 20 мкм с последующим сульфированием привитого полистирола получены сульфокатионитовые мембраны (МСК). С привлечением ИК-спектроскопии описано распределение сульфированного полистирола в мембранах при различных степенях прививки.

Изменения состояния воды и подвижности гидратированных протонов, находящихся в порах МСК в зависимости от влагосодержания были изучены с применением ИК-спектроскопии, ДСК и измерения ионной проводимости мембран с различной степенью прививки. Показано, что материалы с высоким содержанием сульфированного полистирола характеризуются высокой ионной проводимостью. Резко выраженная зависимость степени гидратации мембран от влажности окружающей среды позволила на их примере проследить зависимость подвижности молекул воды и протонов от степени гидратации в широком интервале температур. При этом обнаружен переход гидратированных форм протона в подвижное состояние в области низких температур и эффект «плавления воды», находящейся в центре пор мембран с высокой степенью гидратации.

В ходе исследований проницаемости мембран с различной степенью прививки полистирола как для индивидуальных этилена и этана, так и для их смесей различного состава, показано, что величины коэффициентов проницаемости обоих газов снижаются с ростом степени прививки полистирола. При этом фактор разделения этилена и этана существенно возрастает с уменьшением концентрации этилена в смеси, что связано с обнаруженным в данной работе эффектом «облегченного» переноса этилена через мембраны, находящиеся в водородной форме, который обусловлен его переносом в виде комплексов с протоном. С этим механизмом переноса связаны и обнаруженные в работе зависимости коэффициентов проницаемости этана и этилена и фактора их разделения от влажности окружающей среды и парциального давления исходных смесей.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-58-16009_НЦНИЛ_а).

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПАН ВОЛОКОН С ДОБАВКАМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Затонских П.В., Скворцов И.Ю., Шабеко А.А., Беркович А.К., Постнов Е.М.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Ленинский проспект, дом 29
Pahanix89@yandex.ru

Добавление в полиакрилонитрил (ПАН) углеродсодержащих (УС) наполнителей может снизить интенсивность тепловыделения при термоокислительной стабилизации прекурсоров, что позволит проводить процесс термолиза в более мягких условиях. Это означает, что детальное исследование реологического поведения УС прядильных растворов ПАН, особенностей формования наполненных растворов, свойств волокон и пленок представляет интерес. Необходимо отметить, что речь идет также и о появлении таких функциональных свойств, как тепло- и электропроводность.

В качестве нанонаполнителей использовали УС частицы различной морфологии: детонационные наноалмазы (ДНА), углеродные нанотрубки (УНТ) и оксид графена (ОГ). Методом ультразвукового диспергирования были приготовлены дисперсии добавок в диметилсульфоксиде (ДМСО) и на их основе приготовлены 15%-ные растворы на основе полимера ПАН с варьируемыми концентрациями наполнителей.

Реологические свойства наполненных растворов исследовали на ротационном реометре MCR301 фирмы Anton Paar и на капиллярном вискозиметре Rosand RH10 фирмы Malvern. Использование двух приборов обусловлено различной геометрией потока и возможностью одновременной оценки на капиллярном приборе и сдвиговой, и продольной вязкости. Последнее осуществляется в поле сходящегося течения на капилляре с нулевой длиной, что может быть наиболее интересным для ориентации в потоке УНТ. Реологические данные послужили основой выбора содержания различных видов наполнителя в прядильном растворе. Эта величина была в районе 3-5% на ПАН.

Для полученных систем на лабораторном стенде мокрого формования были подобраны оптимальные режимы и сформованы волокна. Изучена морфология полученных волокон и определены их механические свойства. Термолиз волокон на этапе термоокисления подтвердил снижение интенсивности основного экзотермического пика, причем масштаб снижения возрастал с повышением концентрации наполнителя в волокнах.

Кроме того, для определения теплопроводности и электропроводности были приготовлены пленки равной толщины методом полива. Результаты исследования образцов пленок показали, что добавки УС наполнителей приводят к значительному увеличению значений теплопроводности. Так, добавление 6% анизотропных частиц ОГ и УНТ увеличивает теплопроводность ПАН пленки на ~70%, а добавление 15% УНТ - уже в 2,5 раза. В то же время, изотропные частицы – наноалмазы не оказывают подобного воздействия – 6% ДНА увеличивает теплопроводность пленки ПАН лишь на 20%. Добавление 6% частиц ОГ увеличивает электропроводность ПАН пленки на два порядка.

НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИФЛУОРЕНОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe/ZnS

Ильгач Д. М.[1], Дубовик А. Ю.[2], Смыслов Р. Ю.[1], Якиманский А. В.[1]

[1]Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
[2]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 14, лит. А
E-mail: ilgach@yahoo.com

В последние 25 лет в области наноматериалов большой интерес исследователей прикован к нанокристаллам, состоящим из полупроводников – квантовым точкам (КТ) [1]. Размеры частиц КТ настолько малы (от 2 нм до 20 нм), что их электронные свойства находятся посередине между полупроводниковыми материалами и отдельными молекулами. Интерес к КТ обусловлен тем, что они обладают стабильной люминесценцией с узкой полосой в спектре, а длину волны люминесценции можно менять, варьируя размеры частиц КТ. Частицы КТ покрыты органическими лигандами, которые способствуют их стабильности и влияют на их свойства [1].

В данной работе КТ (CdSe/ZnS, $\lambda_{люм}$=610 нм) были использованы в качестве люминофоров диспергированных в матрице полифлуоренов (ПФ) с целью создания новых светоизлучающих устройств. Для модификации электронных свойств системы был синтезирован новый лиганд для КТ: 2-(4-(6-диэтоксифосфорилгексилокси) фенил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол, который является аналогом описанных в литературе электрон-транспортных соединений [2]. Отработана методика обмена лигандов КТ (триоктилфосфиноксида) на синтезированное нами соединение. Методом поликонденсации по механизму Судзуки был синтезирован ряд ПФ, излучающих стабильный синий свет. Получены структуры, содержащие 100 мол.% 9,9-бис-(4-(2-этил гексилокси) фенил) флуорена; 17 мол.% 9,9-бис-(4-дифениламинофенил) флуорена и 33 мол.% 2,5-дифторбензола. Нанокомпозиты получены путем смешения растворов КТ и ПФ и отливки пленки на вращающуюся подложку. Методом фотолюминесценции показано, что в нанокомпозитах не наблюдается переноса энергии люминесценции с ПФ на КТ – пленка композита излучает сине-красный свет. В этой связи были синтезированы ПФ, излучающие сине-зеленый свет и получены нанокомпозиты с КТ, излучающие белый свет.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60143-мол-а-дк)

Ссылки

[1] Tomczak N., Jańczewski D., Han M., Vancso G. J., *Progr. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, 393.
[2] Shu C. F., Dodda R., Wu F.-Iy, Liu M. S., Jen A. K.-Y., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 6698.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА

Якобсон О.Д.[1], Кабанова В.А.[2], Грибкова О.Л.[1], Некрасов А.А.[1], Тверской В.А.[2], Тамеев А.Р.[1], Ванников А.В.[1]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
[2] Московский технологический университет
г. Москва, проспект Вернадского, д. 78
E-mail: KabanovaVar@gmail.com

Проводящий полимер поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) синтезирован электрохимической полимеризацией в гальваностатическом режиме (0.02 мА/см^2) соответствующего мономера (ЭДОТ) в присутствии гибко- и жесткоцепных полимерных сульфокислот и их натриевых солей.

Исследование процесса электрополимеризации ЭДОТ методами оптической и Раман-спектроскопии и изучение свойств полученных пленок ПЭДОТ методами спектроэлектрохимии в УФ-, видимой и ближней ИК-области спектра показали, что в присутствии гибкоцепного полиэлектролита как в кислотной, так и солевой форме и жесткоцепного полиэлектролита в солевой форме формируется ПЭДОТ с высокой степенью делокализации заряда и набором оптических, электрохимических и спектроэлектрохимических свойств, характерных для обычного ПЭДОТ. В то же время при использовании жесткоцепной поликислоты происходит формирование ПЭДОТ, образованного, по-видимому, короткими фрагментами с низкой степенью делокализации заряда. Методом ИК-спектроскопии установлено, что препятствием к росту протяженных цепей ПЭДОТ в присутствии жесткоцепной поликислоты и причиной низкой степени делокализации заряда являются специфические внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полиэлектролите, которые приводят к образованию групп, заряженных одноименно по отношению к растущим цепям ПЭДОТ.

Полученные пленки ПЭДОТ протестированы в качестве анодных буферных слоев фотовольтаических устройств. Обнаружено, что пленки ПЭДОТ, синтезированные в присутствии солевой формы жесткоцепного полиэлектролита, а также кислотной или солевой форм гибкоцепного полиэлектролита, демонстрируют лучшие характеристики, чем пленки ПЭДОТ-жесткоцепная поликислота. Это позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для применения в подобных устройствах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Научный проект № 15-13-00170). Якобсон О.Д. благодарит Совет по грантам Президента РФ за финансовую поддержку (стипендия СП-2994.2015.1).

РАЗМЕРЫ И СОСТАВ СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ИОНОМЕРОВ В РАСТВОРЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Караваев И.А.[1], Кудряшова З.А.[1], Мельников А.Б.[2]

[1]*Московский технологический университет*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет*
e-mail:mister.karavaev@inbox.ru

Методами вискозиметрии, поступательной диффузии, скоростной седиментации и рефрактометрии исследованы растворы полимер – ПАВ. Полимер: сульфированный полистирол (СПNa) (с 1.35 , 2.5 и 5.8 моль % SO_3Na групп, которые распределены статистически) Z=1000, M_w/M_n = 1.05. ПАВ: АОТ (аэрозоль ОТ). Растворитель: м-ксилол. Обнаружены в растворе при соотношении 30 молекул ПАВ на 1 группу SO_3Na комплексы полимер – ПАВ и не связанные мицеллы ПАВ. Оценен размер, молекулярная масса и состав комплексов методами молекулярной гидродинамики и рефрактометрии. Для комплексов СПNa 2.6 и 5.8 обнаружено ослабление сорбционных свойств полимера с разбавлением раствора, что связано с конкурирующим влиянием на свободную энергию системы между увеличением транспортной подвижности мицелл ПАВ при разбавлении и изменением межмолекулярного экранирования молекулами ПАВ ионогенных групп в иономере.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Карпов О.Н.[1,2], Дериков Я.И.[2], Шандрюк Г.А.[2], Тальрозе Р.В.[2]

[1]*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр.51*
[2] *Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29*
E-mail: o-karpov777@mail.ru

К настоящему времени существенный прогресс достигнут в химическом синтезе наночастиц (НЧ) методами коллоидной химии. Получаемые таким способом НЧ представляют собой кристаллическое ядро, окруженное слоем молекул стабилизатора. Молекулы стабилизатора связываются с поверхностью НЧ при их формировании и препятствуют неконтролируемому росту и коагуляции частиц. Широко распространёнными стабилизаторами для органодисперсных частиц золота и квантовых точек (КТ) селенида кадмия являются тиолы, что обусловлено высокой прочностью связи, образующейся при взаимодействии тиогруппы с поверхностью частиц и обеспечивающей их стабильность. При этом среди тиолов в качестве стабилизаторов наночастиц наиболее изучены алкильные и арильные производные, недостатком которых является неприятный запах и неустойчивость, обусловленная склонностью к окислению кислородом воздуха, что ограничивает их применение. В работе была изучена стабилизирующая способность полимеров различной молекулярной массы с концевыми функциональными группами двух видов. Для этого RAFT-полимеризацей с последующим восстановлением фрагмента RAFT-агента на конце полимерной цепи до тиольной группы был синтезирован ряд полимеров стирола. Полученными полимерами были стабилизированы плазмонные НЧ золота и КТ селенида кадмия. Было выявлено, что помимо стабилизации восстановленной формой с тио-группой, НЧ золота, в отличие от селенида кадмия, так же эффективно стабилизируются и невосстановленной формой полистирола, т.е. полимером с остатком RAFT- агента на конце цепи. Получены и исследованы смесевые композиции на основе полистиролов, стабилизирующих квантовые точки селенида кадмия и наночастицы золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00523)

ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОТОЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Клименко М.М.[1], Гвоздик Н.А.[2], Захарова Ю.А.[1], Карпушкин Е.А.[1], Сергеев В.Г.[1]

[1] Московский Государственный Университет, Москва, 119991, Ленинские горы 1–3
[2] Сколковский институт науки и технологий, Москва, 143026, ул. Нобеля 3
E-mail: eukarr@gmail.com

Проблема хранения электроэнергии – одна из важнейших в энергетике. В настоящее время активно разрабатывается такой тип аккумуляторов как проточная окислительно-восстановительная батарея. Особую роль в этом элементе играет мембрана, разделяющая катодное и анодное пространства электрохимической ячейки. Качество мембраны во многом определяет характеристики всего устройства. Основные требования, которым должна соответствовать эффективная мембрана, следующие: стабильность в условиях работы аккумулятора (т.е. в контакте с сильными окислителями и восстановителями), высокая протонная проводимость (для высокой эффективности батареи по напряжению), низкая проницаемость для электроактивных ионов (что обеспечивает низкий саморазряд элемента и высокую эффективность по току), а также низкая стоимость.

Работа проточной батареи может быть основана на различных окислительно-восстановительных реакциях; одним из самых перспективных направлений является батарея на основе ОВР ионов ванадия. В настоящее время мембраны проточных ванадиевых батарей изготавливают из полимера Nafion, основными недостатками которого являются высокая проницаемость для ионов ванадия и высокая стоимость.

Целью данной работы является получение микропористых мембран на основе полиакрилонитрила (ПАН), пригодных для использования в проточных аккумуляторных батареях. Полимерные мембраны были получены из раствора ПАН в диметилсульфоксиде (ДМСО) методом фазовой инверсии путём замены растворителя на осадитель – воду. При этом в слое полимерного раствора происходит микрофазовое разделение, приводящее к формированию мембраны с высокоразвитой пористой структурой.

Оказалось, что такая мембрана стабильна в кислой среде в присутствии ионов VO_2^+. Микропористые мембраны на основе полиакрилонитрила обладают более низкой протонной проводимостью, но и существенно более низкой проницаемостью для ионов ванадия (по сравнению с мембраной Nafion). Общая эффективность по энергии модельной проточной батареи для изученных мембран сопоставима с таковой для мембран Nafion. Изучена возможность дополнительной модификации мембраны для улучшения ее характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 16-33-60185 мол_а_дк).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ БИТИОФЕНСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

Клеймюк Е.А.[1], Борщев О.В.[1], Писарев С.А.,[2] Свидченко Е.А., Сурин Н.М.[1], Пономаренко С.А.[1,3]

[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, д.70, Москва 117393, Россия
[2] Институт физиологически активных соединений РАН, Северный проезд д.1, Черноголовка, Московская обл. 142432, Россия
[3] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1-3, Москва 119992, Россия
E-mail: ElenaK@ispm.ru

Поиск новых функциональных материалов для применения в органической электронике, фотонике, медицинской диагностике является ключевой задачей в этих стремительно развивающихся областях науки и техники. Поэтому особый интерес вызывают новые органические люминофоры и дендримеры на их основе, которые обладают уникальными оптическими свойствами. В данной работе синтезированы и исследованы новые люминесцентные битиофенсилановые дендримеры различной архитектуры. По своему строению и свойствам эти молекулы можно отнести к различным типам «кремнийорганических наноструктурированных люминофоров» (КНЛ) [1-3], которые состоят из органических люминофоров двух типов (донора и акцептора), ковалентно связанных через атомы кремния. Поэтому такие молекулы не только обладают высоким квантовым выходом люминесценции, но и способны проявлять высокую эффективность внутримолекулярного переноса энергии по механизму Фёрстера.

Полученные дендримеры состоят из донорных битиофеновых (2T) фрагментов и центрального акцепторного люминофора – олиготиофенфенилена (PTPTP) или дифенилантрацена (DPAnt). Соотношение донор : акцептор определяется различной архитектурой полученных молекул. Измеренная эффективность переноса энергии от донора к акцептору в таких дендримерах составляет 94-98%, при этом квантовый выход люминесценции лежит в пределах 80-90% при возбуждении в максимум поглощения донорных фрагментов. В работе будет представлен теоретический и экспериментальный анализ спектрально-люминесцентных свойств полученных дендритных молекул и сравнение с их разветвленными аналогами, что позволило выявить фундаментальную взаимосвязь между молекулярной структурой и свойствами синтезированных кремнийорганических дендримеров.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-01118_а).

Ссылки
1. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V. et. al., *Sci. Rep.,* **2014**, *10*, 6549
2. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V. et., al. *Proc. SPIE,* **2015***, 9545*, 954509
3. Starikova T.Y, Surin N.M., Borshchev O.V. et. al., *J. Mater. Chem. C*, **2016***, 4*, 4699

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ И АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОКРЫТИЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННАЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НАНО- И МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Неёлова О.В., Газзаева Р.А., Коблова Л.Б.

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, 362025, Владикавказ, ул. Ватутина, 44-46; lara_koblova@mail.ru

Наиболее перспективными материалами, длительно работающими в диапазоне температур 200-250^{o}C, хорошо защищающими изделия нано- и микроэлектроники от воздействия жестких климатических факторов, являются эластомеры на основе полиорганосилсесквиоксанов, обладающие высокими диэлектрическими свойствами в широком диапазоне частот – от низких до СВЧ.

Разработана электроизоляционная композиция «Лак марки ЭКЭ» на основе полифенилсилсесквиоксанполидиметилсилоксанового блок-сополимера «Лестосил СМ», массовая доля гидроксильных групп в котором составляет 0,4-0,5%. Для снижения содержания ионных примесей полимер предварительно очищали переосаждением из толуольного раствора. В качестве растворителя были исследованы толуол, метилэтилкетон и этилацетат, а также их смеси. Наиболее ровные и качественные покрытия были получены из 20-30%-ных растворов полимера в толуоле. Для увеличения твердости покрытия в композицию вводили 20% раствор эпоксикремнийорганической смолы СЭДМ-2 в толуоле в количестве 10-15 масс. ч. на 100 масс. ч. раствора блок-сополимера.

Основными критериями при выборе отверждающей системы были: качество получаемых покрытий; отверждаемость при температуре не более 100^{0}C в течение не более 4 ч.; высокая адгезия к конструкционным материалам; низкое водопоглощение. Этим требованиям отвечает отвердитель низкотемпературного отверждения для силоксановых полимеров - винил-трис-(ацетоксимо)силан (винилоксим или продукт 119-54) CH_2=CH–Si(O–N=C(CH_3)$_2$)$_3$. Этот продукт в отличие от оловоорганических катализаторов отверждения не оказывает коррозионного действия на алюминий и, особенно, на медь и обеспечивает жизнеспособность композиции до 3 ч.

Модификация композиции на основе блок-сополимера «Лестосил СМ» эпоксикремнийорганической смолой СЭДМ-2 в количестве 10–15 на 100 масс. ч. раствора «Лестосила» приводит к более чем 30 %-му повышению прочностных свойств и твёрдости покрытия при сохранении его эластичности.

Покрытие обладает высокими электроизоляционными, адгезионными и влагозащитными свойствами, устойчиво к воздействию жестких климатических факторов и может быть рекомендовано для защиты p-n-переходов полупроводниковых приборов, резисторов, транзисторов, ГИС СВЧ и других изделий электронной техники.

Работа выполнена в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК» 2015) в Кабардино-Балкарской республике.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ковригина Т.В., Мельников Е.А., Даулеткулова Н.Т., Чалов Т.К., Ергожин Е.Е.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Республика Казахстан, Алматы, 050010, ул. Валиханова, 106
E-mail:kovriginatat@mail.ru

Мембранная технология в настоящее время переживает настоящий подъем, являясь высокотехнологичным процессом подготовки воды. Возросший интерес к технологии вызван рядом причин и, в первую очередь, поиском новых методов обработки сточных вод, позволяющих получать высокую степень их очистки, отвечающую современным нормативным требованиям. Экономические характеристики электродиализных процессов в растворах, содержащих органические вещества, определяются не только стоимостью мембран и энергозатратами на проведение процесса, но и стабильностью ионообменных мембран.

Нами синтезированы ионообменные мембраны на основе тетраглициловых эфиров 4,4′–диаминодифенилметана (ТГЭДАДФМ) и 4,4′–оксидианилина (ТГЭОДА), аллилглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленимина (ПЭИ) с термопластичным полимерным связующим поливинилхлоридом (ПВХ) и определены оптимальные условия их получения. Установлено, что увеличение концентрации ПЭИ по отношению к ПВХ повышает величину статической обменной емкости (СОЕ) анионитовых мембран. Наилучший результат значения достигнут при соотношении ТГЭОДА : АГЭ : ПЭИ : ПВХ (1 : 1 : 3 : 2,14) и равен 1,87 мг-экв/г.

Проведенные испытания по определению химической и стойкости полученных мембран показали, что они характеризуются высокой стабильностью в растворах кислот и щелочей (потеря емкости составляет от 4 до 13 %), СОЕ в сильных окислителях снижается на 4–14 %.

Синтезированные мембраны имеют следующие электрохимические характеристики: удельное электросопротивление 230-106 Ом·см, число переноса, вычисленное на основании мембранных потенциалов, измеренных в 0,01/0,2 н растворе NaCl, составляет 0,93-0,97, удельная водопроницаемость от $1{,}2 \cdot 10^{-15}$ до $3{,}0 \cdot 10^{-14}$ $см^3 \cdot с/г$.

Размер пор в мембранах играет важную роль и определяет область их применения. Так, для процесса нанофильтрации и обратного осмоса размер пор должен составлять 0,2-1,5 нм, диализа и электродиализа – 2-5 нм, ультрафильтрации – 5-50 нм, микрофильтрации – 100-5000 нм. Нами методом ртутной порометрии изучен размер пор полученных мембран. Найдено, что мембраны содержат преимущественно поры радиусом 2,6 нм. Относительная удельная пористость составляет соответственно 6,8-1,0 $см^3/г$.

Таким образом, нами синтезированы ионообменные мембраны на основе тетраглицидиловых эфиров ароматических аминов. Найдено, что увеличение концентрации полиамина повышает величину обменной емкости анионитовых мембран. Установлено, что они обладают высокими электрохимическими показателями и отличаются достаточной химической стойкостью.

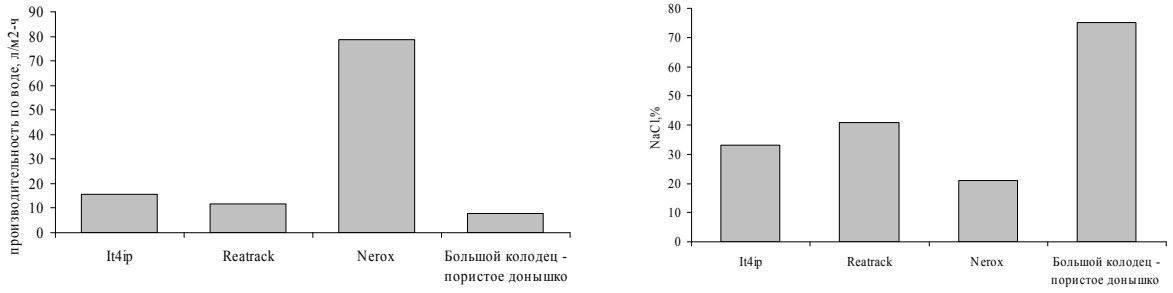
ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОСМОТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Козловский А.Л.[1,2], Здоровец М.В.[1,2]

[1] ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Республика Казахстан, Астана, ул. Сатпаева 2.
[2] Астанинский филиал Института ядерной физики, Республика Казахстан, г. Астана, пр. Абылай хана 2/1
E-mail:
artem88sddt@mail.ru

В последнее время все большую актуальность приобретает метод прямого осмоса, который может быть в перспективе успешно применен для эффективной очистки сточных вод, опреснения морской воды и многих других, причем производительность таких мембран должна быть сравнимой с коммерческими. Для достижения этих целей ученые со всего мира прилагают усилия для совершенствования структуры и морфологии самих мембран, их ориентации, характеристик раствора вытяжки и питательного раствора. Одним из перспективных материалов для процессов прямого осмоса являются полимерные трековые мембраны на основе ПЭТФ.

В работе представлены результаты исследования применимости трековых мембран с геометрией «большой колодец – пористое донышко» в сравнении с коммерчески доступными мембранами в процессах опреснения воды на примере модельных сред. Для сравнительного анализа характеристик полученных трековых мембран с коммерчески доступными образцами были выбраны следующие виды мембран: Reatrack, Nerox, It4ip. На рисунке 1 представлены диаграммы сравнения по производительности и степени очистки от соли модельной среды на основе 5.0 M NaCl.



а) б)

Рисунок 1. а) Диаграмма производительности по воде коммерчески доступных ТМ в сравнении с исследуемой мембраной; б) Диаграмма степени очистки коммерчески доступных ТМ в сравнении с исследуемой мембраной

Однако, не смотря на большое значение производительности по воде, коммерчески доступные мембраны не применимы для процессов прямого осмоса, так как степень очистки NaCl для исследуемых мембран составляет не более 41% (рисунок 1б), притом, что трековые мембраны со сложной геометрией «большой колодец – пористое донышко» составляет 75%.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД Pt/ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИДНАЯ ПЛЕНКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Колзунова Л.Г.[1, 2]

[1] Институт химии Дальневосточного научного центра, 690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159
[2] Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, ул. Суханова, 8
E-mail:kolzunova@ich.dvo.ru

Поиск новых электродных систем, обладающих селективными свойствами, широкой областью рабочих потенциалов, электрокаталитической активностью, является актуальной проблемой современной электроаналитической химии. Основные методы модификации электродов заключаются в хемосорбции либо в ковалентном связывании на его поверхности электроактивных компонентов или модификации полимерными пленками с мембранными характеристиками. Нами предложена методика получения химически модифицированных электродов (ХМЭ) Pt/полиметилолакриламидная пленка методом электрохимической сополимеризации акриламида, N,N'-метилен-бис-акриламида и формальдегида на платиновом катоде в водной среде. Установлена возможность использования таких электродов для аналитических целей. Методом циклической вольтамперометрии определена область рабочих потенциалов от +1,0 В до -1,0 В для ХМЭ в стандартных электролитах. Обнаружено влияние кислотности фоновых электролитов на равновесные потенциалы ХМЭ. Установлена линейная зависимость E–pH, приближающаяся к Нернстовской по крутизне функции. Показано влияние скорости развертки потенциала и концентрации деполяризаторов на электрохимические параметры системы.

Обнаружено, что для ХМЭ электродов на катодных участках вольтамперограммы наблюдается ярко выраженная кислородная волна, обусловленная восстановлением молекулярного кислорода, сорбированного пористой полимерной пленкой. Кислородная волна носит обратимый характер, она воспроизводится анодной разверткой потенциала. Это представляет несомненный интерес для использования таких ХМЭ в электрохимических методах определения антиоксидантной активности систем. На примере модельной реакции электроокисления 2-карбокси-ДФА показана возможность использования ХМЭ в качестве индикаторного электрода в методах вольтамперометрии. Кроме того, установлено, что при электроокислении фенилантраниловой кисоты (ФАК) в водно-ацетонитрильных растворах на Pt и ХМЭ электродах наблюдается волна окисления ФАК, характеризующая электрохимическую активность реагента. Форма вольтамперограммы и потенциал окисления ФАК при модифицировании электрода не изменяются. Увеличение концентрации ФАК приводит к росту тока окисления.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госпрограммы, проект № 0265-2014-0001 и программы фундаментальных исследований "Дальний Восток", грант №15-I-3-028

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ, ВВЕДЕННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Копылов А.С.[1], Юсупов В.И.[2], Шершнев И.В.[1], Черкасова А.В.[1], Глаголев Н.Н.[1], Соловьева А.Б.[1]

[1] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4

[2] Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Троицк, Москва, 142190, ул. Пионерская, 2

E-mail: via_cetra@mail.ru

Перспективным методом модификации полимеров является их импрегнация в сверхкритических средах (прежде всего в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO_2)). Слабая сольватирующая способность ск-CO_2 как к вводимым компонентам, так и к фрагментам полимерной матрицы обусловливает эффективное удаление диоксида углерода из системы полимер/введенное соединение по окончании процесса импрегнации. Низкие (по сравнению с жидкостью) величины вязкости и поверхностного натяжения, характерные для ск-CO_2, позволяют осуществлять доставку вводимых соединений в области свободного объема в полимерах. В данной работе методом флуоресцентной микроскопии изучены особенности распределения люминофоров (спироантрооксазин (САО), тетрафенилпорфирины, гидроксифенилимидазол (ГДИ)), введенных в среде ск-CO_2 в поликарбонат, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полиэтилен высокого давления, фторопласт Ф-42, хитозан, мембраны МФ-4СК, содержащие сульфогруппы.

При анализе профилей люминесценции для срезов импрегнированных образцов установлено, что вводимые соединения распределяются по всему объему образца в исследованном диапазоне толщин для рассмотренных полимеров.

Показано, что характер полученных профилей интенсивности люминесценции зависит от природы полимерной матрицы, степени взаимодействия вводимых соединений с фрагментами полимера и размеров фотоактивных соединений (ФАС).

Очевидно, что скорость диффузии ФАС в матрице определяется степенью взаимодействия в системе ФАС/полимер и размерами молекул ФАС. В частности, при введении в Ф-42 объемных молекул спироантрооксазина, образующих с фрагментами фторопласта комплексы с переносом заряда, основное количество САО локализовалось в приповерхностных слоях пленки. В то же время, имидазол ГДИ, имеющий существенно меньшие размеры молекулы, введенный в матрицу хитозана и не образующий с полисахаридом комплексов, локализовался преимущественно в середине пленки. Следует отметить, что вид профиля распределения люминофоров в импрегнированных матрицах не зависел от скорости удаления диоксида углерода из реакционного сосуда.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-02-06826 а)

ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кравец Л.И.[1], Алтынов В.А.[1], Загоненко В.Ф.[1], Satulu V.[2], Mitu B.[2], Dinescu G.[2]

[1]*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна, Россия*
[2]*National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Atomistilor Str. 111, Magurele, Bucharest, Romania*
kravets@jinr.ru

Исследованы поверхностные и электротранспортные свойства композитных мембран, образующихся при осаждении на поверхность пористой подложки наноразмерных пленок полимера, полученных с помощью полимеризации гексаметилдисилазана (ГМДСЗ) в плазме. В качестве пористой подложки использовали трековые мембраны (ТМ) из поликарбоната и полипропилена, которые получали облучением полимерных пленок ускоренными на циклотроне ионами ксенона с последующей физико-химической обработкой. Осаждение полимера на поверхность мембран проводили в ВЧ-разряде (13.56 МГц). В качестве газа-носителя использовали аргон. Схема плазмохимической установки и условия обработки подробно описаны в работе [1].
Показано, что осаждение на поверхность мембран пленок полимера, синтезированных полимеризацией ГМДСЗ в плазме, приводит к формированию композитных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является матрица исходной мембраны, характеризующаяся в случае ТМ из поликарбоната незначительным уровнем гидрофильности краевой угол смачивания по воде ее поверхности равен 82°. Второй слой, нанесенный в процессе плазмохимической полимеризации ГМДСЗ, как показывают исследования его химической структуры методами РФЭС и ИК-спектроскопии, наряду с азотсодержащими функциональными группами содержит незначительное количество кислородсодержащих функциональных, в основном, карбоксильных групп. Краевой угол смачивания поверхности этого слоя составляет 96-98°. При использовании в качестве исходной матрицы трековой мембран из полипропилена, краевой угол смачивания поверхности которой равен 120°, происходит формирование композитных мембран, оба слоя которых имеют гидрофобную природу. В обоих случаях образующиеся композитные мембраны обладают асимметрией проводимости. Это обусловлено существенным уменьшением диаметра пор в слое осажденного полимера, а также наличием межфазной границы раздела в порах между исходной мембраной и слоем полимера, имеющих различную химическую природу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-00896).

[1] Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. *Nucl. Instr. and Meth. B*, **2010**, *268*, 485.

МОДИФИКАЦИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ НАФИОНА ПУТЕМ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНОГО ТИОФЕНА

Пышкина О.А., Кубарьков А.В., Новоскольцева О.А., Сергеев В.Г.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова
Химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений
Москва, 119991, Ленинские Горы
E-mail: kubarkov.msu@gmail.com

В настоящее время Нафион – сополимер тетрафторэтилена и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфонатными группами, широко используется для получения протонпроводящих мембран. Однако одним из недостатков мембран Нафиона является низкая селективность транспорта катионов через мембраны, которые являются не только эффективными проводниками протонов, но и обеспечивают высокий транспорт катионов всех других типов. Например, высокий коэффициент диффузии катионов ванадия через мембраны Нафиона значительно снижает эффективность применения мембран Нафиона в ванадиевых окислительно-восстановительных аккумуляторах, которые сегодня являются одними из наиболее перспективных накопителей энергии.

Целью настоящей работы являлась модификация катион-транспортных характеристик мембран Нафиона путем матричной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в их присутствии. Установлено, что мембраны Нафиона эффективно сорбируют ЭДОТ из водных растворов, и в присутствии инициатора окислительной полимеризации сорбция ЭДОТ сопровождается его полимеризацией на мембранах. Окислительная полимеризация ЭДОТ в присутствии мембран Нафиона приводит к образованию электропроводящего слоя поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ) на поверхности мембраны и не распространяется на внутренние области мембран Нафиона. Таким образом, модифицированные мембраны Нафиона представляют собой слоистые проводники, характеризующиеся смешанной электронно-ионной проводимостью, в которых слой протонпроводящего твердого электролита, Нафиона, окружен оболочкой электропроводящего политиофена. Установлено, что образование слоя ПЭДОТ на поверхности мембран Нафиона повышает катионную селективность мембран: значительно снижает проницаемость мембран по отношению к ионам ванадия (на 5 порядков и более) и при этом обеспечивает достаточно высокую протонную проводимость, характерную для мембран Нафиона. Показано, что морфология слоя ПЭДОТ на поверхности мембран Нафиона и, как следствие, катион-транспортные характеристики модифицированных мембран зависят от условий проведения матричной полимеризации ЭДОТ на мембранах.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИАНИЛИНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Кубарьков А.В., Скоробогатов Е.В., Туркина П.И., Пышкина О.А., Сергеев В.Г.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова
Химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений
Москва, 119991, Ленинские Горы
E-mail: kubarkov.msu@gmail.com

Композиты углеродных нанотрубок с полианилином являются перспективными электродными материалами для использования в суперконденсаторах и электрохимических сенсорах благодаря их высокой электропроводности и электрохимической активности. Однако получение, переработка и применение данных материалов осложняется нерастворимостью как углеродных нанотрубок, так и полианилина в большинстве растворителей. Известно, что ковалентная модификация поверхности углеродных нанотрубок ионогенными функциональными группами может придавать им диспергируемость в водной среде. Можно, предположить, что композиты модифицированных нанотрубок с полианилином также могут обладать диспергируемостью.

Целью настоящей работы являлось получение сульфированных нанотрубок (СНТ) и их композитов с полианилином (ПАНИ/СНТ), обладающих диспергируемостью в водной среде. Сульфирование нанотрубок проводили путем их обработки диазониевой солью сульфаниловой кислоты при нагревании. В результате получены трубки, содержащие сульфофенильные группы на поверхности и обладающие диспергируемостью в воде до 3 мг/мл. Установлено, что степень сульфирования нанотрубок увеличивается с ростом температуры, при которой проводится их модификация. В водных дисперсиях полученных СНТ проводили окислительную полимеризацию анилина. В результате получены композиты ПАНИ/СНТ, в которых полианилин локализован на поверхности нанотрубок. В зависимости от степени сульфирования СНТ и соотношения СНТ : ПАНИ образуются либо нерастворимые комплексы ПАНИ/СНТ, в которых заряд сульфогрупп полностью скомпенсирован противоположно заряженным слоем ПАНИ, либо комплексы ПАНИ/СНТ, дисперсионно устойчивые в водной среде за счет наличия свободных сульфогрупп. Установлено, что из дисперсий ПАНИ/СНТ могут быть отлиты механически устойчивые пленки. При этом электропроводность композитных пленок ПАНИ/СНТ в несколько раз превосходит проводимость индивидуальных компонентов ПАНИ и СНТ.

УСТОЙЧИВЫЕ К ОРГАНИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЯМ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИ-4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Курамшина А. М., Бондаренко Г. Н., Хотимский В. С.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект 29
E-mail: Kuramshina@ips.ac.ru

Для эффективного использования полимеров в качестве мембран в ряде процессов разделения требуется высокая стабильность к органическим веществам, содержащихся в реальных промышленных смесях.

Одним из путей получения устойчивых мембранных материалов является создание взаимопроникающих структур из высокопроницаемого полимера – поли-4-метил-2-пентина (ПМП), и материала, легко образующего сшитые полимерные сетки - разветвлённый полиэтиленимин (ПЭИ).

Для выбора условий получения взаимопроникающих структур на основе смеси ПМП + ПЭИ были определены пределы совместимости ПМП с ПЭИ и изучены условия сшивания ПЭИ.

Была изучена термическая сшивка ПЭИ при различных температурах в интервале от 95°С до 130°С. За изменениями в структуре ПЭИ следили с помощью ИК спектрометрии. На спектре видны изменения в области поглощения связей -NC (1200-1000 $см^{-1}$) и деформационных колебаний -CNH- (950 - 800 $см^{-1}$), интенсивность полос от групп $-NH_2$ (1610 и 3280 $см^{-1}$) падает с ростом температуры. При термообработке ПЭИ он становится устойчивым к органическим растворителям. Таким образом, при повышенных температурах происходит сшивание цепей в ПЭИ, в котором принимают участие концевые группы NH_2. Методом оптической интерферометрии исследовали фазовое равновесие системы ПМП - ПЭИ в диапазоне температур от 20°С до 130°С. Полученная фазовая диаграмма отражает аморфное равновесие с верхней критической температурой смешения, находящейся в области температур деструкции ПЭИ. Ниже этих температур ПМП набухает в ПЭИ. При комнатной температуре в ПМП может раствориться до 30 об.% ПЭИ.

Получение материалов с повышенной устойчивостью к различным растворителям было осуществлено путем термообработки совместимых смесей ПМП и ПЭИ с концентрацией ПЭИ до 30%.

Термообработка смесей ПМП-ПЭИ с концентрацией ПЭИ больше 15%, приводит к образованию нерастворимого полимерного материала.

По-видимому, устойчивость полимерной мембраны обусловлена образованием в этих условиях взаимопроникающей полимерной структуры за счёт включения высокопроницаемого ПМП в полимерную сетку ПЭИ.

Проведенная оценка уровня газопроницаемости полученных плёнок, устойчивых к органическим растворителям, на основе смеси ПМП и ПЭИ показала, что проницаемость остается на высоком, а селективность по индивидуальным газам практически не меняется.

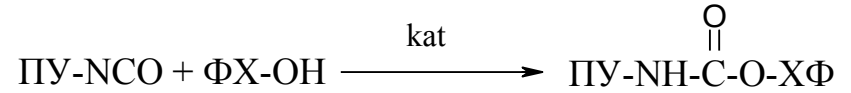
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ФОТОХРОМНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Грачев В.П.[1], Джалмуханова А.С.[1], Курочкин С.А.[1], Барачевский В.А.[2], Горелик А.М.[2], Зайченко Н.Л.[3], Алдошин С.М.[1]

[1] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр-т Ак. Семенова, 1
[2] Центр фотохимии РАН, Москва, ул. Новаторов, 7а
[3] Институт химической физики РАН, Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail: grachov@icp.ac.ru

В стеклообразных полимерных средах скорость фотохромных превращений существенно снижается по причине ограничивающего молекулярную подвижность влияния полимера. Если фотохромное соединение закрепить на поверхности полимерной пленки, то на реакции перехода его под действием активирующего ультрафиолетового облучения в окрашенную мероцианиновую форму и обратного перехода в спиропирановую форму полимер не должен оказывать влияния. В данной работе сделана попытка создания приповерхностного слоя фотохромного соединения, ковалентно связанного с поверхностью полимера.

В качестве полимерной матрицы было решено использовать полиуретановый форполимер с концевыми изоцианатными группами (ПУ-NCO). При нанесении раствора гидроксилсодержащего фотохромного соединения (ФХ-ОН) на такую матрицу, предположительно, на поверхности матрицы будет протекать реакция уретанообразования:



Для синтеза ПУ-NCO был выбран изофорондиизоцианат и олигодиол - полифурит (ПФ-1000), который обладает высоким уровнем пропускания в УФ области выше 240 нм. В качестве подложки использовали оптическую поликарбонатную пленку толщиной 200 мкм. Для модифицирования поверхности ПУ-NCO были испытаны 2 гидроксилсодержащих спиросоединения: хромен **3,3-Бис(4-метоксифенил)-8-гидрокси-3Н-нафто[2,1-b]пиран** и спирооксазин **1,3-дигидро-9'-гидрокси-1,3,3-триметилспиро[2Н-индол-2,3´-[3Н]нафто[2,1-b][1,4]оксазин].**

В результате проведенных исследований разработана методика получения на поликарбонатной подложке пленок полиуретановых полимеров с избыточным содержанием групп –NCO, в том числе с использованием различных сшивающих агентов. Изготовлены образцы фотохромных пленок с использованием модельных фотохромных соединений и исследованы их спектрально-кинетические характеристики. Найден сшивающий агент – 3,5-диэтил-2,4/2,6-толуолдиамин (Этакюр-100), с использованием которого получены фотохромные пленки, характеризующиеся высокими скоростями фотохимических превращений. На основании анализа полученных результатов сделан вывод, что при нанесении из раствора фотохромные соединения преимущественно распределены не на поверхности, а в объеме полимера.

Благодарность

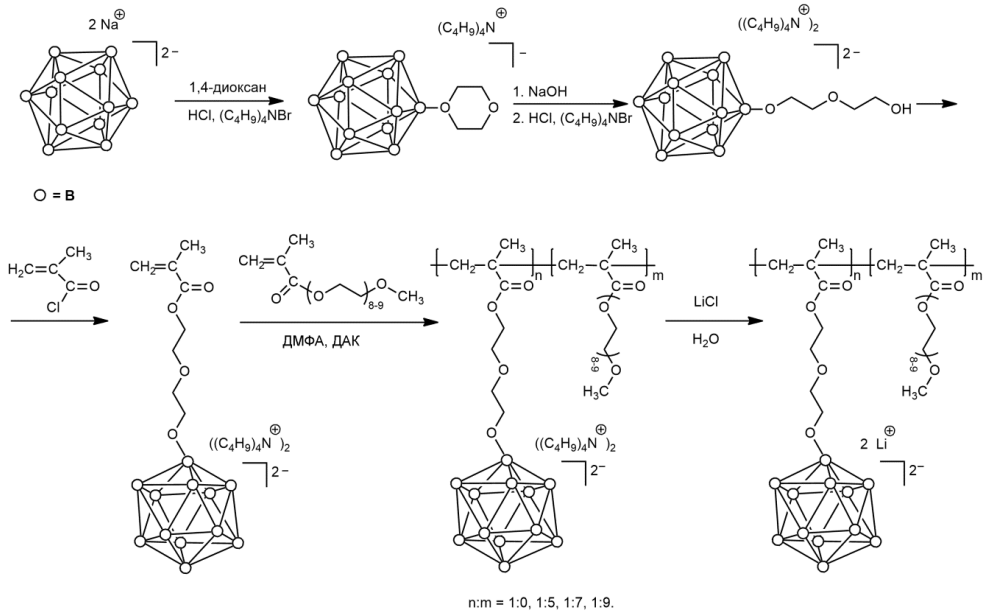
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 1.8П, проект № 0089-2015-0278

ПОЛИМЕРНЫЕ АНАЛОГИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ДВУЗАРЯЖЕННОГО *КЛОЗО*-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Лозинская Е.И.[1], Шаплов А.С.[1], Сиваев И.Б.[1], Шмалько А.В.[1], Понкратов Д.О.[1], Iojoiu C.[2], Vidal F.[3], Выгодский Я.С.[1]

[1] *ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119991Москва, ул. Вавилова 28, Россия*
[2] *LEPMI, Université Grenoble Alpes, 38000, Grenoble, France*
[3] *LPPI, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy Cedex, France*
E-mail:shaplov@ineos.ac.ru

Разработка твердотельных литий-полимерных аккумуляторов – перспективное направление в области модернизации литиевых источников тока. Они позволяют существенно упростить процесс производства и сборки, предоставляют широкие возможности для дизайна, компактны и взрывобезопасны. Для их создания необходимы новые полимерные материалы с высокой ионной проводимостью, термостойкостью и электрохимической стабильностью. В данной работе с целью увеличения количества зарядов в каждом мономерном звене полимера, а, соответственно, и проводимости полиэлектролита, предложен синтез оригинального метакрилатного мономера, содержащего двузарядный *клозо*-додекаборатный анион:



Исследована радикальная гомо- и сополимеризация нового мономера с метакрилатом полиэтиленгликоля (МПЭГ) в соотношении: 1:0, 1:5, 1:7 и 1:9 (мол/мол). После обмена с LiCl в водной среде получен ряд полимеров с двумя катионами Li в каждом ионном центре. Они отличались хорошей ионной проводимостью (до 2.2×10^{-7} См/см при 25°C), высокой термостойкостью (до 180°C), низкими температурами стеклования (-50.0 ÷ -56.9°C) и электрохимической стабильностью ESW = 2.5 В. Наполнение таких сополимеров ионной жидкостью или пропиленкарбонатом (20 ÷ 40 мас.%) позволило повысить проводимость до 2.0×10^{-5} См/см (25°C) и расширить окно электрохимической стабильности до ESW = 4.3 В.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых докторов наук (МД-2371.2017.3).

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИАМИДА-6 ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМРИСТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Малахова Ю.Н.[1,2], Щербань В.В.[1], Фролова М.В.[1], Лапкин Д.А.[2], Коровин А.Н.[2], Малахов С.Н.[2], Чвалун С.Н.[1,2], Ерохин В.В.[2,3]

[1] Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, пр-т Вернадского, 86
[2] Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, пл. Академика Курчатова, 1
[3] Университет Пармы, Факультет физики, Италия, пл. Научный парк 37/A
E-mail: j.malakhova@mail.ru

Мемристивные элементы могут быть собраны на основе полимерных и гибридных материалов из полианилина, нанесенных на подложку с двумя электродами, и сопряженной с третьим электродом полимерной матрицы с добавкой перхлората лития по тонкопленочной планарной технологии [1, 2] или на основе волокнистых материалов [3].

В работе было применено два подхода к созданию гибридных волокнистых материалов: получение нетканого материала из смеси полианилина с полиамидом-6 и совмещение полимерной микроволокнистой матрицы на основе полиамида-6 с полианилином.

Были получены гибридные материалы с проводимостью $3.1 \cdot 10^{-5}$ См/см осаждением протонированного полианилина из раствора на волокнистые матрицы из полиамида-6. Также полианилин был синтезирован непосредственно на нетканом материале из полиамида-6, причем синтез ПАНИ начинался на волокнах, а затем происходило заполнение межволоконного пространства. При варьировании условий синтеза были получены материалы с содержанием ПАНИ до 35% масс., что обеспечило весьма высокие значения проводимости ($1.7 \cdot 10^{-4}$ См/см) у подобных образцов.

Для оценки возможности изготовления мемристивных устройств на основе гибридных материалов – полимерной микроволокнистой матрицы на основе полиамида-6 с синтезированным полианилином – был собран пробный образец по методике, аналогичной описанной в [1]. В элементе на основе данного гибридного нетканого материала наблюдается резистивное переключение, т.е. обратимый переход сначала в непроводящее состояние, а после – в проводящее, что принято называть мемристивным переключением.

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента для молодых ученых-кандидатов наук (МК-2757.2017.3) и РФФИ (№ 15-29-01324 офи-м) с использованием оборудования ресурсных центров НИЦ «Курчатовский институт».

Ссылки

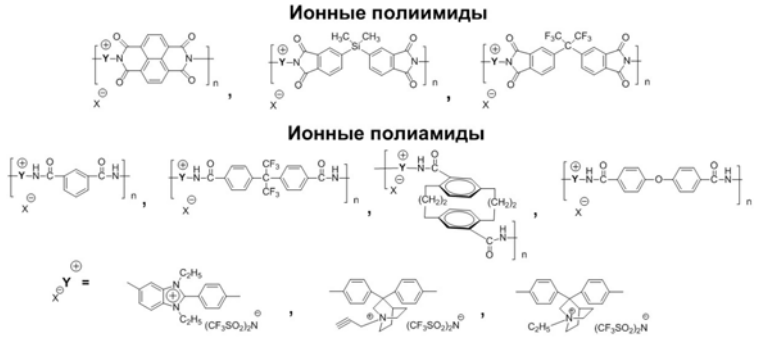
[1] Erokhin V. et al. *Colloids and Surfaces A*, **2008**, *321*, 218.
[2] Gorshkov K., Berzina T. *BioNanoScience*, **2011**, *1*, 198.
[3] Erokhin V. et al. *Nano Communication Networks*, **2010**, *1*, 108.

ИОННЫЕ ПОЛИИМИДЫ И ПОЛИАМИДЫ ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Морозова С.М.[1], Шаплов А.С[1], Лозинская Е.И.[1], Meccereyes D.[2], Tomé L.C.[3], Marrucho I.M.[3], Выгодский Я.С.[1]

[1]*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), 119991, Москва, ул. Вавилова 28, Россия*
[2]*POLYMAT, University of the Basque Country UPV/EHU, Joxe Mari Korta Center, 20018, San Sebastian, Avda. Tolosa 72, Spain*
[3]*Instituto de Tecnologia Química e Biológica António Xavier (ITQB), Universidade Nova de Lisboa, 2780-157, Oeiras, Av. da República, Portugal*
E-mail: sofiionova@yandex.ru

Достоинством полимерных аналогов ионных жидкостей (ПИЖ) является уникальное сочетание свойств, присущих, как ионным жидкостям, так и высокомолекулярным соединениям. Возможность управлять свойствами ПИЖ варьированием структуры, позволяет использовать их в качестве материалов для разнообразных современных технологий: литиевых аккумуляторах, антимикробных покрытиях, газоразделительных мембранах и др. [1]. В данной работе были исследованы различные способы получения новых ПИЖ: поликонденсация ионных диаминов с соответствующими нейтральными мономерами (диангидридами и дихлорангидридами кислот) и модификация нейтральных конденсационных полимеров, содержащих гетероциклы, алкилированием с последующей кватернизацией.



Молекулярные массы синтезированных ионных полиимидов (ПИ) и полиамидов (ПА) составляли M_n=22000-97000 (ГПХ), $\eta_{лог}$=0,24-0,73 дл/г (0,5М $Li(CF_3SO_2)_2N$ в ДМФА), а степень модификации варьировалась от 89 до 100% [1]. Как ПИ, так и ПА продемонстрировали способность к образованию прочных плёнок (σ_p= 80-110 МПа, ε= 5-7%), что позволило исследовать их газопроницаемость. ПИ характеризовались самой высокой среди известных ПИЖ с TFSI анионом проницаемостью по CO_2 - 28.9 Баррер (20^{o}C, 100 кПа). Было также показано, что полученные ПИ при их смешении с углём могут применяться в качестве катодных материалов литиевых батарей (средняя удельная мощность до 75 мА×ч/г в течение 100 циклов при 25^{o}C и скорости заряда/разряда C/5).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-29-04039, 16-03-00768), программы Европейской Комиссии (№ 318873 «IONRUN») и гранта Президента РФ для молодых докторов наук (МД-2371.2017.3)

Ссылки

[1] Morozova S.M., Tomé L.C., Marrucho I.M., Vygodskii Ya.S., et. al. *Polym. Chem*. **2016**, 7, 580.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАТЕЗИСНЫХ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ ПУТЕМ ИХ ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ И ЭПОКСИДИРОВАНИЯ

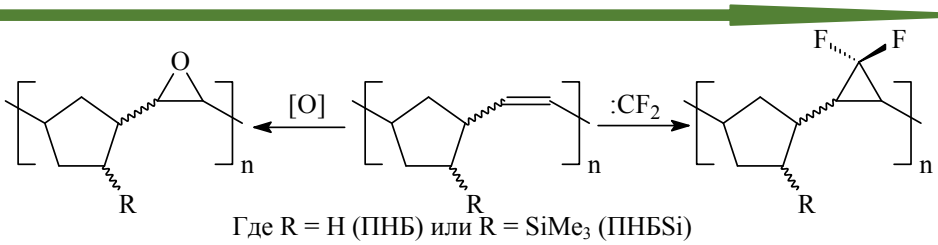
Моронцев А.А.[1], Никифоров Р.Ю.[1], Жигарев В.А.[2], Белов Н.А.[1], Грингольц М.Л.[1], Финкельштейн Е.Ш.[1]

[1] *ИНХС РАН им А.В. Топчиева, Москва, Ленинский проспект, 29*
[2] *МТУ, Москва, пр. Вернадского, 78*
E-mail: morontsev@mail.ru

Ранее было найдено, что введение в боковую цепь полинорборненов объемной триметилсилильной группы или фторсодержащего заместителя повышает их газопроницаемость [1]. Наличие двойных связей в основной цепи позволяет проводить дальнейшую химическую модификацию полинорборненов, что в свою очередь, может влиять на их газоразделительные свойства.

В данной работе изучены возможности регулирования газоразделительных свойств путем модификации основной цепи метатезисных полинорборненов (МПНБ) с помощью эпоксидирования и дифторциклопропанирования двойных связей. Исходные МПНБ получены из норборнена и 5-триметилсилилнорборнена по схеме метатезиса в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения. Эпоксидирование проводили с помощью м-хлорпербензойной кислоты, дифторциклопропанирование под действием хлордифторацетата натрия.

Газопроницаемость простых газов возрастает



Где R = H (ПНБ) или R = $SiMe_3$ (ПНБSi)

Селективность возрастает

В результате получены новые полимеры с хорошими пленкообразующими свойствами. Найдено, что модификация МПНБ повышает температуру стеклования на 20 – 40 °C. Изучение газоразделительных свойств показало, что эпоксидирование приводит к снижению коэффициентов газопроницаемости, при этом значительно увеличиваются селективность газов. Дифторциклопропанирование приводит к возрастанию коэффициентов газопроницаемости в 1,5 - 3 раза при сохранении селективности газоразделения.

Ссылки

[1] Finkelshtein E, Bermeshev M., Gringolts M., et al., *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 341.

РОЛЬ ТИПА ДЫРОЧНО-ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ В ЭФФЕКТЕ АНОМАЛЬНОГО ПРОХОЖДЕНИЕ ТОКА ЧЕРЕЗ ФРАКТАЛЬНЫЕ ИНТЕРФЕЙСЫ В ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЙКАХ

Б.Л.Оксенгендлер, Н.Р.Ашуров, С.Е.Максимов, С.Ш.Рашидова.

НИЦ Химии и Физики Полимеров при Национальном Университете Узбекистана, Узбекистан, Ташкент, 100128, ул. А.Кадыри 7б oksengendlerbl@yandex.ru

Одной из наиболее перспективных областей применения полимерных материалов в альтернативной энергетике является их использование в качестве дырочно-проводящих материалов (НТМ) в солнечных ячейках на основе органическо-неорганических перовскитов [1]. Показано, что дополнительная эффективность преобразования энергии может быть получена путём увеличения шероховатости интерфейса между перовскитом и дырочно-проводящим полимером [1]. Задача о влиянии фрактальной размерности интерфейса на прохождение фототока должна ставиться в плане взаимодействия электронных волн Де-Бройля с фракталом. В рамках квантово-механической модели, поскольку фрактальная поверхность раздела характеризуется неоднородной плотностью вещества, используем для первого приближения подход «в среднем», когда интерфейс характеризуется некоторой протяжённой величиной $2a$, симбатной среднеквадратическому разбросу величины шероховатости на границе раздела. Тогда $2a \approx \sigma$ [2], и, моделируя потенциальный рельеф для электронной волны ступенькой $V(\tilde{x}) = \frac{1}{2}V_0(1 + th\frac{\tilde{x}}{2a})$ (Рис.1), получаем *коэффициент прохождения волны через интерфейс:* $\tilde{T} \approx 1 - \left(\frac{\pi a V_0}{\hbar}\right)^2 \frac{2m}{E}\exp\left(-\frac{4\pi a}{\hbar}\sqrt{2mE}\right)$.

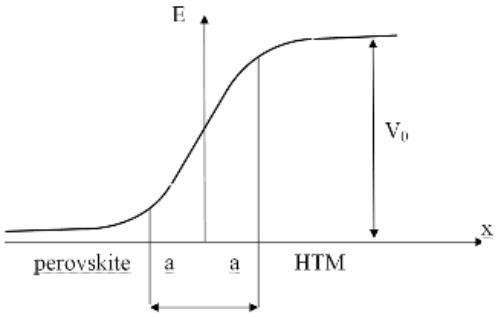


Рис.1. Потенциальный рельеф при переходе электрона через "рыхлый" интерфейс.

Здесь V_0 - перепад потенциальных энергий электрона между частицами перовскита и полимерной плёнкой, покрывающей интерфейс; $k = \frac{2m}{\hbar^2}E$; $k' = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)$; E - энергия электрона. Из (1) видно, что $d\tilde{T}/da \rangle 0$. Т.к. фрактальная размерность интерфейса $D = 3 - const/\sigma^2$ [2], то $d\tilde{T}/dD = (d\tilde{T}/da)\cdot(da/d\sigma)\cdot(d\sigma/dD)\rangle 0$. Это свидетельствует об облегчённом прохождении электронной волной интерфейса по мере увеличения его фрактальной размерности (шероховатости). Отметим, что и противоположный перепад в потенциальном рельефе для электрона также облегчает прохождение ступени, представляющей собой разницу энергий между ВЗМО полимера и границей зоны проводимости перовскита при её уширении в направлении, перпендикулярном интерфейсу, в согласии с экспериментом [1].

1. Zheng. L., Ma, Y., Chu, S., et.al., Nanoscale, 6:8171, (2014).
2. Oksengendler B.L., Ashurov N.R., et.al., Eurasian Chem.-Tech.Jour., 18:55 (2016).

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЛАВСАНА

Пакуро Н. И.,* *** Рыбакова Л. Ф.,* Нахманович Б. И.*, Караев А. К.**, Садовская Н. В.*, Политова Е. Д.*, Ситников В. П.**, Чибирова Ф. Х***

**АО филиал Физико-химического института им. Л. Я. Карпова, 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10*
*** Институт инженерной физики, 142210 Московская обл. г. Серпухов, Большой Ударный пер. 1а*
****АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, 119017 Москва, Большой Толмачевский пер. 5*
E-mail:pakuro@cc.nifhi.ac.ru

По мере неуклонного роста производства полимерных материалов, в частности, полиэтилентерефталата (лавсана, ПЭТФ) и расширения областей его использования непрерывно увеличивается применение различных покрытий для придания изделиям необходимых физико-химических свойств. Токопроводящие металлизированные нити лавсана могут явиться перспективными материалами для электроники, электротехнической и других областей современной техники. Они могут быть также использованы в качестве подслоя при гальванической металлизации для получения толстых медных покрытий высокого качества. Металлизированные нити с покрытием из серебра производятся в небольших количествах в США. Замена серебра на медь дала бы существенную экономию по стоимости продукта без потери электропроводности.

В настоящей работе получен токопроводящий материал путем нанесения медного покрытия на волокна из ПЭТФ, состоящие из множества мононитей толщиной 18-20 ммк. Метод основан на реакции восстановления солей меди в щелочной среде в присутствии комплексообразователей. В качестве восстановителей использовали гидразин сульфат и борогидрид натрия. Активацию поверхности нитей лавсана проводили путем их обработки растворами аммиака под действием ультразвука или растворами щелочей при повышенных температурах. Кроме того, найден недеструктирующий метод модификации поверхности волокна путем ее обработки формалином в кислых средах. Широко известный метод активации поверхности диэлектриков растворами $SnCl_2$ в HCl + $PdCl_2$ в настоящей работе не применяли.

Элементный состав и морфология поверхности омедненных волокон охарактеризованы методами РФА, РЭМ и РСМА. Найдено, что покрытие состоит из чистой меди без примеси окислов или других элементов. Показано, что поверхность металлизированных нитей, обработанных разными составами меднения, покрыта пленкой меди толщиной порядка нескольких мкм с хорошей адгезией. Наилучшие результаты получены при восстановлении ацетата меди борогидридом натрия. Покрытия являются равномерными и бездефектными. Электрическое сопротивление отрезков нитей металлизированного лавсана длиной 5-100 см составляет 0,4 - 0,9 Ом/см.

Литература:

1. Пакуро Н. И и др. // *Химические волокна.*2017 (в печати).
2. Рыбакова Л. Ф. и др. //*Поверхность.* 2017 (в печати).

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДА 6 С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН С ШИРОКИМ СПЕКТРОМ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Панов Ю.Т[1]., Лепешин С.А.[2], Окулов К.В.[2], Ермолаева Е.В.[1], Чижова Л.А.[1]

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир, Горького, 87[1]
ООО НПП «Технофильтр», г.Владимир, Добросельская,, 224[2]
E-mail: tpp_vlgu@mail.ru

Все более широкое применение полимерных мембран в медицинской, пищевой, электронной и других отраслях промышленности для стерилизующей, осветляющей и тонкой фильтрации жидких сред предъявляет новые и разнообразные требования к их эксплуатационным свойствам.

Получение мембран с заданными механическими и порометрическими показателями возможно различными путями: во-первых, путем использования наиболее подходящего полимера, что требует разработки новой технологии. Обычно это длительный и сложный процесс. И, во-вторых, что более целесообразно, путем химической или физической модификации существующего полимера, который уже применяется для получения той или иной мембраны.

Целью данной работы являлась разработка технологии получения мембран с заданными механическими и порометрическими показателями путем объёмной или поверхностной модификации мембран на основе полиамида 6 и установление влияния молекулярной массы и кристалличности исходного полиамида на основные характеристики мембран.

Установлено, что поверхностная модификация наносеребром и хитозаном позволяет получить мембраны, обладающие стерилизующими и бактериостатическими свойствами. Доказано, что хитозан играет роль структурирующей добавки, непосредственно влияющей на формирование структуры модифицированных полиамидных мембран. Определена область концентраций ХТЗ (0,5 – 1,0 %), обеспечивающая наибольший структурирующий эффект, подтверждаемый повышением прочностных и порометрических свойств мембран.

Исследование влияния молекулярной массы и строения полиамида 6 на примере восьми марок полиамида позволило установить, что повышение молекулярной массы приводит к повышению механических характеристик мембраны и к снижению порометрических характеристик.

Использование полиамида 6, синтезированного в лаборатории Ивановского государственного химико-технологического университета, обладающего преимущественно линейным строением, позволило увеличить скорость формования мембраны на 35 % по сравнению с максимально возможной скоростью формования в ряду изученных полимеров за счет снижения вязкости формовочного раствора на 30 % при одновременном повышении механических и порометрических характеристик микрофильтрационных мембран.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ВО ВНУТРЕННИЙ ОСАДИТЕЛЬ НА СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Бильдюкевич А. В., Плиско Т. В.

[1]*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, ул. Сурганова, 13*
E-mail: plisko.v.tatiana@gmail.com

Введение добавок гидрофильных полимеров во внутренний осадитель при получении мембран методом инверсии фаз является эффективным способом повышения устойчивости мембраны к загрязнению в процессе фильтрации за счет изменения физико-химических свойств селективного слоя [1]. Предложен новый метод модификации физико-химических и транспортных свойств половолоконных мембран для ультрафильтрации, заключающийся в использовании в качестве внутреннего осадителя водных растворов полиэлектролита – промышленного катионного флокулянта PuroFlock 890 (сополимер акриламида и хлорида триметиламмонийэтилакрилата). Половолоконные мембраны на основе полисульфона (ПСФ) были получены методом инверсии фаз сухо-мокрым способом формования. В качестве внутреннего осадителя при получении мембран использовали воду или водный раствор PuroFlock 890. Предполагалось, что при использовании в качестве внутреннего осадителя водных растворов полиэлектролитов в результате взаимной диффузии компонентов формовочного раствора и осадителя возможна модификация селективного слоя мембраны и придание ему заряда за счет иммобилизации макромолекул полиэлектролита. Проведено исследование влияния добавок катионного полиэлектролита во внутренний осадитель на параметры формования половолоконных мембран, структуру, физико-химические свойства поверхности селективного слоя и транспортные свойства мембран. Установлено, что при введении добавок PuroFlock 890 во внутренний осадитель скорость формования и фильерная вытяжка уменьшаются, что связано с тем, что водный раствор полиэлектролита является менее жестким осадителем для ПСФ, по сравнению с водой. Показано, что использование водного раствора PuroFlock 890 в качестве внутреннего осадителя приводит к существенному (с 150 до 750 $л \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$) увеличению удельной производительности мембраны при фильтрации по водному раствору поливинилпирролидона (M_n=40 000 $г \cdot моль^{-1}$) по сравнению с исходной мембраной при сохранении практически неизменной удельной производительности мембран по воде. Это обусловлено повышением устойчивости модифицированных мембран к загрязнению в процессе фильтрации за счет изменения физико-химических свойств поверхности селективного слоя: уменьшения угла смачивания и придания положительного заряда. Показано, что введение добавок PuroFlock 890 во внутренний осадитель увеличивает адсорбционную активность мембран по отношению к противоположно заряженному альбумину.

Ссылки

[1] A. V. Bildyukevich, T. V. Plisko, A. S. Liubimova, V. V. Volkov, V. V. Ususky, *Journal of Membrane Science*, **2017,** *524*, 537.

ПОЛИМЕРНЫЕ АНАЛОГИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БЕЗОПАСНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Понкратов Д.О.[1], Шаплов А.С.[1], Лозинская Е.И.[1], P.-H. Aubert[2], Porcarelli L.[3], F. Vidal[2], Выгодский Я.С.[1]

[1] ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119991Москва, ул. Вавилова, 28
[2] LPPI, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France
[3]POLYMAT, University of the Basque Country UPV/EHU, Joxe Mari Korta Center, 20018, San Sebastian, Avda. Tolosa 72, Spain
E-mail:mattur@mail.ru

Замена жидкого электролита на полимерный может как существенно упростить и удешевить конструкцию различных электрохимических устройств, так и привести к повышению безопасности их эксплуатации. Благодаря высокой ионной проводимости и электрохимической устойчивости, а также термо- и хемостойкости, полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ) были предложены в качестве ион проводящих сепараторов суперконденсаторов. В данной работе различные ПИЖ были применены при создании полностью твердотельных суперконденсаторов как в качестве электролита, так и в составе композитного электрода наряду с полимерами, способными к окислительно-восстановительным реакциям: поли(3,4-этилендиокситиофеном), полипирролом и поли(3-метилтиофеном).

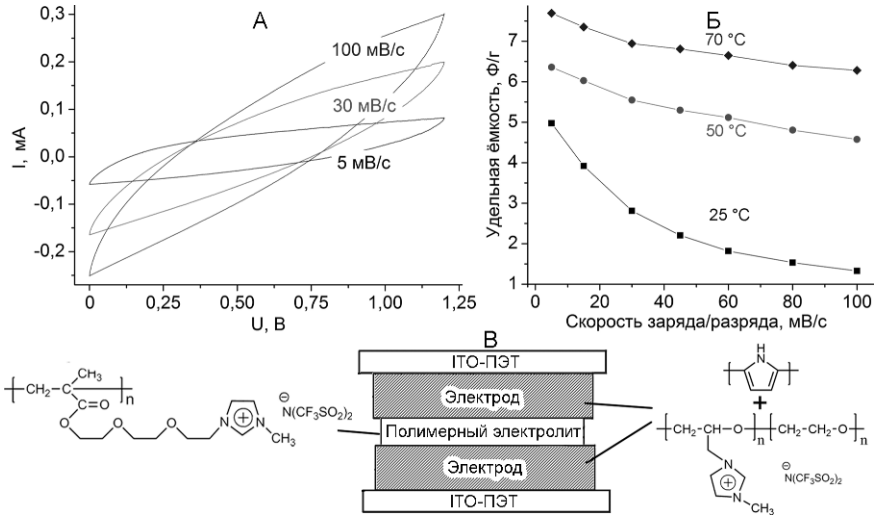


Рис. 1. Вольтамперная характеристика ионистора при 25 °С (А), температурные зависимости удельной ёмкости от скорости разряда/заряда (Б) и схема (В) ионистора.

Собранные полимерные суперконденсаторы при 25 °С продемонстрировали высокую удельную энергию (до 16 Вт/кг), хорошую ёмкость (до 5 Ф/г), длительный срок эксплуатации и способность работать в вакууме. Лучшие результаты были достигнуты при использовании композитных электродов, состоящих из ПИЖ и полипиррола.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых докторов наук (МД-2371.2017.3).

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ «УМНЫЕ ОКНА»

Понкратов Д.О.[1], Шаплов А.С.[1], Власов П.С.[2], Лозинская Е.И.[1], Plesse C.[3], Vidal F.[3], Выгодский Я.С.[1]

[1] ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119991Москва, ул. Вавилова 28, Россия
[2]Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет, 198504 Санкт-Петербург, Университетский пр. 26, Россия
[3]LPPI, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France
E-mail:mattur@mail.ru

Электрохромные устройства («смарт-стёкла» или «умные окна»), способные менять оптические свойства под действием электрического тока, применяются в качестве альтернативы жалюзи и шторам, для создания витрин и рекламных инсталляций.

Цель работы состояла в замене жидкого электролита на полимерный для упрощения конструкции устройства, повышению безопасности эксплуатации и длительности работоспособности. Для этого с целью использования в качестве электролита были синтезированы полимерные аналоги ионных жидкостей с высокой ионной проводимостью (до $1{,}0\times10^{-5}$ См/см при 25 °С). В роли же электродов выступали покрытия на основе электрохромного полимера поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ). Полностью твердотельные «смарт-стёкла» представляют собой два одинаковых электрохромных электрода на прозрачных электропроводных подложках, разделённые слоем ион проводящего полиэлектролита (Рис.1).

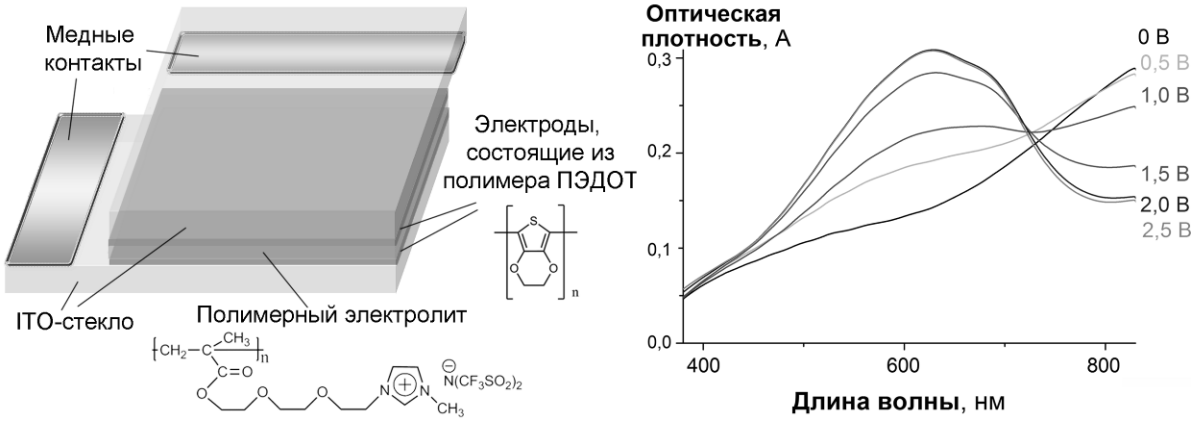


Рис. 1. Схема симметричного электрохромного устройства и изменение его оптического контраста при различных напряжениях.

Собранные твердотельные электрохромные устройства имеют быстрое время переключения (3,0 ÷ 4,5 с) и высокий коэффициент эффективности окрашивания (390 ÷ 430 $см^2$/Кл), характеризуются высокой стабильностью работы (не менее 1000 циклов переключения без изменения характеристик) и способны работать в вакууме.

Ссылки

[1] Shaplov A.S., Ponkratov D.O., et.al. *Chem. Commun*., 2014, V. 50, №24, P. 3191.
[2] Shaplov A.S., Aubert P.-H., Lozinskaya E.I. et al. *Polymer*., 2014, V. 55, № 16, P. 3385.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ В СК- CO_2 НА МЕМБРАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭФИРИМИДА ULTEM-1000 И ПОЛИГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

Ронова И.А. [1],.Белов Н.А[2],.Алентьев А.Ю[2], Николаев А.Ю. [1], Чирков С.В[2].

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

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

E-mail:ron@ineos.ac.ru

Тонкие пленки полиэфиримида Ultem-1000 (ПЭИ) и полигексафторпропилена (ПГФП) были высушены до постоянного веса (образец 1) и подвергнуты ступенчатому отжигу при температуре на 10 – 15 ^{o}C выше температуры стеклования (образец 2). Затем оба образца обоих полимеров подвергли набуханию в ск-CO_2 при температуре и медленном снижении давления так, чтобы увеличение свободного объема не превышало 20% от исходного. Газотранспортные характеристики были измерены до и после набухания в ск-CO_2. В случае ПЭИ после набухания в ск-CO_2 свободный объем для обоих образцов увеличился на 11.8% по сравнению с исходными пленками, коэффициенты проницаемости всех газов увеличивались, а коэффициенты диффузии снижались. В обоих образцах полимера ПГФП увеличение свободного объема не превышало 7%, коэффициенты проницаемости и коэффициенты диффузии увеличивались. Различие в поведении обоих полимеров связано с различным строением звена. В случае ПЭИ большие виртуальные связи (5.6А), ароматичность, невысокий барьер вращения вокруг виртуальных связей приводит к невысоким значениям свободного объема и легкой перестройке или упорядочению упаковки цепей под действием ск-CO_2. Алифатический перфторированный полимер ПГФП с высокими барьерами вращения и электроотрицательными атомами фтора приводит к большим величинам свободного объема, Под воздействием ск-CO_2 в ПГФП происходит разрыхление упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы и увеличение свободного объема. Кроме того в ПГФП после набухания в ск-CO_2 в течении 50 дней происходит процесс релаксации (уменьшение свободного объема и коэффициентов проницаемости), связанное с уменьшением размеров дырок.

Таким образом, действие ск-CO_2 приводит к улучшению газотранспортных свойств полимерных мембран. При этом различие в поведении обоих полимеров связано со строением мономерного звена, его конформационной жесткостью, и наличием в мономерном звене атомов фтора, и как следствие, различным поведением упаковки полимера в стеклообразном состоянии под действием ск-CO_2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЛЕНОК ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

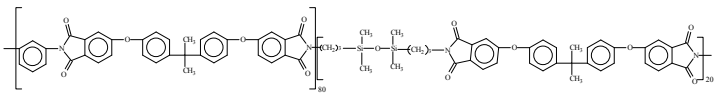
Ронова И.А.[1], Яблокова М.Ю. [2], Янькова Н.А.[2], Гасанова Л.Г.[2]

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

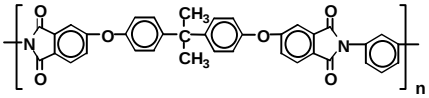
[2] *МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.11*

E-mail:ron@ineos.ac.ru

При исследовании газоразделительных свойств пленочной мембраны, полученной из раствора полимера, используют концентрации порядка 20%. Однако при создании мембран, состоящих из полых волокон, возникли трудности: получаемые волокна оказывались не полыми. Если увеличивать концентрацию раствора этот дефект исчезал. В данной работе были исследованы пленочные мембраны, полученные из более концентрированных растворов сополимера Siltem и полимера Ultem.



Сополимер Siltem



Полимер Ultem

Рассматривались 4 концентрации Siltem и 3 концентрации Ultem. Пленки обоих были отлиты из растворов в N-MP и высушены до постоянного веса. Для всех образцов были измерены коэффициенты проницаемости (P) для 7 газов и плотности. На основании этих данных были построены зависимости коэффициентов проницаемости от удельного доступного объема (1/FAV) [1].В таблице приведены параметры зависимости lgP=A-B*1/FAV коэффициент корреляции R.

Polymer	Siltem 22.5	Siltem 25	Siltem 27.5	Siltem 30	Ultem 20	Ultem 25	Ultem 30
A	29.07	22.34	30.07	28.52	22.90	14.43	28.99
B	7.65	5.30	8.12	7.93	5.68	3.78	8.50
R %	99.89	99.00	98.64	98.16	99.28	97.10	96.97

Величина B, наклон прямой, показывает общую селективность полимера. Как видно из таблицы наименьшая величина B найдена для 25% раствора как сополимера Siltem, так и полимера Ultem. При этом для концентрации Siltem и Ultem 30% коэффициенты проницаемости были несколько выше. Однако благодаря алифатической и силиконовой вставке проницаемость Siltem по сравнению с Ultem возросла для разных газов в 12-40 раз. Это позволило выбрать в качестве исходного раствора 25% раствор Siltem для получения полых волокон.

1 I.A.Ronova, E.M.Rozhkov, A.Yu.Alentiev, Yu.P.Yampolskii. Occupied and accessible volumes in glassy polymers and their relation with gas permeation parameters. *Macromol.Theory and Simulations*. *2003, **6**, №12,p.425-439.*

ФОТОПРОЦЕССЫ И СПИНОВЫЕ МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПЛЕНКАХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАЛКАНЭФИРИМИДОВ С МИКРОКРИСТАЛЛАМИ РУБРЕНА И МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Румянцев Б.М[1], Берендяев В.И[2]., Пебалк А.В[2]., Леонтьев В.Г[3], Бибиков С.Б[1]., Коварский А.Л[1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. 119334, г. Москва, ул. Косыгина 4*
sbb.12@yandex.ru
[2] *Государственный научный центр РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»,105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6.*
berend@cc.nifhi.ac.ru
[3] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материалов им. А.А. Байкова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49.*

Постоянная потребность в увеличении быстродействия записи информации стимулирует интенсивные поиски методов управления намагниченностью в наноструктурах, отличные от приложения внешних магнитных полей. Управление намагниченностью с помощью света – один из перспективных подходов к решению этой проблемы. Для реализации этого подхода необходим поиск и изучение эффективного механизма влияния света на магнитные моменты.

Для композитов синтезированных полиалканэфиримидов с микрокристаллами (МК) рубрена впервые обнаружено и исследовано влияние добавки однодоменных ферромагнитных наночастиц (МНЧ) сплава Cu-Ni с пониженным значением температуры Кюри (T_C) на слабопольный спиновый магнитный эффект (СМЭ), регистрируемый по выходу фотопроцессов (флуоресценция, фотопроводимость) при комнатной температуре, зависящее от интенсивности возбуждения и умеренного нагрева (не выше T_C). Впервые разработан и использован метод оценки среднеквадратичного поля наночастиц H_0, основанный на измерении декремента СМЭ (Δ) путем сравнения зависимостей СМЭ от H поля для образца с добавкой МНЧ и контрольного образца (без добавки). Обнаружены и исследованы зависимости величин Δ и H_0 от интенсивности возбуждения, независимого умеренного нагрева (до T_C в диапазоне 40 – 60 ^{0}C), обработки пленки композита (фотоокисление, выдержка в темноте, приводящая к изменению размеров МК рубрена (получение т.н. экситонных кристаллов)), покрытие поверхности МНЧ слоем адсорбированных макромолекул. Результаты этих исследований свидетельствуют о возможном контактном взаимодействии частично поляризованных триплетных экситонов (спин 1) или заряженных носителей (спин ½) МК с поверхностью МНЧ, приводящем к изменению величины H_0 для частиц, находящихся в критическом состоянии. Для наночастиц сняты спектры ферромагнитного резонанса в матрице полиалканэфиримидов в отсутствие МК рубрена. В этом случае не замечено влияния актиничного УФ возбуждения в полосе поглощения полимера.

Работа поддержана РФФИ (грант № 15-03-07921).

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЦЕССЫ ФОТОГЕНЕРАЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ПОЛИМЕРНЫХ *p-n* ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

Румянцев Б.М.[1], Берендяев В.И.[2], Пебалк А.В.[2], Леонтьев В.Г.[3], Бибиков С.Б.[1], Коварский А.Л.[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. 119334, г. Москва, ул. Косыгина 4
sbb.12@yandex.ru
[2] Государственный научный центр РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»,105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6.
berend@cc.nifhi.ac.ru
[3] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материалов им. А.А. Байкова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49

Получены и исследованы полимерные композиты полиалканэфиримида с высоким содержанием микрокристаллов (МК) рубрена (до 80% масс). Обнаружено значительное влияние стабилизированных в композите магнитных наночастиц (МНЧ) Cu-Ni с низкой температурой Кюри (T_C) 40 - 60 ^{0}C на фотопроводимость пленок композитов в планарных ячейках. Добавление МНЧ в композит в количестве 9% масс. приводит к росту фототока и изменению его ВАХ с $i_Ф \sim V^n$ (n= 1,7-1,8) до почти линейной: $i_Ф \sim V^n$ с n=1,05. При этом наблюдается длинноволновое смещение спектрального распределения фототока и ослабление максимумов, характерных для изолированных частиц рубрена (410, 480 и 520 нм). В обоих случаях наблюдаются сублинейные люксамперные характеристики фототока с показателем степенной зависимости m = 0,4 - 0,5. Для пленок композитов исследован магнитный спиновый эффект (МСЭ), состоящий в снижении фототока и тушении эксиплексной люминесценции МК в слабом магнитном поле диапазона сверхтонкого взаимодействия H < 100 Э при комнатной температуре, связанный с магнитной модуляцией синглет-триплетного перехода в ион-радикальной паре, кинетически связанной с эксиплексным состоянием. В присутствии МНЧ обнаружено снижение (декремент) МСЭ как на фототоке (с –(2-3%) до –(1,8-2,3%)), так и для люминесценции (с -10% до -7%), зависящее от интенсивности возбуждения I и умеренного нагрева до $T < T_C$. Декремент СМЭ Δ и его зависимость от I и T (Δ(I, T)) объясняется влиянием собственного магнитного поля МНЧ на переходы в ион-радикальной паре, которое изменяется при возбуждении и нагреве МК. Сделано предположение о взаимодействии возбужденных состояний (экситонов) МК и фотогенерированных заряженных носителей с поверхностью МНЧ, находящейся в критическом состоянии.

Работа поддержана РФФИ (грант 15-03-07921).

МОНОСЛОИ ДИТИАКРАУН-ЭФИРА С ПОЛИВИНИЛСТЕАРАТОМ КАК ПРОТОТИП ХЕМОСЕНСОРНОГО НАНОМАТЕРИАЛА

Савина А.А., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.

ФГБОУ ВО МГАВМиБ-МВА имени К.И. Скрябина, Москва, ул. Академика Скрябина, 23
E-mail:kirablackfire@mail.ru

Ранее было показано, что фоточувствительное производное дитиакраун-эфира (ДТКЭ) селективно по отношению к катионам ртути, находящимся в растворах. Представлялось целесообразным исследовать монослои ДТКЭ как наноразмерные модели функциональных слоев для материалов хемосенсоров. Монослои получали путем нанесения раствора индивидуального ДТКЭ на бидистиллированную воду и водные растворы солей ртути. Оказалось, что все параметры изученных монослоев индивидуального ДТКЭ имеют большой интервал вариаций, что требовало найти ПАВ, стабилизирующий пленку. В качестве такого компонента было решено использовать поверхностно-активный полимер - поливинилстеарат (ПВСт).

Было изучено несколько соотношений ДТКЭ/ПВСт и выбрано соотношение 1:2 (масс.) как наиболее разумное для геометрии смешанного монослоя. Для смешанных монослоев ДТКЭ/ПВСт = 1:2 на воде наблюдаются два состояния: жидко-растянутое (I) – при давлениях от 1 до 15 мН/м и площадях от 1,20 до 0,62 нм^2/звено молекулы ПВСт и жидко-конденсированное (II) - давлениях от 20 до 64 мН/м и площадях от 0,48 до 0,20 нм^2/звено. Наличие двух состояний хорошо иллюстрирует вклад каждого из компонентов в смешанный монослой: состояние (I) определяется присутствием ДТКЭ, а состояние (II) характеризуется стабилизацией монослоя в присутствии ПВСт. Поэтому неудивительно, что наиболее значительные изменения, связанные с присутствием ртути в водной субфазе, наблюдаются в состоянии (I): площади на звено молекулы ПВСт уменьшаются до 0,58 нм^2/звено (при концентрациях Hg^{2+} 10^{-8} – 10^{-6} М) и до 0,44 нм^2/звено (при концентрации Hg^{2+} 10^{-4} М) при давлении 15 мН/м. Площадь на звено в состоянии (II) изменяется от 0,50 до 0,40 нм^2 при 20 мН/м и от 0,32 до 0,23 нм^2 при 60 мН/м (при изменении концентрации ртути от 10^{-8} до 10^{-4} соответственно). Указанные изменения площади от включения ДТКЭ в смешанный монослой особенно заметны, поскольку во всех случаях площади приведены в расчете на звено молекулы ПВСт. Давление коллапса немного уменьшается и составляет от 56 до 62 мН/м (при площадях от 0,26 до 0,22 нм^2/звено) для смешанного монослоя ДТКЭ/ПВСт = 1:2 на 10^{-4} М $Hg(ClO_4)_2$

Изменения параметров изотерм поверхностного потенциала от площади при концентрации ртути 10^{-4} М являются дополнительным свидетельством образования комплексов между макроциклическим фрагментом ДТКЭ и катионом Hg^{2+}. Таким образом, получены смешанные монослои поливинилстеарата с ДТКЭ, чувствительные к присутствию катионов ртути в водной субфазе в широком диапазоне концентраций, которые могут служить прототипом хемосенсорного наноматериала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 17-03-00536

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Абдрашитов Э.Ф.[1], Бокун В.Ч.[1], Крицкая Д.А.[1], Новикова К.С.[2,3], Сангинов Е.А.[2], Добровольский Ю.А.[2], Пономарев А.Н.[1]

[1] ФИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1, корпус 10
[2] ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1
[3] ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
E-mail: sanginov@icp.ac.ru

Разработка новых протонпроводящих мембран, удовлетворяющих требованиям использования их в составе низкотемпературных топливных элементов (ТЭ), является актуальной задачей. Одним из подходов является модифицирование фторполимеров радиационно-химической прививкой полистирола с последующим его сульфированием [1]. Ранее [2–3], нами был предложен новый метод получения мембран, заключающийся в проведении термической полимеризации стирола в матрице фторполимеров, который позволяет получать новые композитные протонпроводящие мембраны, не уступающие по своим свойствам коммерческим мембранам типа Нафион. Однако из-за плохой сорбции стирола такой метод оказался непригоден для модифицирования политетрафторэтилена (ПТФЭ), перспективность которого определяется высокой термостабильностью и химической стойкостью.

В представленной работе, для модифицирования пленок ПТФЭ нами использован известный эффект образования фибриллярно-пористой структуры в полимерных пленках при их растягивании в адсорбционно-активных жидкостях, способствующий сорбции стирола [4]. Используя этот эффект, синтезированы новые протонпроводящие нанокомпозитные мембраны на основе ПТФЭ путем термической полимеризации стирола в предварительно растянутой пленке ПТФЭ с последующим сульфированием. Получены мембраны с содержанием полистирола до 80 масс. % и обменной емкостью до 2.3 мг-экв/г. Показано, что протонная проводимость мембран, насыщенных водой, достигает 0.25 См/см при 25°С, что в 1.5–2 раза выше проводимости мембран типа Нафион. Сравнительные испытания разработанных мембран в составе модельного ТЭ показали, что их характеристики также в заметной мере превосходят характеристики ТЭ с мембраной Нафион-115.

Благодарность
Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00218).

Ссылки

[1] Nasef M.M., *Chemical Reviews*, **2014**, *114*, 12278
[2] Абдрашитов Э.Ф., Бокун В.Ч., Крицкая Д.А., Сангинов Е.А., Пономарев А.Н., Добровольский Ю.А., *Электрохимия*, **2011**, *47*, 411
[3] Abdrashitov E.F., Bokun V.C., Kritskaya D.A., Sanginov E.A., Ponomarev A.N., Dobrovolsky Y.A., *Solid State Ionics*, **2013**, *251*, 9
[4] Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Ярышева А.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., *Обзорный Журнал по Химии*, **2012**, *2*, 3

ПЕРЕНОС ЖИДКОЙ ВОДЫ И ЕЕ ПАРОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ

Крицкая Д.А.[1], Абдрашитов Э.Ф.[1], Бокун В.Ч.[1], Пономарев А.Н.[1], Сангинов Е.А.[2], Добровольский Ю.А.[2],

[1] ФИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1, корпус 10

[2] ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

E-mail: sanginov@icp.ac.ru

Исследована зависимость скорости переноса жидкой воды и ее насыщенных паров через коммерческие (Нафион и МФ-4СК) и синтезированные (пленки поливинилиденфторида (ПВДФ), полипропилена (ПП), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), модифицированные сульфированным полистиролом) протонпроводящие мембраны от их толщины. Установлено, что при комнатной температуре скорость переноса воды и ее насыщенных паров через мембраны практически не зависит от типа мембран и их толщины (в диапазоне 60 – 250 мкм), а скорость переноса насыщенного водой воздуха на порядок ниже, чем скорость переноса жидкой воды (Рисунок 1). Независимость потока воды и ее пара от толщины мембран и их химической природы позволяет заключить, что при максимальном увлажнении перенос воды лимитируется процессами сорбции и десорбции воды. При переносе жидкой воды скорость переноса определяется скоростью испарения воды с поверхности мембраны, а при переносе паров воды – скоростью сорбции паров мембраной из газовой фазы. Полученные результаты представляют практический интерес для оптимизации работы топливных элементов на основе полимерных протонпроводящих мембран.

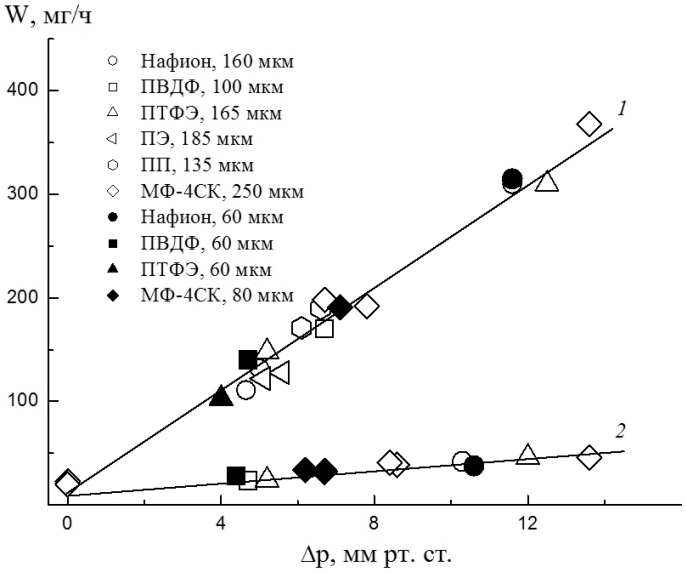


Рисунок 1. Зависимость скорости (W) переноса воды (*1*) и ее насыщенного пара (*2*) через протонпроводящие мембраны от разности давления насыщенного пара и парциального давления паров воды в потоке воздуха (Δp). Влажность потока воздуха 30÷75%. Площадь образца=3 см^2.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Скоротецкий М.С.[1], Сурин Н.М.[1], Свидченко Е.А.[1], Борщев О.В.[1], Пономаренко С.А.[1,2]

[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Профсоюзная д.70, Москва 117393, Россия

[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы д.1-3, Москва 119992, Россия

E-mail:Skoroteckiy@ispm.ru

Полиорганосилоксаны благодаря уникальному комплексу химических и физических свойств, включающему высокую термостойкость, гидрофобность, исключительную дугостойкость, широкий эксплуатационный температурный интервал и высокую радиационную стойкость, широко применяются в различных областях науки и техники. Одним из перспективных методов применения кремнийорганических полимеров является создание на их основе полимерных композиций с люминесцентными свойствами.

В данной работе получены новые функциональные кремнийорганические наноструктурированные люминофоры (КНЛ), излучающие свет в разных областях видимого спектра [1]. Уникальное строение таких люминофоров позволяет вводить в их структуру реакционноспособные группы без изменения их спектрально-люминесцентных характеристик [2]. Термическая обработка растворов полученных реакционноспособных КНЛ в фенилметилсилоксановых олигомерах, содержащих функциональные винильные и гидридсилильные группы, в присутствии платинового катализатора позволила получить сшитые прозрачные кремнийорганические люминесцентные покрытия с массовым содержанием КНЛ до 3%. Сравнение спектров поглощения и люминесценции разбавленных растворов КНЛ в ТГФ со спектрами поглощения и люминесценции сшитых кремнийорганических композиций, показало, что вшитые в матрицу люминофоры практически не взаимодействуют между собой. Данный факт говорит о мономолекулярном распределении КНЛ в матрице и отсутствии агрегации. Полученные в работе новые люминофоры могут быть использованы в сцинтилляционных детекторах ионизирующего излучения, эксплуатирующихся в широком температурном диапазоне (от -50 до +200 °C). А возможность их применения в виде отверждаемых люминесцентных лаков открывает новые области применения, до сих пор не представленные на рынке другими коммерчески доступными материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-01100 мол_а.

[1] S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev et al., *Scientific Reports*, **2014**, *4*, 6549

[2] M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, N.M. Surin et al., *Silicon*, **2015**, *7*, 191

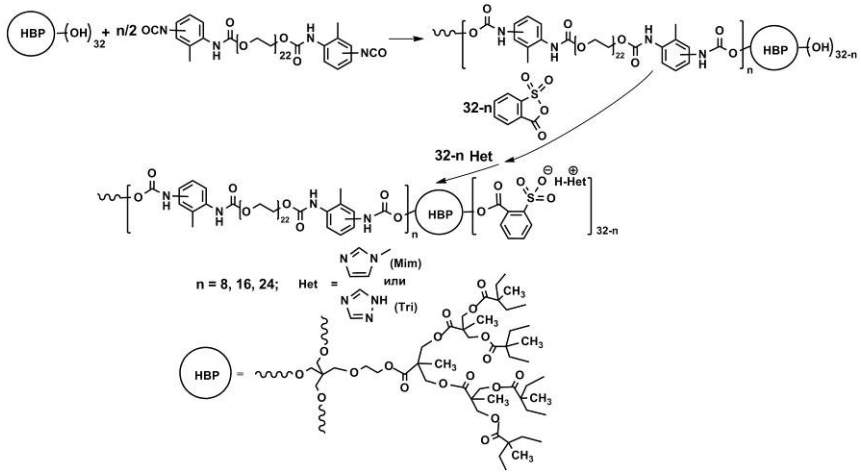
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

Стрюцкий А.В.[1], Клименко Н.С.[1], Гуменная М.А.[1], Собко О.А.[1], Клепко В.В.[1], Шевчук А.В.[1], Кравченко А.В.[2]

[1]Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
02160, Киев, Харьковское шоссе 48, Украина,
valshevchenko@yandex.ru
[2]Институт физико-органической химии и углехимии им. АМ. Литвиненко НАН Украины,
02160, Киев, Харьковское шоссе 48, Украина
viktor.kravchenko@ukr.net

Способные к полимеризации мономерные ионные жидкости (ИЖ) легли в основу создания так называемых полимерных ионных жидкостей (ПИЖ), сочетающих в себе уникальные свойства ИЖ с макросвойствами полимерных систем, что открывает широкие перспективы их практического применения в разных областях науки и техники [1, 2].

В данной работе предложен способ синтеза протонных ПИЖ уретанового типа реакцией алифатического гиперразветвленного полиэфирполиола, содержащего 32 концевые гидроксильные группы, с изоцианатным форполимером на основе олиооксиэтилегликоля ММ 1000 и 2,4-, 2,6-толуилендиизоцианата при разных соотношениях OH : NCO групп (1:0,25, 1:0,5, 1:0,75) с последующим ацилированием гидроксильных групп циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты. Ионно-жидкостные группы вводились в состав полученых олигомерных сульфокислот их нейтрализацией N-метилимидазолом или 1,2,4-триазолом.



Синтезированные соединения охарактеризованы методами фунционального анализа, ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Ионная проводимость данных ПИЖ составляет 10^{-4}-10^{-5} См/см при 100^{o}C в безводных условиях.

Полученные соединения перспективны как ионпроводящие среды с неводным механизмом проводимости для различных электрохимических устройств.

Ссылки

1. Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vygodskii Y.S., *Polymer Sci. B.,* **2016**, V.58, P.73.
2. Yuan J., Meccerreyes D., Antonietti M., *Progr. Polymer Sci.*, **2013**, *V.38*, P.1009.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СШИТЫХ ПЕНОПОЛИОЛЕФИНОВ

Тесаков А.А.[1], Тесаков С.А.[1], Сорокина А.В.[1], Фридман О.А.[2], Панов Ю.Т.[2]

[1] ООО «ЭКЛИП», г. Владимир, ул. Б. Нижегородская, 77
[2] ВлГУ, г. Владимир, ул. Горького, 87
E-mail: eklip.nauka@mail.ru

Химически сшитые пенополиолефины приобретают все большее значение среди других аналогов – пенополиуретанов, пенополистиролов, пенополивинилхлоридов, вытесняя их из многих областей применения. Это обусловлено их лучшими эксплуатационными свойствами, включая полезный срок службы изделий, меньшую токсичность, том числе при возгорании, возможность утилизации. Производство изделий для спорта, амортизирующих и герметизирующих элементов для машин и бытовых изделий, упаковки, обуви и детских игрушек – вот неполный перечень областей применения химически сшитых пенополиолефинов.

В тоже время промышленные марки полиэтилена не отвечают в полной мере требованиям, предъявляемым к полимерному сырью для производства пенополиолефинов. Повышенные требования обусловлены тем, что процесс образования пены носит взрывной характер. При этом, полиэтиленовая матрица в значительном числе случаев разрушается, образуя макропустоты и даже разрывы сплошности изделий.

В целях снижения вязкости расплавов полиэтилена и повышения его разрывного удлинения, нами была сделана попытка использования термоэластопластов (ТЭПов) на различной основе – полипропиленовой, полистирольной, полиоктеновной и полибутеновой.

Проведенные исследования показали, что все марки ТЭПов, позволяют, при их введении в состав полимерной матрицы, решить обозначенные выше проблемы.

Установлено, что соотношение полиэтилена и ТЭПа может варьироваться в широких пределах, обеспечивая получение качественных изделий. Однако следует иметь ввиду, что при увеличении доли ТЭПа, вне зависимости от его химического состава, необходимо увеличивать концентрацию сшивающих агентов. В настоящей работе в качестве сшивающих агентов нами использовались органические пероксиды. В этой связи необходим поиск соагентов сшивки или других сшивающих агентов с тем, чтобы повысить эффективность процесса сшивки, а, следовательно, и собственно процесса получения химически сшитого пенополиолефина.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТИЕНОБИТИОФЕНА

Труль А.А.[1], Агина Е.В.[1], Сизов А.С.[1], Чекусова В.П.[2], Борщев О.В.[1], Пономаренко С.А.[1,3]

[1]Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н.С. Ениколопова, ул. Профсоюзная, д.70, Москва 117393, Россия
[2]Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, пр. Вернадского д.86, Москва 119571, Россия
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1-3, Москва 119992, Россия
E-mail: trul@ispm.ru

Целью данной работы было получение тонких пленок на основе новых органических полупроводников методами вращающейся подложки и Ленгмюра-Шеффера с низким количеством дефектов для использования в качестве активного слоя в органических полевых транзисторах (ОПТ). Для этого были синтезированы тетраметилдисилоксановые димеры (**D2**) несимметричных диалкилпроизводных бензотиено[3,2-b][1]битиофена (**BTBT**) с ундецильным (**Und**), гептильным (**Hept**) и гексильным (**Hex**) спейсером и концевыми гексильными группами **D2-Und-BTBT-Hex**, **D2-Hept-BTBT-Hex** и **D2-Hex-BTBT-Hex.** Выбор полупроводникового ядра BTBT обусловлен высокими электрическими характеристиками диалкильных производных BTBT [1], а также высокой стабильностью в воздушной атмосфере [2]. Дисилоксановая часть изученных димеров способствует самоупорядочению на границе вода-воздух с образованием монослоя [3].

Все изученные производные **BTBT** проявляют электрические свойства, типичные для полупроводников p-типа, а подвижность носителей заряда лежит в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-2} $см^2В^{-1}с^{-1}$. Было обнаружено, что длина алкильного спейсера оказывает существенное влияние на электрические характеристики ОПТ – наблюдается сильное снижение подвижности носителей заряда (на 1-3 порядка) при переходе от димеров с нечетным количеством атомов углерода в спейсере (7, 11) к димеру, содержащему четное количество атомов углерода в спейсере (6). При переходе между молекулами с нечетным числом атомов углерода в спейсере наблюдается увеличение подвижности носителей заряда на порядок при уменьшении числа атомов в спейсере в случае пленок Ленгмюра-Шеффера, а случае пленок, полученных методом вращающейся подложки, подвижность остается на том же уровне. Изготовленные ОПТ стабильны в течение как минимум одного месяца без потери свойств, что позволяет их использовать без инкапсулирования.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-29-05321_офи).

Ссылки

[1] Yuan, Y.B., Giri, G., Ayzner, A.L., et al. *Nature Commun.*, **2014**, *5,* 3005.
[2] Ebata, H., Izawa, T., Miyazaki, E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129(51)*, 15732-15733.
[3] Borshchev, O.V., Sizov, A.S., Agina, E.V., et al., *Chem. Commun.*, **2017**, *53(5)*, 885-888.

ВЛИЯНИЕ СОПРЯЖЕНИЯ ЦЕПИ НА ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(ПИРИДИНИЙ) ТРИФЛАТОВ

Фролов Д.Г., Петров М.М., Махаева Е.Е.

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

Электрохромные вещества (ЭВ) обладают отличительными электрооптическими свойствами. Приложенное напряжение индуцирует протекание окислительно-восстановительных реакций, приводящих к изменению редокс-состояний молекул и спектров поглощения веществ. Одной из перспективных групп ЭВ являются электрохромные полимеры. Для улучшения электрохромных характеристик ЭВ, таких как электрохромный контраст, времена переключения, оптическая стабильность, эффективность окрашивания, используют разные методы, основным среди которых является модификация мономерного звена. Целью данной работы было исследование влияния сопряжения цепи на электрохромные свойства поли(пиридиний) трифлатов.

Основные электрохимические и оптические характеристики образцов были исследованы методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и оптической спектроскопии по схеме трехэлектродной ячейки в водных электролитах: 0.1M KCl, LiCl, KBr. Сравнительный анализ электрохимических свойств тонких пленок сопряженного и несопряженного полимеров показывает, что на вольтамперограммах положения пиков окисления/восстановления тонких несопряженных пленок смещены в сторону уменьшения потенциала. Проведено сравнение спектров поглощения тонких пленок в окрашенном состоянии. Пик спектра поглощения пленки несопряженного полимера смещен в коротковолновую область на 50 нм относительно сопряженной. Показано, что при одинаковой толщине пленок, несопряженный полимер проявляет меньший контраст и большие времена переключения. Замена ионов водных электролитов с K^+ на Li^+ и с Cl^- на Br^- усиливает разницу в электрохромных характеристиках, что объясняется зависимостью ионного транспорта от сопряжения полимеров.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ-МОНОХЕЛИКОВ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Шандрюк Г.А. [1], Беканова М.З. [2], Черникова Е.В. [2], Литманович Е.А. [2], Бондаренко Г.Н. [1], Ежов А.А.[2], Дериков Я.И.[1], Шаталова А.М. [1], Тальрозе Р.В. [1]

[1]Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29.
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (МГУ), 119991 , ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1
E-mail: shandgo@mail.ru

Изучение проблем, связанных с взаимодействием квантовых точек (КТ) с полимерами и его влиянием на свойства нанокомпозитов и характеристики систем, работающих на их основе, является актуальной задачей современных научных исследований.

Получение термодинамически стабильных композитов наночастиц (НЧ) и полимерных матриц возможно при условии достаточного взаимодействия между поверхностью НЧ и полимером. Избыточная поверхностная энергия заставляет НЧ агрегироваться, что приводит к разрушению однородной структуры нанокомпозита. Данную проблему можно решить, используя полимеры, содержащие в своем составе функциональны группы, способные к взаимодействию с поверхностью НЧ, такие как пиридин, тиолы, карбоксильные, фенольные, аминогруппы и т.д. К определенным недостаткам данного способа можно отнести существенную модификацию полимерной матрицы. При достижении содержания уже 10 об. % НЧ доля полимера, участвующего во взаимодействии на межфазной границе, становится доминирующей. Критически изменяются физико-механические свойства полимерной матрицы: растворимость, температуры фазовых переходов, вязкоупругие, диэлектрические и оптические свойства.

Идея нашего подхода состоит в использовании в качестве матриц полимеров–монохеликов, содержащих единственную концевую функциональную группу, способную к связыванию с поверхностью НЧ. Для реализации данной идеи методом контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ-полимеризации) были синтезированы узкодисперсные образцы ПММА и ПС с концевой тиоэфирной группой, которая впоследствии была восстановлена до тиольной. Данные полимеры - монохелики использовались для получения композитов с КТ CdSe диаметром 3 нм.

Полученные материалы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ФЛ, ПЭМ, динамического светорассеяния, ДСК и ДМА. Изучены основные закономерности формирования нанокомпозитов в условиях химического связывания полимерного лиганда с поверхностью КТ и упаковки таких гибридных систем в тонких пленках на поверхности и в объеме материала. Было показано, как влияют на параметры фазовых переходов и величину модуля упругости состав композитов и молекулярно-массовые характеристики монохеликов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00523)

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В КАПЛЕ НЖК НА ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКЕ, ИНДУЦИРОВАННЫЙ АЗОДЕНДРИМЕРОМ

Н.И. Бойко[1], А.В. Емельяненко[1], С.А. Швецов[1,2]

[1] Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1

[2] Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 53

shvetsov@lebedev.ru

Жидкокристаллические дисперсии в различных средах активно изучаются с точки зрения многочисленных приложений (в электрооптике, для создания сенсоров химических веществ и др.). Добавление к НЖК небольшого количества азобензольного дендримера позволяет реализовать структурные переходы в жидкокристаллических каплях под действием ультрафиолетового излучения [1].

В данной работе были изучены структурные переходы в каплях НЖК расположенных на подложках стеклянной ячейки. НЖК были легированы (~0.1 %) карбосилановым дендримером пятой генерации G5 с азобензольными терминальными фрагментами [2]. В качестве растворителя использовался глицерин. Приготовленная дисперсия НЖК заливалась в плоскопараллельные стеклянные ячейки, внутренняя поверхность которых содержала слой ITO. Капли НЖК, осажденные на поверхности подложек, содержали поверхностный точечный дефект (буджум) (рис. 1а,е), который сохранялся при приложении к подложкам ячейки переменного электрического поля (рис. 1б,ж). Облучение светодиодом с длиной волны в максимуме люминесценции λ_{max} = 405 нм приводило к разрушению точечного дефекта (рис. 1в,з). Отсутствие дефекта на оси капли также подтверждалось при приложении электрического поля (рис. 1г,и).

Рассмотренный эффект связан с изменением поверхностной энергии НЖК за счет осаждения молекул дендримера на поверхности капель и последующей цис-транс фотоизомеризации хромофоров.

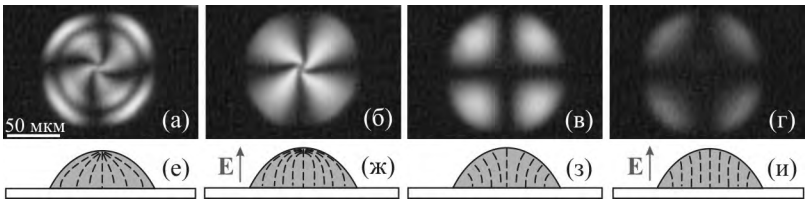


Рисунок 1. Изображения капель НЖК, легированного дендримером G5, в скрещенных поляризаторах: до облучения светодиодом (а) в отсутствие и (б) при приложении электрического поля (f = 1 кГц, U = 10 В). Капли нематика после облучения светодиодом (λ_{max} = 405 нм, I ~ 1 мВт/см^2, t_{exp} = 30 с) (в) в отсутствие и (г) при приложении электрического поля (f = 1 кГц, U = 10 В). На (е)-(и) схематически показаны распределения директора НЖК в каплях.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-43-03010).

Ссылки

[1] G. Lee, F. Araoka, K. Ishikawa, et al., *Part.Part. Syst. Charact,* **2013**, *30*, 847.

[2] А.И. Лысачков, Н.И. Бойко, Е.А. Ребров и др., Известия Академии Наук, **2007**, 12, 2325.

МОНОДИСПЕРСНЫЕ ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Шевченко Н.Н., Панкова Г.А., Шабсельс Б.М.

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. 31*

E-mail: natali.shevchenko29@gmail.com

В последние десятилетия все большую актуальность приобретают вопросы получения и применения хромофорсодержащих частиц. Дисперсии таких частиц используются в иммунологических анализах, для визуализации опухолевых процессов.

С целью получения монодисперсных хромофорсодержащих полимерных частиц в работе был апробирован метод инфильтрации двух красителей в поверхностный слой частиц П(ММА-АМГХ-ДМЭГ) и П(Ст-ВФА-ДМЭГ). Наличие алифатических моногрупп с одной стороны обеспечивает агрегативную устойчивость частиц после их модификации красителем, а с другой, эффективное связывание ряда красителей с образованием ковалентных связей. Показано, что введение карбонатного буфера позволяет ввести в поверхностный слой частиц до 1.2 мг/м^2 красителя активного ярко-красного 6С (АКС). Увеличение концентрации поверхностных аминогрупп частиц П(СТ-ВФА-ДМЭГ) в процессе гидролиза привело к тому, что оптимальным условием для хемосорбции АКС является введение ТЭА. В то время, как на частицах П(ММА-АМГХ-ДМЭГ) с более гидрофильным поверхностным слоем количество сорбированного красителя АКС меньше как в присутствии карбонатного буфера, так и ТЭА.

В случае использования в качестве красителя Проциона ярко-голубого RS (ПГ) наблюдается противоположная зависимость хемосорбции. Максимальное количество красителя в водной дисперсионной среде в присутствии как карбонатного буфера, так и ТЭА характерно для частиц П(ММА-АМГХ-ДМЭГ). Хемосорбция красителя ПГ на частицы П(СТ-ВФА-ДМЭГ), в которых аминогруппа защищена, меньше на 35 % в присутствии карбонатного буфера и 23 % в присутствии ТЭА. Кроме того, оказалось, что количество красителя ПГ сорбированного на частицы П(СТ-ВФА-ДМЭГ) как до, так и после гидролиза не превышает 0.7 мг/м^2.

Исследование электроповерхностных свойств и диаметра частиц проводили до и после связывания с ними хромофоров. После присоединения хромофоров ζ–потенциал приобретает отрицательные значения. Была изучена способность окрашенных частиц к связыванию биолигандов белковой природы на примере модельного белка – бычьего сывороточного альбумина.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (17-03-00771).

СМАЧИВАЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ

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

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: yabl1@yandex.ru

Нами было показано, что воздействие разряда постоянного тока на пленки фторсодержащих полимеров приводит к формированию электретного состояния, а также к заметной и устойчивой во времени гидрофилизации их поверхности и улучшению адгезионных свойств [1–3]. Обработка в разряде постоянного тока является эффективным методом модифицирования поверхности фторсодержащих полимеров, в том числе политетрафторэтилена (ПТФЭ). Данная работа посвящена изучению влияния электретных свойств пленок ПТФЭ, обработанных в разряде постоянного тока, на их смачивание. Электретные свойства пленок ПТФЭ исследовали по методике, подробно изложенной в [4]. Краевой угол смачивания по воде (θ) и эффективный поверхностный заряд измеряли синхронизованно. Теоретическое рассмотрение влияния электретного состояния полимерной пленки на смачивание было проведено с помощью феноменологической модели [5]. Сопоставление экспериментальных данных по релаксации эффективного электретного заряда, кинетики изменения θ при хранении обработанной в плазме пленки полимера в контролируемой среде и теоретических представлений проводили с помощью приведенной ниже формулы, представляющей зависимость θ от эффективной плотности поверхностного заряда σ и полученной из уравнения Юнга при разложении межфазных энергий поверхности раздела в ряд по степеням σ:

$$\cos\theta(\sigma) = \cos\theta_Y + \frac{\sigma^2}{2\gamma C_0}$$

где θ_Y – равновесный (Юнговский) краевой угол смачивания, C_0 – параметр (Ф/м^2), γ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Использование модели позволяет объяснить частичное восстановление гидрофобности, наблюдаемое при хранении модифицированных в тлеющем разряде постоянного тока пленок ПТФЭ.

Ссылки

[1] Gilman A., Piskarev M., Yablokov M., Kechek`yan A., Kuznetsov A., *J. Phys.,Conf. Ser.,* 2014, **516,** 012012
[2] Richkov D., Yablokov M., Richkov A., *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process,* 2012, **107,** 589.
[3] Yablokov M., Piskarev M., Gilman A., Kechek`yan A., Kuznetsov A., *High Energy Chem.* 2015, **49,** 207.
[4] Yablokov M., Kechek`yan A., Gilman A., Ozerin A., *Nanotechnics,* 2011, **2(26),** 86.
[5] Bormashenko E., Multanen V., Chaniel G., Grynyov R., Shulzinger E., Pogreb R., Whyman G., *Colloids & Surf. A,* 2015, **487,** 162.

Секция 4

Теория и моделирование полимерных систем и процессов их получения

Приглашённые доклады

РАЗМЕРНО-ЗАВИСИМЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Arkadii Arinstein[1], Shengwei Deng, Eyal Zussman

Technion – Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel
[1] E-mail: mearin@technion.ac.il

Микроструктура полимерной матрицы в условиях цилиндрического конфайнмента является ключом к пониманию размерно-зависимого термо-механического поведения нановолокон, полученных методом электроспиннинга. Для анализа структур, возникающих в условиях цилиндрического конфайнмента проведено численное исследование (метод «coarse-grained» молекулярной динамики) полимерных систем, приготовленныч с и без предварительного растяжения.

Показано, что при уменьшении масштаба цилиндрического конфайнмента ниже определенного, наблюдается заметное увеличение модуля упругости (см. **Рисунок 1***a*). Оказалось, что наблюдаемое размерно-зависимое механическое поведение системы коррелируют со степенью ориентации полимерных цепей (см. **Рисунок 1***b*).

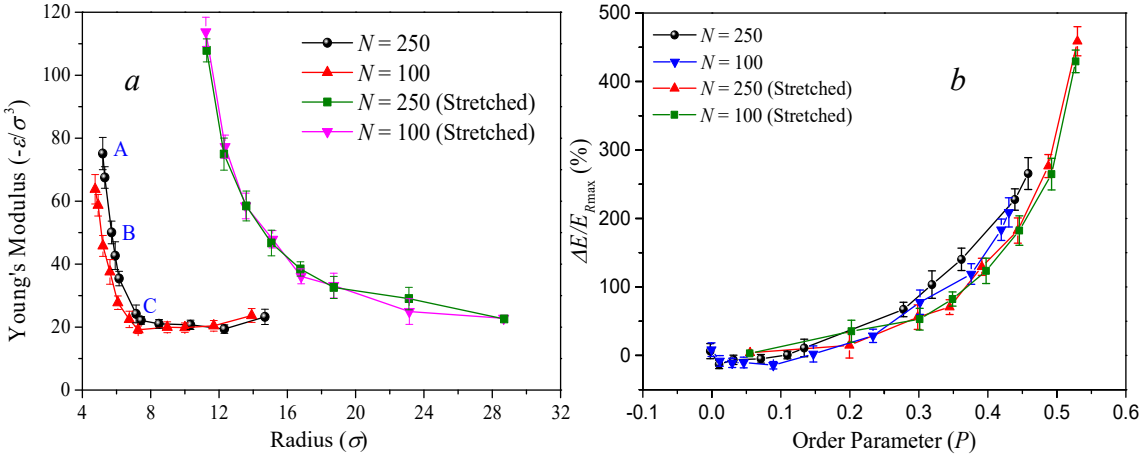


Рисунок 1. Модуль Юнга в зависимости от радиуса волокна (*a*), и параметра порядка (*b*).

Также наблюдались периодические модуляция плотности и ориентации связей в радиальном направлении, причем амплитуда этих модуляций увеличивась с уменьшением радиуса конфайнмента. Такое поведение свидетельствует о том, что цилиндрический конфайнмент повышает упорядочение цепей всего волокна, а не только в приповерхностных слоях. Распределение плотности вдоль оси волокна для систем, приготовленных с и без предварительного растяжения отличались принципиально: нерастянутые волокна имели равномерное распределение плотности, в то время как в растянутых волокон наблюдались флуктуации плотности.

Масштаб перехода к размерно-зависимогу поведению оказался на два порядка меньше, чем наблюдается в реальных экспериментах. Это значит, что конфайнмент затрагивает некий внутренний масштаб волокна, превышающий масштаб отдельных макромолекул; и этот масштаб определяется не отдельными макромолекулами, а надмолекулярными структурами полимерной матрицы.

ДЕНДРОННЫЕ ЩЕТКИ И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ

Бирштейн Т.М.[1, 2], Казаков А.Д.[2], Полоцкий А.А[1, 3]

[1] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31.
[2] Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1.
[3] Санкт-Петербургский национальный университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49.
birshtein@imc.macro.ru

Нетривиальная слоистая “мультипопуляционная” структура плоских дендронных щёток приводит к уникальным свойствам таких щёток, их высокой чувствительности к внешним воздействиям и, в частности, даёт возможность создания термочувствительного молекулярного переключателя на их основе.

Рассмотрена плоская щётка из полимерных звезд (дендронов первой генерации) привитых за один из лучей к непроницаемой плоской поверхности, и исследованы конформации редко привитых к той же поверхности (одиночных) линейных цепей, химически идентичных звездам. Исследовано «переключение» цепи из конформации клубка, привитого к поверхности, в конформацию «цветка», состоящего из погружённого в щётку сильно растянутого «стебля», и находящейся над щёткой клубкообразной «головы». Построена диаграмма состояния цепи в координатах плотность прививки звезд в щетке, длина цепи- переключателя. Показано, что

- Линия точек перехода клубок-цветок начинается как линия переходов второго рода при малой плотности прививки звёзд в щётке, а продолжается (при росте плотности прививки звезд в щетке) как линия переходов первого рода.
- Критическое значение длины цепи при котором происходит переход первого рода, зависит от плотности прививки звезд, убывая с ее ростом.
- Критическое значение длины цепи, при котором происходит переход первого рода при заданной плотности прививки звезд зависит от качества растворителя, оно минимально в атермическом растворителе и возрастает при ухудшении его качества.
- Существует такой интервал длин цепей. что любая цепь из этого интервала, внедренная в щетку, претерпевает переход клубок-цветок при изменении плотности прививки звезд или (и) качества растворителя. Этот интервал тем шире, чем больше число лучей в звездах щетки-матрицы.
- Максимальная длина цепи при переходе (малая плотность прививки) тем больше, чем больше число лучей в звездах щетки-матрицы. Она хорошо согласуется с теоретическим значением длины цепей в эквивалентной щетке из линейных цепей.
- Минимальная длина цепи при переходе (большая плотность прививки) лишь незначительно превышает длину линейного пути в звезде.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 16-13-10485).

ПОЛИМЕРНЫЕ ЗВЕЗДЫ КАК ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

С.Р. Мадуар[1], Т.Ю. Молотилин[1], О.И. Виноградова[1,2]

[1] Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
[2] МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический Факультет, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2
E-mail: oivinograd@yahoo.com

Полимерные сетки долгое время были и остаются под пристальным вниманием физиков, химиков, биологов и материаловедов. В последние годы особый интерес исследователей привлекают микро- и наночастицы на основе сшитых сеток: так называемые микро- и наногели. Сочетая в себе свойства полимерных гелей и коллоидных частиц, такие объекты являются перспективными контейнерами для адресной доставки лекарств, а также функциональными добавками в косметических препаратах и смазочных материалах.

Заметным препятствием в изучении микрогелей является сочетание нескольких масштабов, определяющих свойства этих систем: полимерные звенья характеризуются размером порядка 1-10 нанометров, а сами частицы микрогеля - радиусом 1-10 микрон. По этой причине оказались крайне востребованы огрубленные модели полимерных сеток, позволяющие снизить эффективное число степеней свободы в системе без потери прямой связи с молекулярной структурой полимера. До сих пор предложенные модели позволяли проводить или качественное моделирование микрогелей без прямой связи с полимерной структурой или моделирование наногелей с короткими сшивками, содержащими порядка 10-15 мономеров.

В данной работе мы предлагаем описание сшитых сеток в хорошем растворителе в виде ансамбля полимерных звезд. При этом топология такого геля определяется числом рук у каждой звезды, а длина сшивок — числом мономеров в одной руке. Этот подход позволяет количественно описывать свойства микро- и макрогелей как целого, не теряя при этом информации о строении полимера на уровне отдельных мономеров.

Мы описываем взаимодействие двух полимерных звезд в случае, когда они свободны или связаны друг с другом, а затем переносим эти парные потенциалы на ансамбль звезд, которым является полимерная сетка. В работе получены аналитические выражения для взаимодействия звезд с произвольными длиной и числом рук, а также продемонстрирована эффективность предложенной схемы на примере гелей различной топологии. Проведено компьютерное моделирование типичных экспериментов по изотропному сжатию полимерных сеток как на уровне отдельных мономеров, так и в огрубленной модели. Показано, что результаты полностью согласуются во всем использованном диапазоне параметров.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЕКТОРОВ ДОСТАВКИ ДНК

Гуртовенко А.А.[1]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН,
г. Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В. О., д. 31
E-mail: a.gurtovenko@gmail.com
Web: biosimu.org

Одним из перспективных подходов к лечению наследственных и онкологических заболеваний является внедрение генного материала в ядра клеток-мишеней. С этой целью широко используются различные системы доставки нуклеиновых кислот. В данной работе с помощью современных методов компьютерного моделирования были исследованы невирусные вектора доставки ДНК на основе водорастворимых катионных полимеров [1], а также липидных молекул (липосом) [2,3]. Привлечение моделей высокого (атомистического) разрешения дало возможность получить труднодоступную для большинства существующих экспериментальных методик микроскопическую информацию о кинетике образования и структуре супрамолекулярных комплексов ДНК с рассмотренными векторами доставки. Так, было показано существование двух паттернов связывания ДНК с линейными катионными полимерами в зависимости от химической структуры поликатиона, что может существенно влиять на трансфекционную активность соответствующих векторов доставки [1]. В свою очередь, для векторов на основе липосом было показано, что двухвалентные катионы кальция способны приводить к формированию комплексов молекул ДНК с цвиттерионными (нейтральными) фосфолипидными мембранами [2,3]. При этом катионы кальция играют ключевую роль в стабилизации данных комплексов, поскольку ДНК связывается с поверхностью мембраны за счет образования кальциевых "мостиков" между фосфатными группами липидов и ДНК. В целом, полученные результаты вносят существенный вклад в понимание фундаментальных физических принципов, лежащих в основе функционирования систем доставки нуклеиновых кислот, что в конечном счете будет способствовать созданию новых, более эффективных генных векторов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-03-00446). Для расчетов был использован суперкомпьютер "Ломоносов" (МГУ), а также вычислительный кластер ИВС РАН.

Ссылки
[1] Kondinskaia D. A., Kostritskii A. Yu., Nesterenko A. M., Antipina A. Yu., Gurtovenko A. A., *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 6546.
[2] Antipina A. Yu., Gurtovenko A. A., *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 6638.
[3] Antipina A. Yu., Gurtovenko A. A., *RSC Advances*, **2016**, *6*, 36425.

ИЗГИБНАЯ ЖЕСТКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ

Даринский А.А., Михайлов И.В.

ИВС РАН, Санкт-Петербург, Большой пр.31
a.darinskii@mail.ru

С помощью численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира исследовано влияние разветвленности боковых цепей на изгибную жесткость полимерных щеток в хорошем растворителе. Рассмотрено два типа щеток: плоские щетки, в которых дендроны с различным числом поколений g регулярно привиты к тонкой непроницаемой поверхности (мембране) , и цилиндрические щетки, в которых дендроны привиты к упругой нити, моделирующей основную цепь.

Для плоских щеток харакетеристиками изгибной жесткости являются модули Хельфрика средний модуль изгибной жесткости k_C и гауссов модуль k_G. Их значения определяются по изменению свободной энергии щетки при цилиндрическом или сферическом изгибе. Установлено универсальное соотношение между модулями: $\kappa_G = -64/105\ \kappa_C$. Показано, что при одинаковых значениях плотности прививки σ и степени полимеризации N привитых цепей оба модуля пропорциональны толщине щетки. Поскольку при этих условиях толщина щетки уменьшается с ростом g, абсолютные значения обоих модулей уменьшаются, хотя щетки становятся более плотными. При этом скейлинговая зависимость N^3 сохраняется для модулей при всех рассмотренных значениях g *и* σ.

Для цилиндрических щеток характеристикой изгибной жесткости является наведенная персистентная длина l_p. Ее величина определяется из зависимости изменения свободной энергии щетки при ее изгибе от обратного квадрата радиуса кривизны. В отличие от плоских щеток основную роль в упругости цилиндрических щеток играют переходы привитых цепей с вогнутой на выпуклую сторону изогнутой щетки. Такие переходы минимизируют увеличение свободной энергии, вызванное увеличением концентрации мономерных звеньев на вогнутой стороне щетки при ее изгибе и, соответственно, уменьшают l_p. Показано, что переходы более разветвленных цепей более эффективны, и поэтому наведенная персистентная длина уменьшается с ростом числа поколений g в привитых дендронах при одинаковых значениях их степени полимеризации и плотноти прививки. Скейлинговая зависимость $l_p \sim N^{\lambda}$ не является для цилиндрических щеток универсальной: величина $\lambda<2$ и уменьшается с ростом g.

А.Д. благодарит РФФИ за поддержку (грант 16-03-00775 а)
И.М.благодарит РНФ за поддержку (грант 16-13-10485)

К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ ЭНТРОПИИ МАЛЫХ СИСТЕМ В КОМПЬЮТЕРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

Иванов В.А.[1], Заблоцкий С.В.[1], T. Shakirov[2], A. Böker[2], W. Paul[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1
[2]Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle, 06099 Halle (Saale), Germany
E-mail: ivanov@polly.phys.msu.ru

В последние 10 лет так называемые методы “плоских гистограмм” Монте-Карло внесли большой вклад в понимание фазового поведения различных моделей полимеров. Эти методы позволяют рассчитать с достаточно высокой точностью функцию плотности состояний модельной системы. Но чтобы рассчитать термодинамические величины для исследуемой системы, необходимо связать эту функцию плотности состояний с микроканонической энтропией. В ряде недавних публикаций Дункель, Гильберт и Хенгги [2-4] высказали утверждение, что для более последовательного термодинамического описания малых систем необходимо использовать для энтропии определение Гиббса вместо традиционно используемого определения Больцмана, что вызвало полемику в литературе [4-5]. Энтропия по Больцману представляет собой логарифм плотности состояний при некоторой энергии, а энтропия по Гиббсу – логарифм интеграла от плотности состояний по всем энергиям, меньшим или равным данной энергии. В настоящей работе мы сравниваем полученные с помощью этих двух определений результаты для двух крупнозернистых моделей одиночной цепи – гибко-полужесткого поли-блок-сополимера и поли-аланина.

Кроме того, мы обсуждаем то важное обстоятельство, что в то время как в исследованиях с помощью методов Монте-Карло, как правило, рассматривается только конформационная энергия, микроканонический ансамбль определяется для полной энергии. Мы покажем, как учет кинетической энергии влияет на результаты. Наконец, микроканонический ансамбль должен представлять собой замкнутую механическую систему N частиц. Но из-за инвариантности относительно преобразований Галилея такая система в общем случае имеет два дополнительных закона сохранения – импульса и момента импульса. Мы также покажем, как влияет на результаты учет этих законов сохранения.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке DFG (проект PA 473/10-1) и РФФИ (грант 13-03-91334-ННИО-а) с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] J. Dunkel, S. Hilbert, *Nature Physics*, **2014**, *10*, 67.
[2] S. Hilbert, P. Hänggi, J. Dunkel, *Phys. Rev. E,* **2014**, *90*, 062116.
[3] P. Hänggi, S. Hilbert, J. Dunkel, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **2016**, *374*, 20150039.
[4] R. H. Swendsen, J. S. Wang, *Phys. Rev. E,* **2015**, *92*, 020103.
[5] D. Frenkel, P. Warren, *Am. J. Phys.,* **2015**, *83*, 163.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И АНИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Кудрявцев Я.В.[1], Березкин А.В.[2], Осипов М.А.[1,3]

[1] ИНХС РАН, г. Москва, Ленинский пр-т, 29
[2] Technische Universität München, Germany, Garching, 1 James-Franck-Str.
[3] Department of Mathematics, University of Strathclyde, UK, Glasgow, 26 Richmond St.
E-mail: yar@ips.ac.ru

Методом диссипативной динамики частиц проведено компьютерное моделирование структуры композита на основе микрофазно-расслоенного диблок-сополимера и наностержней. Исследовано влияние различных параметров модели (объемная доля, длина, жесткость наностержней и селективность их взаимодействия с блоками сополимера, состав сополимера) на локальный состав композита и локальную ориентацию наностержней. Показано, что локальный состав системы определяется в основном селективностью взаимодействия компонентов, а ориентация наностержней – их жесткостью. При этом наностержни упорядочиваются преимущественно вдоль границ доменов в областях, где их содержание выше среднего, и в поперечном направлении в областях, где их содержание мало. Максимальная степень упорядочения достигается для неселективных наностержней в области доменной границы. Результаты качественно согласуются с предсказаниями аналитической теории (Eur. Phys. J. E 2016, 39, 126) для модели, в которой наночастицы имеют сферическую форму, однако потенциал их взаимодействия с мономерными звеньями включает, наряду с изотропной, анизотропную часть, которая становится существенной, когда наночастица находится вблизи доменной границы.

Обнаружен эффект изменения типа микроструктуры в диблок-сополимере при изменении селективности наностержней по отношению к его блокам (Рис. 1). Эффект имеет пороговый характер и отсутствует при малом содежании наностержней.

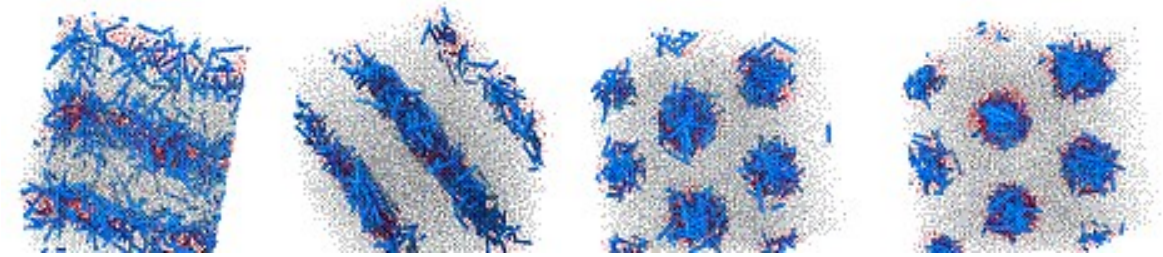


Рисунок 1. Композит диблок-сополимер A_5B_{15} – наностержни с объемной долей ϕ_R = 0.1, длиной N_R = 5 и возрастающей (слева направо) селективностью по отношению к блоку А.

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что в блок-сополимерных нанокомпозитах происходит спонтанная организация и ориентация стержнеобразных наночастиц, что может приводить к пространственной модуляции анизотропных свойств композита.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-10280)

ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧНОСТИ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Олейник Э. Ф., Мазо М. А., Стрельников И. А., Руднев С. Н., Саламатина О. Б.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва,119991 г. ул. Косыгина, 4

В последние годы произошли серьезные, значимые изменения в понимание механизмов пластической деформации неупорядоченных твердых тел и стеклообразных полимеров на атомном/молекулярном уровне. Эти достижения позволили отчетливо увидеть общую физическую картину механического поведения твердых полимеров разной структуры: упорядоченных кристаллов, аморфных стеклообразных и частично кристаллических, а так же понять сходство и различия в их механическом отклике и особенности отклика по сравнению с неполимерными твердыми телами. Наконец стал понятен механизм пластичности стеклообразных полимеров, остававшийся непонятым в течение десятилетий. Численное моделирование деформационных процессов в металлических и полимерных стеклах, пастах, сыпучих и коллоидных стеклах и др. привели к гораздо более глубокому проникновению в физику этих процессов, позволили сформулировать новые представления о механизмах и динамике частиц, связи пластичности с локальной структурой материалов. Сегодня широко принята точка зрения, что для полимерных органических и неполимерных стеклообразных материалов характерен качественно единый механизм пластичности. Этот механизм определяется двумя ключевыми процессами: первый – зарождение носителей пластичности в стеклах под действием внешней силы, второй – накопление таких носителей.

В рамках единого механизма в настоящем докладе проводится обсуждение и сравнение деформационного поведения всех указанных типов твердых тел [1-4]. Обсуждаются следующие вопросы: роль свободного объема в пластичности твердых полимеров; размер сегмента единичного события пластического течения при деформации полимерного стекла; роль меж- и внутри-молекулярных взаимодействий в пластичности полимеров; различия в пластическом отклике твердых полимеров при высоких и низких температурах; сравнивается структура носителей пластической деформации в твердых телах различной структуры; рассмотрен механизм запасание энергии при деформации твердых тел – единственный на сегодня экспериментальный метод слежения за кинетикой накопления носителей пластичности в стеклообразных полимерах.

Ссылки

[1] Стрельноков И.А., Балабаев Н.К., Мазо М.А., Олейник Э.Ф. *Высокомолек. соед. А* **2014,** *56*(4), 511.

[2]. Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Mazo M.A., Strelnikov I.A., Koteljansky M.I. *Plastic Deformation: Processes, Properties and Applications.* Ed. by Hubbard D. New York: Nova Sci. Publ., **2016.** Chapter 2. P. 45.

[3] Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шапошникова В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Салазкин С.Н., Олейник Э.Ф. *Высокомолек. соед. А* **2016,** *58*(1), 21.

[4] Олейник Э.Ф., Мазо М.А., Стрельноков И.А., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. Механизм пластичности стеклообразных полимеров. *Высокомолек. соед. С*, **2017**, в печати.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДСК КАК МЕТОДА ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СМЕСЕЙ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Почивалов К.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: pkv@isc-ras.ru

Согласно предложенной нами концепции частично кристаллические (ЧК) полимеры являются однофазными внутренне напряженными (метастабильными), трехмерно-структурированными жидкостями с узлами сетки межмолекулярных связей в виде кристаллитов. В рамках этой концепции впервые были получены оптическим методом истинные диаграммы состояния трех типов смесей ЧК полимера с низкомолекулярными компонентами (с термодинамически хорошим, плохим растворителями и кристаллическим веществом). Эти диаграммы, в отличие от имеющихся в литературе, содержат дополнительную фазовую кривую, отражающую температурную границу превращения исходной двухфазной системы ЧК полимер – низкомолекулярный компонент в однофазную – раствор последнего в ЧК полимере. Появление этой кривой принципиально изменяет термодинамический смысл диаграмм состояния, который детально обсуждается в докладе. В ходе оптических экспериментов были сформулированы представления о протекающих при нагревании бинарных смесей процессах, к которым относятся: растворение (в том числе и по парофазному механизму) низкомолекулярного компонента в аморфных областях полимера; термомеханическая аморфизация полимера в результате совместного действия температуры и давления набухания; и, либо смешения избытка низкомолекулярной жидкости с ее раствором в полностью аморфизованном полимере, либо растворение низкомолекулярного кристаллического вещества в этом растворе. При построении фазовых диаграмм указанных систем широко применяется метод ДСК в предположении, что:

• температуре плавления отвечает максимум эндотермы вне зависимости от того, относится ли она к плавлению чистого полимера или к плавлению его в присутствии низкомолекулярного компонента;

• данные ДСК, полученные для бинарных систем, содержащих полимерный компонент, правомерно обсуждать в рамках представлений, развитых для низкомолекулярных систем;

• экстраполяция полученных при нескольких скоростях нагрева значений температур фазовых переходов к значениям, соответствующим бесконечно малой (нулевой) скорости, дает наиболее достоверную информацию об этих температурах.

С учетом изложенного выше был проведен детальный анализ ДСК термограмм смесей всех трех типов, который позволил заключить, что общепринятые допущения являются некорректными, а метод ДСК не обеспечивает возможность построения истинных диаграмм состояния этих смесей. Вместе с тем он позволяет построить так называемые технологические (динамические) диаграммы, пригодные для ориентировочной оценки условий получения мембран, порошков и функциональных материалов.

ФАЗОВЫЙ РАСПАД ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ РАСТЯЖЕНИИ

А. В. Субботин[†], А.Н. Семенов[‡]

[†]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр. 29, E-mail : subbotin@ips.ac.ru*
[‡]*Institut Charles Sadron, CNRS-UPR 22, Universite de Strasbourg, 23 rue du Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg Cedex 2, France.*

Высокоскоростное растяжение полимерных растворов часто сопровождается выделением полимерной фракции в отдельную фазу, из которой формируется волокно, тогда как растворитель выдавливается на поверхность [1,2]. Это явление широко используется в технологии получения химических волокон, а также распространено в природе, например при образовании паутины. Недавно нами был предложен механизм фазового распада полимерных растворов без зацеплений, основанный на ориентации цепей потоком, при котором происходит изменение баланса действующих между цепями сил притяжения и стерического отталкивания [3]. Показано, что ориентационные эффекты становятся существенными после точки перехода клубок – растянутый клубок, который наблюдается при высокоскоростном одноосном растяжении. Основываясь на анализе свободной энергии, было показано, что индуцированная потоком ориентация цепей приводит к уменьшению их стерического отталкивания и, как следствие, происходит смещение критической температуры фазового разделения. Вычислены спинодаль и бинодаль, а также рассмотрены основные стадии кинетики расслоения раствора и процесс формирования волокна. Полученные результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Литература:

1. R. Sattler, S. Gier, J. Eggers, C. Wagner, *Phys. Fluids* **2012**, *24*, 023101.
2. A.V. Semakov, V.G. Kulichikhin, A.K. Tereshin, S.V. Antonov, A.Ya. Malkin, *J. Polym. Sci. B: Phys Ed.* **2015**, *53*, 559-565.
3. A.V. Subbotin, A.N. Semenov, *J. Polym. Sci. B: Phys Ed.* **2016**, *54*, 1066-1073.

Устные доклады

ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХОСЕВЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ФАЗ В РАСПЛАВАХ V-ОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

М.А.Алиев, Н.Ю.Кузьминых, Е.А.Уголкова

Институт биохимической физики им.Н.М.Эмануэля РАН,
119334 Москва, ул. Косыгина, 4
maaliev@deom.chph.ras.ru

Фазовое поведение монодисперсного расплава полимерных V-образных молекул, состоящих из двух жестких сегментов, соединенных под внешним углом α, исследовано в рамках теории фазовых переходов Ландау. Каждый из сегментов состоит из одинакового количества мономерных звеньев, общее количество звеньев в молекуле есть N. Анизотропные взаимодействия в системе предполагаются в форме Майера-Заупе; параметр этого взаимодействия есть ω. Получено разложение свободной энергии Ландау-де Жена расплава V-образных молекул по степеням нематического ориентационного параметра порядка, коэффициенты данного разложения вычислены исходя из микроскопической модели молекулы [1]. Полученная фазовая диаграмма (Рис. 1) в переменных (α–ωN) содержит области стабильности изотропной (I), одноосевых (N_U^+ и N_U^-) и двухосевой (N_B) нематических фаз. Фазовые переходы из изотропной в одноосевые нематические фазы и из одноосевых в двухосевую нематическую фазу являются переходами первого и второго рода, соответственно. Найдено, что двухосевая фаза стабильна в двух узких областях, расположенных выше двух точек Ландау (α_1–$\omega^* N$) и (α_2–$\omega^* N$), где $\omega^* N$=15, α_1=arccos(1/3)~70.53° и α_2=arccos(-1/3)~109.47°; в этих точках возможен непрерывный переход из изотропной в двухосевую нематическую фазу. Одноосевая (N_U^+) нематическая фаза устойчива при ($0 \le \alpha < \alpha_1$) and ($\alpha_2 < \alpha \le \pi$), в то время как ($N_U^-$) одноосевая фаза стабильна в интервале ($\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$).

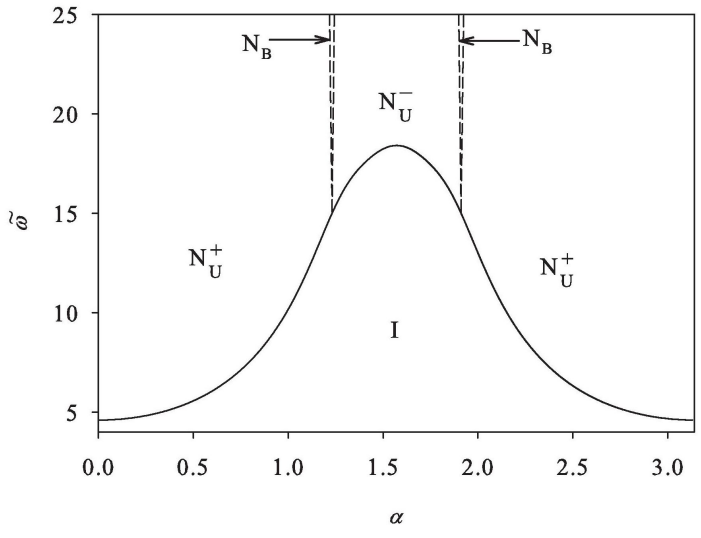


Рис 1. Фазовая диаграмма расплава V-образных молекул.

[1] M. A. Aliev, E.A.Ugolkova, N. Yu. Kuzminyh, *The Journal of Chemical Physics,* **2016**, *145*, 084908

ОЦЕНКА СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА ПОЛИБУТИЛКАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПО ДАННЫМ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Балабаев Н.К.[1], Мазо М.А.[2], Крамаренко Е.Ю.[3]

[1]ИМПБ РАН - филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, 142290, г.Пущино МО, ул. Виткевича, д.1
[2]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Москва, 119991 г. ул. Косыгина, 4
[3]Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 2
E-mail: balabaev@psn.ru

Модели равновесного расплава полибутилкарбосилановых дендримеров были приготовлены по методике, описанной в работе [1]. В расчетной ячейке с периодическими граничными условиями в форме косоугольного параллелепипеда находились 27 дендримеров заданной генерации (от 3-й до 7-й). 4-функциональным ядром дендримера являлся атом Si. Узлы ветвления – 3-функционаальные группы $Si(CH_3)$. Спейсеры – цепочки из трех CH_2 метиленовых групп. Концевые фрагменты – линейные цепочки $(CH_2)_3(CH_3)$. Сдвиговое течение было организовано путем изменения формы расчетной ячейки, отвечающим заданному градиенту скорости потока dV_X/dy. Сдвиговое напряжение вычислялось по формуле

$$P_{xy}(t) = \frac{1}{V}\sum_{i<j}(r_{\hat{j},x} - r_{i,x}) f_{i\hat{j},y}$$

(крышечка над индексом указывает на то, что берется ближайший образ частицы *j)*.

Коэффициент динамической сдвиговой вязкости μ вычислялся исходя из соотношения: $P_{xy}=\mu\cdot dV_x/dy$. Результаты расчетов показали сильную зависимость вязкости расплава дендримеров от их молекулярного веса и температуры (см. рис.1). Из рисунка видно также, что коэффициент μ сильно зависит от скорости сдвига.

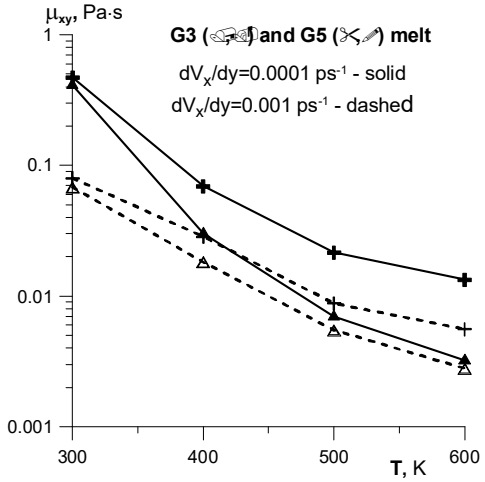


Рисунок 1. Сдвиговая вязкость расплава полибутилкарбосилановых дендримеров 3-й и 5-й генераций в зависимости от температуры и скорости сдвига.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00669). Основные расчеты проведены на суперкомпьютерном комплексе МГУ имени М.В. Ломоносова и вычислительном кластере ИМПБ РАН.

Ссылки

[1] Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu. Macromolecules, **2017**, v. 50(1), pp 432–445.

ТЕОРИЯ КОЛЛАПСА ГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ, ОБУСЛОВЛЕННОГО ДИПОЛЬНЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ

Будков Ю.А.[1,2], Колесников А.Л.[3]

[1] ИХР РАН, г. Иваново, 153045, ул. Академическая, 1
[2] МИЭМ НИУ ВШЭ, Департамент прикладной математики, 123458, Москва, ул. Таллинская, д.34
[3] Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany
E-mail: ybudkov@hse.ru

Будет представлена теория самосогласованного поля одиночной полимерной цепи, растворенной в хорошем растворителе, несущей на каждом мономерном звене свободно ориентируемые постоянные диполи. Предложенная теория учитывает многочастичные дипольные корреляции и эффект диэлектрической гетерогенности вблизи остова полимера по отношению к чистому растворителю. Мы покажем, что дипольные корреляции мономерных звеньев могут быть рассмотрены как парные только в случае, когда полимерная цепь принимает конформацию клубка. В этом случае дипольные корреляции определяются кеезомовским диполь-дипольным притяжением, а также взаимодействием постоянных диполей с диполями, возникающими вдоль полимерной цепи вследствие избыточной поляризуемости полимерной цепи в растворителе. Оба этих эффекта приводят к перенормировке второго вириального коэффициента объемных взаимодействий мономерных звеньев. Мы установим, что в случае, когда диэлектрическая проницаемость растворителя превышает диэлектрическую проницаемость полимерного материала, эффект избыточной поляризуемости конкурирует с электростатическими корреляциями постоянных диполей, приводя к набуханию полимерного клубка. В противном случае, оба эффекта приводят к коллапсу полимерного клубка в глобулярное состояние. В недавних работах [1,2] было показано, что учет дипольных корреляций на парно-аддитивном уровне приводит к переходу клубок-глобула в режиме фазового перехода первого рода. Мы покажем, что учет дипольных корреляций мономерных звеньев на многочастичном уровне сглаживает переход клубок-глобула, делая его непрерывным.

Благодарность
Работа поддержана грантом РФФИ №. 15-43-03195.

Ссылки
[1] A. G. Cherstvy, *J. Phys. Chem B.,* **2010**, *114(16)* 5241.
[2] Prasanta Kundu, Arti Dua*, J. Stat. Mech.* **2014**, *2014* 07023.

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Говорун Е.Н., Чертович А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва 119991, Ленинские горы 1-2
E-mail: govorun@polly.phys.msu.ru

В работе исследовано микрофазное расслоение мультиблок-сополимеров в рамках теории среднего поля в предположении, что пространственное разделение длинных блоков описывается режимом сильной сегрегации, а короткие блоки могут проникать в ”чужие” домены или находиться в межфазном слое. Рассматриваются мультиблок-сополимеры особого типа, состоящие из блоков только двух длин (длинных и коротких) как модель мультиблок-сополимеров с достаточно большой дисперсией по длине блоков. Блок типа A или B с вероятностью p_{sh} состоит из N_{sh} мономерных звеньев и с вероятностью $p_{long}=1-p_{sh}$ состоит их N_{long} мономерных звеньев ($N_{long}/N_{sh}>>1$), при этом длины соседних блоков предполагаются нескоррелированными. Взаимодействие между мономерными звеньями описывается параметром Флори-Хаггинса χ, а число блоков в макромолекулах предполагается большим.

Если блоки A и B сильно несовместимы ($\chi N_{long}>>1$), то происходит микрофазное расслоение. Показано, что важную роль в микрофазном расслоении играют короткие блоки [1]. Во-первых, их проникновение в ”чужие” домены приводит к формированию объединенных длинных блоков в “своих” доменах. Во-вторых, короткие блоки, локализованные в межфазном слое, значительно изменяют поверхностное натяжение. Возможность проникновения коротких блоков в ”чужие” домены контролируется параметром χN_{sh} (χ – параметр Флори-Хаггинса, N_{sh} – длина короткого блока). При не очень больших значениях χN_{sh} размер доменов для случайного сополимера больше, чем для регулярного сополимера, состоящего из длинных блоков, таких же, как и в рассматриваемом случайном сополимере. При фиксированной средней длине блока размер доменов растет с увеличением дисперсии распределения по длине блоков, а интенсивность такого роста зависит от более детальных характеристик этого распределения.

Микрофазное расслоение случайных мультиблок-сополимеров с большой дисперсией по длине блоков возможно и для другого типа сополимеров, а именно для сополимеров, получаемых при конформационно-зависимой модификации по шаблону слоев из расплава гомополимера [2]. Дисперсия по длине блоков для таких сополимеров увеличивается с ростом размера исходных слоев.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00683).

[1] E.N. Govorun, A.V. Chertovich, J. Chem. Phys. **2017** http://dx.doi.org/10.1063/1.4973933
[2] E.N. Govorun, A.A. Gavrilov, A.V. Chertovich, J. Chem. Phys., **2015**, *142*, 204903.

МД МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ В И А ФОРМАМИ ДНК В РАМКАХ КРУПНОЗЕРНИСТОЙ МОДЕЛИ

Зубова Е.А., Ковалева Н.А.

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4, E-mail: zubova@chph.ras.ru

В процессах связывания с белками, транскрипции и репликации молекула ДНК сильно деформируется, в частности, локально меняется конформация рибозных колец. Их конформационная подвижность является одним из главных источников гибкости двойной спирали. Изменение конформации сахаров приводит к переходу от одной геометрической формы двойной спирали (B) в другую (A) (см. рис. 1). Локальный переход в А форму довольно часто происходит для В-ДНК в физрастворе, а также наблюдается при связывании В-ДНК с белками. В настоящей работе методом молекулярной динамики в рамках крупнозернистой модели с явно учтенными ионами [1] изучаются переходы между В и А формами очень короткой двойной спирали ДНК (12 пар оснований) при изменении концентрации соли в водном растворе. Показано, что А форма ДНК, устойчивая при больших концентрациях соли (больших 0.45М), представляет собой динамический конгломерат молекулы и ионов, приходящих из раствора в глубокую большую бороздку и затем покидающих ее. Получена зависимость частоты переходов между формами от концентрации соли. Исследовано влияние трения (вязкости воды) на частоту и механизм переходов.

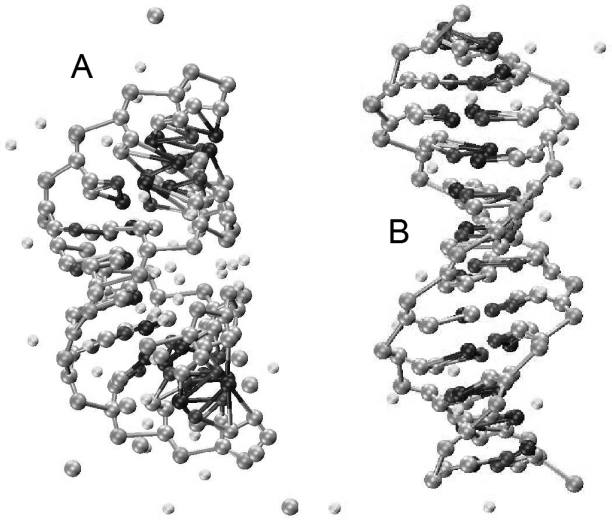


Рисунок 1. А и В формы ДНК в солевом растворе (крупнозернистая модель [1]).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-13-10302). Вычисления проведены в Межведомственном Суперкомпьютерном Центре РАН.

Ссылки

[1] N.A.Kovaleva, I.P. Koroleva, M.A. Mazo, E.A. Zubova, *J. of Molecular Modeling,* **2017**, в печати

СИЛИКОН-УРЕТАНОВЫЙ БЛОК-СОПОЛИМЕР КАК ОСНОВА ДЛЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Комаров П.В.,[1,2] Гусева Д.В.,[3] Рудяк В.Ю.,[3] Халатур П.Г.[1,2]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991 г. Москва, ул. Вавилова, 28, E-mail: pv_komarov@mail.ru
[2] Тверской государственный университет, 170002 г. Тверь, Садовый пер., 35
[3] Московский государственный университет им. Ломоносова, 119899, г. Москва, Воробьевы горы

За последние годы удалось экспериментально обнаружить целый ряд интересных свойств полимерных нанокомпозитных материалов. Например, в т.н. "умных" наноматериалах в результате самосборки (инициированной функциональными группами) могут формироваться супрамолекулярные агрегаты, которые, в свою очередь, способны образовывать различные пространственные наноструктуры.

К таким системам относятся термопластичные силикон-уретановые (TPSU) блоксополимеры, содержащие неполярные блоки на основе полидиметилсилоксана (PDMS) и полярные блоки с уретановыми группами. Благодаря специфическим свойствам блоков TPSU обладают рядом уникальных характеристик: чрезвычайно низкой температурой стеклования, высокой стойкостью к окислению, термостабильностью, гидрофобностью, физиологической инертностью и повышенной газопроницаемостью. Хотя такие сополимеры исследуются достаточно давно, их внутренняя структура пока достоверно не известна.

В докладе обсуждаются результаты крупномасштабного молекулярно-динамического моделирования нанокомпозита на основе наночастиц диоксида кремния и блок-сополимера из PDMS и бис(4-изоцианатоциклогексил)метана (HMDI). Полученные результаты свидетельствуют, что блоки HMDI имеют тенденцию к параллельному упорядочению благодаря водородным связям между ними. В ячейке моделирования наблюдается микрофазное разделение, в результате которого из блоков PDMS и HMDI формируется биконтинуальная фаза. Таким образом, саму матрицу можно рассматривать как самоорганизующийся полимер-полимерный нанокомпозит, поскольку HMDI блоки, соединенные водородными связями, формируют перколирующую армирующую фазу. Это объясняет значительную прочность на разрыв, свойственную таким сополимерам. Также в докладе приводятся данные по влиянию наночастиц SiO_2 на теплофизические и механические свойства TPSU.

Благодарности

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-03-00223) с использованием высокопроизводительных вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования в НИЦ «Курчатовский институт», http://computing.kiae.ru/ и Программного пакета для многоуровневого предсказательного моделирования морфологии, тепловых и механических свойств нанокомпозитов с полимерной матрицей, разрабатываемого в рамках проекта ERA-RUS-14891 (0021028) ООО «Лаборатория Кинтех».

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГОСТИ МИКРО- И НАНОКАПСУЛ

Мадуар С.Р.[1], Виноградова О.И.[1]

[1] *Институт физической химии и электрохимии РАН имени А.Н. Фрумкина,119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*
E-mail: salmad@ya.ru

Тонкие оболочки, такие как полиэлектролитные микрокапсулы, полимерные сферы и оболочки из оксида кремния привлекают особое внимание как кандидаты для направленной доставки лекарств, так как могут реагировать на внешние воздействия. Подобные оболочки могут набухать, сокращаться и даже коллапсировать под действием таких факторов, как pH, концентрация электролита, свет или механическое воздействие, например, зондом атомно-силового микроскопа (АСМ).

В данной работе мы исследуем как физико-химические свойства оболочки (проницаемость и поверхностный заряд) влияют на её упругий отклик при воздействии зондом АСМ, Рис. 1. Капсулы рассматриваются как тонкие заряженные упругие оболочки, помещенные в раствор электролита. Исследуются оболочки различного типа: проницаемые, полупроницаемые и непроницаемые. Мы комбинируем теорию Пуассона-Больцмана для электростатического потенциала с теорией тонких оболочек для описания растяжения капсул. Для проверки теории мы разработали огрубленную модель упругой оболочки для компьютерного моделирования, см. Рис.1.

Нами показано, что электростатическое набухание оболочки есть квадратичная функция поверхностного заряда, и для умеренных зарядов оно может быть описано с помощью линеаризованной теории Пуассона- Больцмана. В случае капсул с различной проницаемостью поверхности мы показали, что сила воздействия зонда F есть степенная функция сжатия и сильно зависит от концентрации инкапсулированного вещества и проницаемости оболочки в согласии с аналитическими выражениями.

В заключение отметим, что нами установлены аналитические выражения для описания компьютерного эксперимента с АСМ для капсул с различным типом поверхности. Разработанный метод компьютерного моделирования и теоретические выражения могут быть применены для изучения деформации биологических и синтетических объектов со специфическими свойствами поверхности (зарядом, проницаемостью).

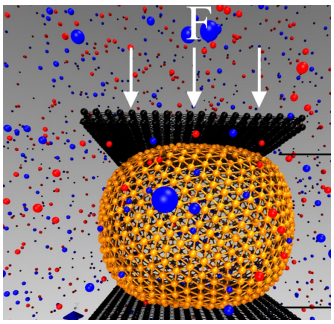


Рисунок 1. Компьютерная модель АСМ эксперимента с упругой оболочкой, зажатой между поверхностями. Для каждого расстояния, H, измеряется сила, F, действующая на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00861)

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВА ПОЛИБУТИЛКАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

Мазо М.А.[1], Балабаев Н.К.[2], Крамаренко Е.Ю.[3]

[1]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, 119991 г. ул. Косыгина, 4; e-mail: mikhail.mazo1@gmail.com
[2]ИМПБ РАН - филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН,
142290 Московская область, г.Пущино, ул. проф. Виткевича, д.1
[3]Физический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова,
Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

Проведено МД моделирование отдельных карбосилановых дендримеров 3–8 генераций в и их расплавов в области температур 300 ÷ 600 К. Расчеты проводились для дендримеров с четырехфункциональным ядром Si, трехфункциональными узлами ветвления $Si(CH_3)$, спейсерами из трех метиленовых групп и концевыми группами $(CH_2)_3(CH_3)$. При моделировании расплавов рассматривались системы из 8 и 27 дендримеров в расчетной ячейке с периодическими граничными условиями. Для каждой из рассматриваемых систем результаты усреднялись по 8 независимым расчетам и вдоль равновесной траектории протяженностью не менее 5 нс. Вычисления проводились с использованием силового поля AMBER и программного комплекса ПУМА. Параметры силового поля и методика проведения расчетов подробно описаны в работе [1].

Рассчитанные значения макроскопических параметров для расплавов и их зависимости от номера генерации такие, как плотность, коэффициенты теплового расширения и самодиффузии находятся в хорошем согласии с доступными экспериментальными данными. Рассчитанная величина теплоемкости в области комнатных температур также оказалась близкой к имеющимся экспериментальным данным. Проведен анализ формы дендримеров, распределения внутри- и межмолекулярной плотности, степени взаимопроникновения дендримеров, анализ подвижности отдельных сегментов и центров масс макромолекул. Показано, что с увеличением номера поколения дендримеров и с увеличением температуры расплава молекулы становятся более сферическими и их внутренние области уплотняются. При этом из-за взаимодействия периферийных областей макромолекул абсолютное значение энергии их межмолекулярного взаимодействия значительно возрастает. Молекулы седьмой и восьмой генераций можно уже рассматривать как плотные шары, обладающих менее плотным и более подвижным периферийным слоем. Это приводит к появлению областей расплава с пониженной плотностью между дендримерами и влияет на упаковку молекул в относительно небольшой расчетной ячейке.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00669). Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова и вычислительного кластера ИМПБ РАН.

Ссылки
[1] Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu. *Macromolecules,* **2017**, v. *50*(1), pp 432–445.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕНДРИМЕРОВ С ПЕПТИДАМИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

И.М. Неелов [1,2] , Е.В. Popova [1,2,3]

[1]Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия
2Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия
3 Институт гигиены, профпатологии и экологии человека, Санкт-Петербург, Россия
i.neelov@mail.ru

Взаимодействие дендримеров и различных олигопептидов исследовано на полноатомных моделях с помощью метода молекулярной динамики. Дендримеры часто используются для доставки лекарственных средств (в том числе противораковых) и биологических молекул (например, ДНК) в различные клетки. Поскольку лизиновые дендримеры являются менее токсичными, чем другие синтетические дендримеры (например, ПАМАМ дендримеры), нами были исследованы системы, содержащие эти дендримеры и различные болезнетворные или терапевтические пептиды имеющие разный заряд. Было показано, что если дендримеры и пептиды имеют противоположные заряды, то образуются стабильные комплексы и исследованы структуры этих комплексов. Такие комплексы могут быть использованы в будущем для направленной доставки терапевтических пептидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (субсидия 074-U01) и РФФИ (грант 16-03-00775). Вычислительные ресурсы предоставлены МГУ (суперкомпьютер Ломоносов).

[1] Denkewalter R.G., Kolc J., Lukasavage W.J.: *Patent.* 4 289872 USA, **1981**.
[2] Falkovich S., Markelov D.A., Neelov I.M., Ilyash M.Yu., P.,.Darinskii A.A, *J.Chem. Phys*.: **2013**, 139, 064903.
[3] Neelov, I.M. et al: *Curr. Med. Chem*.: **2013**, 20, 134-141.
[4] Markelov D.A., Falkovich S., Neelov I.M., Ilyash M.Yu., Matveev V.V., Lahderanta E., Ingmane P.,.Darinskii A.A,: *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2015**, 17, 3214-3226

СВОЙСТВА ЛИПИДОВ БИОМЕМБРАН И ИХ КОМПОНЕНТОВ (КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Рабинович А.Л.

ФГБУН Институт биологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск
185910, ул. Пушкинская, 11
E-mail:
rabinov@krc.karelia.ru

Наиболее распространенные компоненты молекул фосфолипидов биомембран - неразветвленные углеводородные цепи, насыщенные и ненасыщенные. Экспериментальных данных по свойствам липидов (особенно ненасыщенных, и отдельных цепей с двойными связями) крайне недостаточно, и они разрозненны. В этих условиях огромную роль играют результаты компьютерного моделирования [1]. В настоящей работе представлены данные расчетов ряда средних характеристик молекул липидов в бислоях и в изолированном состоянии по результатам моделирования методом молекулярной динамики, и средних характеристик углеводородных цепей молекул липидов – по результатам моделирования методом Монте- Карло.

В частности, установлено, что особенности упорядочения сегментов углеводородных цепей относительно нормали к поверхности бислоя определяются не только местоположением сегмента в цепи (его расстоянием до поверхности бислоя), но и (в бóльшей степени) химическим строением сегмента. Оказалось, что ориентации связей C-C и C-H, которые входят в один и тот же фрагмент данного химического строения, скоррелированы друг с другом; эта корреляция может претерпевать изменения в зависимости от местоположения фрагмента в цепи. Показано, что в кластере бислоя, образованного липидами с цепями определенного строения, существуют разные зоны, в каждой из которых характер ориентационного упорядочения связей и угловых флуктуаций является однотипным.

Установлено, что при определенных изменениях химического строения насыщенных и ненасыщенных углеводородных цепей молекул липидов сохраняется толщина углеводородного слоя липидной мембраны, хотя ее жидкостность меняется. Оказалось, что величина удельной конформационной теплоемкости (приходящейся на один угол внутреннего вращения вокруг простой связи C-C) в полиненасыщенных цепях, меньше, чем соответствующая величина в насыщенных цепях.

В целом выявлены устойчивые тенденции во взаимосвязях между химическим строением жирнокислотных цепей молекул липидов и рядом их свойств; эти результаты могут быть использованы для анализа данных эксперимента об изменениях жирнокислотного состава биомембран, вызванных изменениями внешних условий, и интерпретации происходящих в них процессов.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке средств федерального бюджета (гос. задание № 0221-2014-0033) и гранта 310465 (MembraneNanoPart) программы FP7.

Ссылки
[1] Lyubartsev A.P., Rabinovich A.L., *Biochim. Biophys. Acta – Biomembranes,* **2016**, *1858*, 2483.

СПИРАЛЬНЫЕ БИОПОЛИМЕРЫ КАК СТРУКТУРНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ СИММЕТРИЙНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Талис А.Л.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, ул. Вавилова, 28
E-mail: talishome@mail.ru

Расположение атомов кристалла определяется условием достижения системой минимума энергии Гиббса. Это же расположение определяется инвариантностью системы относительно одной из 230 федоровских групп – набора матриц, полученного из чисто математических соображений, не предполагающих существование атомов и их взаимодействий. Универсальность федоровских групп связана с их определением как групп преобразований трехмерного евклидового пространства E^3. Таким образом, необходимые условия расположения атомов упорядоченной системы могут быть определены посредством симметрийных конструкций, отображающих топологические свойства E^3. Строение спиральных биополимеров (α-спирали, углеводородных цепей - компонентов липидов, ДНК-структур и др.) известно, но вопрос о причинах их устойчивости не ставился. В данной работе показано, что для устойчивости необходимо соответствие этих структур симметрийным конструкциям.

Для структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров, найдена строительная единица - тетраблок; его универсальность обусловлена возможностью вложения в E^3 высокосимметричных неевклидовых подструктур. Тетраблок – это 7-вершинное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров, реализующееся в 3-х вариантах. Выбор тетраблока как математически определенной строительной единицы обусловлен единственностью вложения 7-вершинной минимальной конечной проективной плоскости в разбиение гиперболической плоскости на треугольники с углами $\pi/2$, $\pi/3$ и $\pi/7$ - первым из возможных гиперболических углов [1,2].

Объединение по граням однотипных тетраблоков генерирует спирали с особым соотношением H/R шага спирали H к радиусу R и винтовыми осями из ограниченного набора осей, определяемого 8-мерным аналогом структуры алмаза. Спиральная упаковка тетраблоков с H/R=2.4 и винтовой осью 40/11 (вращение на угол $99^0=360^0\cdot11/40$), в которой атомы N, C_α, C′, O, H занимают выделенные по симметрии положения в тетраблоках, с точностью до 2% определяет экспериментальные параметры α - спирали. Аналогично, оси 30/13 и 30/7 являются осями скрученной β - структуры и π – спирали. Развиваемый подход позволяет априори определить некоторые структурные параметры A-, B- и Z-ДНК [2].

Ссылки

[1] Martin P., Singerman D. *Eur. J. of Combinatorics*, **2012**, *33*, 1619-1630.
[2]. Samoylovich M.I., Talis A. L. *Acta Cryst.*, **2014**, *A.70*, 186-198.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Устынюк Л.Ю.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3
E-mail: leila_ust@mail.ru

В докладе подводятся итоги исследований автора ([1-12] и ссылки в них), выполненных в 2000-2016 гг. и посвящённых моделированию каталитических систем полимеризации алкенов на основе металлоценовых, пост-металлоценовых и других комплексов титана и циркония с использованием квантово-химического метода функционала плотности. Строение активных центров в таких системах и их реакционная способность по отношению к алкенам определяется лигандным окружением переходного металла, природой используемого активатора и рядом других факторов. Исследованы: 1) реакции между компонентами каталитических систем, приводящие к образованию активных и неактивных в полимеризации частиц, 2) реакции полимеризации алкенов в различных каталитических системах, а также 3) возможные пути направленной модификации этих систем с целью повышения их активности, селективности и стабильности, которые включают как модификацию катализатора и активатора, так и введение других соединений, в частности, соединений непереходных металлов.

Благодарность
Автор выражает благодарность всем своим соавторам, и, в первую очередь, профессорам И.Э. Нифантьеву, Б.М. Булычеву и Ю.А. Устынюку за советы и помощь при выполнении настоящей работы, а также Д.Н. Лайкову за создание квантово-химической программы ПРИРОДА. Неоценимый вклад в развитие данного научного направления внесла Э.А. Фушман (1936-2013). Работа была поддержана грантами РФФИ (номера проектов 02-03-32781а, 05-03-33114а, 14-03-00603а и др.).

Ссылки
[1] Ustynyuk L.Y., J. Mol. Catal. A, **2016**, doi: 10.1016/j.molcata.2016.09.027
[2] Ustynyuk L.Yu., Bulychev B.M., Mendeleev Commun., **2016**, 26, 45
[3] Ustynyuk L.Y., Bulychev B.M., J. Organomet. Chem., **2015**, *793*, 160
[4] Ustynyuk L.Yu., Bulychev B.M., Mendeleev Commun., **2015**, 25, 24
[5] Ustynyuk L.Yu., Fushman E.A., Lalayan S.S., Nifant'ev I.E., J. Organomet. Chem., **2012**, *700*, 166
[6] Ustynyuk L.Yu., Fushman E.A., Lalayan S.S., Mendeleev Commun., **2010**, *20*, 266
[7] Ustynyuk L.Yu., Fushman E.A. Mendeleev Commun., **2009**, *19*, 182
[8] Устынюк Л.Ю., Фушман Э.А., Разави А., Кинетика и катализ, **2006**, *47*, 215.
[9] Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V., Topics in Catalysis, **2005**, *32*, 47
[10] Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Besedin D.V., Organometallics, **2003**, *22*, 2619
[11] Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., Organometallics, **2001**, *20*, 5375
[12] Ustynyuk Yu.A., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., Lunin V.V., J. Organomet. Chem., **2000**, *597*, 182

АНАЛИЗ СООТНОШЕНИЙ ЛИНЕЙНОЙ И НЕЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Черпакова Н.А.[1], Кондратьева О.А.[1], Сусоева Д.Е.[2], Теещенко Е.О.[2]

[1]Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, пр-т Ленина 46, индекс 656038
[2]Алтайский государственный педагогический университет, г Барнаул, пр-т Социалистический 126, индекс 656015
E-mail:nadja-cherpakova@mail.ru

На основе многомодовой реологической модели Виноградова-Покровского, были выполнены численные расчёты, наложения периодических деформаций с большой и малой амплитудой на течения полимерных жидкостей. Результаты моделирования наложения малых деформаций показали линейную зависимость напряжения от амплитуды деформации, что согласуется с экспериментальными данными. При исследовании поведения при больших деформациях, была получена нелинейность вязкоупругих свойств, которую можно интерпретировать, с помощью построения фигур Лиссажу. При рассмотрении модели удалось подтвердить увеличение нелинейности отклика образца при увеличении амплитуды колебаний.

Одной из важных характеристик линейной вязкоупругости являются компоненты динамического модуля: модуль сдвига и модуль потерь. Мы посмотрели, как влияет n-число мод на точность построенных моделей. Это связано с тем, что в литературе часто рассматриваются десяти- и более модовые приближения. Для этого были построены частотные зависимости компонент динамического модуля для одного, трех и пяти модовых приближений[1].

В результате проведенный анализ показал, что для обеспечения точности расчетов по реологическим моделям нет необходимости учитывать большое число мод. Для инженерных расчетов достаточно учитывать три или пять релаксационных процесса.

При больших деформациях, отклик оказывается непропорциональным воздействию. Удобным способом визуального представления служит построение фигур Лиссажу. Для линейного вязкоупругого поведения эти фигуры являются эллипсами, а в случае нелинейного отклика образца преображаются в фигуры различной формы[2].

В работе были построены фигуры Лиссажу при различной частоте и амплитуде колебаний на основе многомодовой реологической модели Виноградова-Покровского и проведен сравнительный анализ полученных результатов с известными ранее экспериментальными и теоретическими данными, что позволило сделать вывод, что модель позволяет достаточно точно описать поведение полимерных материалов при наложении больших периодических деформаций.

Ссылки

[1] Гусев А.С., Макарова М.А., Пышнограй Г.В. *Инженерно-физический журнал*, **2005,** *том 78 №5*, С. 55-61

[2] Ильин С.О., *Высокомолекулярные соединения,* **2015,** *том 57 №6,* С 568-582

ГЕТЕРОГЕННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Гаврилов А.А. [1], Кос П.И. [1], Чертович А.В.[1]

[1] *МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический факультет. 11991, Москва, Ленинские горы 1-2.*
E-mail:chertov@polly.phys.msu.ru

Классическая кинетическая модель радикальной сополимеризации известна уже более 60-ти лет, однако многие факторы влияющие на состав и строение последовательности растущих сополимеров до сих пор активно дискутируются. Бурное развитие живых механизмов полимеризации выводит эти дискуссии на новый виток, особенно много вопросов и противоречий возникает при гетерогенной живой сополимеризации. Например, когда синтез идет параллельно с расслоением растущих продуктов. Такой механизм называется PIPS (Polymerization Induced Phase Separation) и он является достаточно универсальным и применим даже для статистических сополимеров.

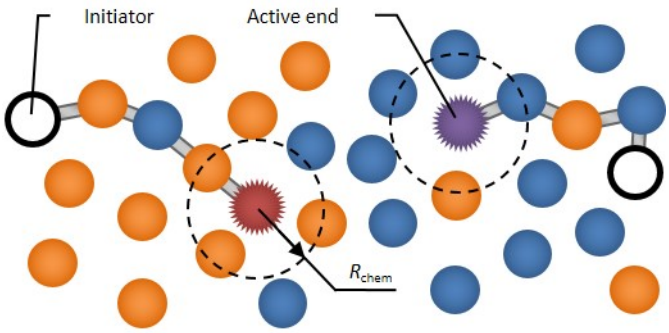


Рисунок 1. Схема моделирования реакции радикальной сополимеризации.

В докладе будет рассказано о построении компьютерной модели гетерогенной сополимеризации, верификации данной модели на хорошо изученных системах и полученных с ее помощью новых результатах. В частности, будут рассмотрены следующие примеры:

- обратимая и необратимая сополиконденсация плохо совместимых мономеров
- радикальная живая сополимеризации стирол-акриловая кислота
- градиентная сополимеризация стирол-винилпирролидон
- эмульсионная сополимеризация бутилакрилат-акриловая кислота

Благодарность
Авторы выражают благодарность Суперкомпьютерному центру МГУ имени М.В.Ломоносова за предоставленные вычислительные мощности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 15-13-30007).

Стендовая сессия

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ СКЛАДЧАТОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СПЕЦИАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Астахов А.М.[1,3], Иванов В.А.[1], Василевская В.В.[2]

[1]Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва 119991

[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, Москва 119991

[3]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, Москва 119991

E-mail: rusmamont@gmail.com

Впервые был введен специальный потенциал взаимодействия между звеньями полимерной цепи, энергия которого уменьшается по мере увеличения расстояния s между звеньями вдоль цепи как s^{-1}. Этот потенциал состоит из потенциальной ямы $U_{const} = -\varepsilon$, отвечающей качеству растворителя, и добавки, зависящей от расстояния вдоль по цепи s как 1/s. Методом Монте-Карло было показано, что такого рода взаимодействия приводят к формированию глобулы с равновесной пространственной доменной укладкой звеньев (Рис. 1). Радиус инерции участка цепи в таких глобулах изменяется с его длиной по скейлинговому закону, характерному для складчатых[1,2] глобул, и данная зависимость остается практически неизменной со временем (релаксации не наблюдается) .

Проведен анализ заузленности конформаций, полученных под действием специального потенциала. Замечательным результатом является то, что в процессе релаксации сложность узла практически не изменяется и остается близкой к нулю.

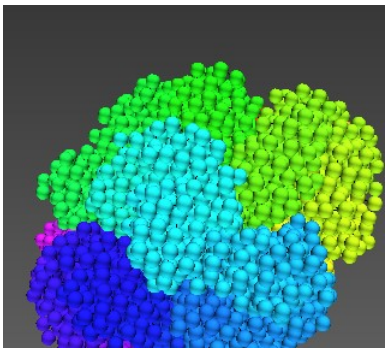


Рисунок 1. Мгновенный снимок глобулы, полученной под действием “специального” потенциала с градиентной раскраской вдоль по цепи, N = 4096.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00745) с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Grosberg A. Y., Nechaev S. K., Shakhnovich E. I., *Journal de physique*., **1988**. *T. 49., №. 12*., С. 2095-2100.

[2] Mirny L. A.,*Chromosome research*., **2011**., *T. 19., №. 1*., С. 37-51

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МИКРОТРУБОК ХИТОЗАНА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Бабичева Т.С., Гегель Н.О., Голядкина А.А., Шиповская А.Б.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83 г. Саратов, Россия
E-mail: tatyana.babicheva.1993@mail.ru

Ранее в работах [1, 2] был описан способ получения полых цилиндрических структур (микротрубок) на основе хитозана из его водно-кислотных растворов. Оценка морфологии, упруго-пластических и биохимических параметров позволила рассматривать микротрубки хитозана как перспективную модель аналогов сосудистых трансплантатов. Продолжая исследования в данном направлении исследование механических свойств и моделирование возможного поведения образцов в живом организме проводили в условиях, максимально приближенным к нативным.

Использовали два образца микротрубок: без и с добавкой порообразователя. Упруго-пластические параметры определяли в модельной жидкой среде (физиологическом растворе) с сохранением исходной формы микротрубки в виде полого цилиндра. Образцы имели близкие значения разрывного напряжения и относительного удлинения при разрыве. Отличия заключались в значениях модуля Юнга, которые составили 5.1 и 11.5 МПа для образца без и с добавкой порообразователя, соответственно.

Методом конечных элементов проведено виртуальное тестирование микротрубок с целью прогнозирования их поведения в организме человека. Была поставлена и решена связная упруго-гидродинамическая задача с учетом реальных параметров нативных артериальных сосудов и окружающих тканей. При моделировании физиологических условий учитывали цикличность кровяного давления. Особое внимание уделено распределению значений напряжения и деформации в зоне контакта тканей артериальной стенки с микротрубкой.

Выявлено, что при внедрении в артериальный сосуд образца микротрубки без порообразователя распределение значений напряжения и деформации в зоне контакта носит равномерный характер. Микротрубка с порообразователем, несмотря на более высокое значение модуля Юнга, разрушается в зоне контакта. Последнее обусловлено достижением критических значений напряжения в образце. Таким образом, моделирование виртуального внедрения микротрубок в организм человека может рассматриваться как информативный метод прогнозирования поведения образцов в физиологических условиях.

[1] Gegel N.O., Shipovskaya A.B., Vdovykh L.S., Babicheva T.S., *J. Soft Matter*, Vol.2014, Article ID 863096, 9 p.

[2] Гегель Н.О., Бабичева Т.С., Шиповская А.Б., *Бутлеровские сообщения*, 2015, Т.41, № 3, С.44-53.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта № 16-33-00953.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

Бабуркин П.О.,[1] Барабанова А.И.,[2] Комаров П.В.[1,2]

[1] ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Тверь, Садовый пер., д. 35
[2] ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»
119991, Москва, Вавилова, д. 28
E-mail: guppy_oc@mail.ru

Благодаря появлению методов синтеза сополимеров с помощью контролируемой радикальной полимеризации открылись новые возможности для целенаправленного получения ранее не существовавших макромолекул, способных имитировать базовые функции ферментов [1]. В связи с этим является актуальным сначала предсказать, а потом синтезировать такую последовательность из небиологических строительных блоков, которая была бы способна за счет самосборки формировать целевую функциональную наноструктуру — синтетическую глобулу с локализованными на поверхности каталитически-активными группами.

Целью настоящей работы являлось создание модели для предсказания условий лабораторного синтеза блокА-АВ-сополимеров на основе N-винилкапролактама (VCL) и N-винилимидазола (VI), которые могут служить модельной основой искусственных ферментоподобных глобул. В нашем случае компьютерное моделирование воспроизводит основные особенности лабораторного синтеза, который предполагается осуществлять в ходе двух этапов: 1) получение полиVCL-блока, 2) присоединение к нему сополимерного блока из полиVCL и полиVI в условиях «хорошего» растворителя для VCL и VI, которым является диметилформамид. Для реализации компьютерной модели используется метод диссипативной динамики частиц, относящийся к мезоскопическим методам моделирования. Основные параметры построенной модели: длина цепи сополимера (N), доля полярных сомономеров в реакционной смеси (f_P) и длина первого полиVCL-блока (L). Коллапс полученных цепей, для проверки их способности формировать водорастворимые глобулы, осуществлялся в условиях «плохого» растворителя для блоков из VCL и «хорошего» для блоков из VI (водный раствор). На основе полученных результатов сделаны следующие выводы: цепи с $N \leq 100$ являются слишком короткими для формирования глобул с двуслойной морфологией «ядро-оболочка». Для $N = 200$ и 400 компактные глобулярные структуры возникают, когда $f_P \leq 0.7$, а доля полиВКЛ-блока в цепи сополимера составляет ~ 25%.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00544) в ИНЭОС РАН. Все расчёты были выполнены с использованием ресурсов СКЦ МГУ имени М.В. Ломоносова, кластер “Ломоносов-2”.

Ссылки

[1] Барабанова, А.И., *Доклады Академии Наук,* **– 2015.** – Т. 465.– С. 178- 181.

ЭЛЕКТРОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЕТКИ

Округин Б.М.[1], Жулина Е.Б.[2,3], Richter R.P.[1], Leermakers F.A.M.[4], Борисов О.В.[2,3,5],

[1] CIC biomaGUNE, Paseo Miramon 182, 20009 Donostia - San Sebastian, Spain
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр. 31, 199004, Санкт-Петербург
[3] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Кронверкский пр. 49, 197101 Санкт-Петербург
[4] Physical Chemistry and Soft Matter, Wageningen University, Dreijenplein 6, 6703 HB, Wageningen, the Netherlands
[5] Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, F-64053, 2 av. P.Angot, Pau, France
E-mail: oleg.borisov@univ-pau.fr

Численным методом самосогласованного поля исследованы конформации полиэлектролитных цепей, образующих щетку, привитую к нейтральной или заряженной плоской поверхности и погруженную в солевой раствор. Рассмотрены случаи как сильного, так и слабого полиэлектролита. Детально проанализирована структура щетки, привитой к нейтральной поверхности и продемонстрировано качественное различие в форме и характере изменения профиля плотности и распределения свободных концов цепей при изменении концентрации соли в растворе. Показано, что наличие одноименного (по отношению к заряду цепей щетки) заряда на поверхности приводит к формированию узкого двойного электрического слоя противоионами, которые экранирует щетку от поверхности. Напротив, в случае противоположно заряженной поверхности наблюдается выраженное разделение цепей щетки на две популяции – цепи, адсорбированные на поверхности, и цепи, образующие «обедненную» щетку. В случае сильного полиэлектролита доля цепей в адсорбированном состоянии определяется соотношением заряда поверхности и заряда щетки. В случае же слабого полиэлектролита взаимодействие с поверхностью вызывает дополнительную ионизацию цепей, что позволяет уменьшить долю адсорбированных цепей, экранирующих заряд поверхности. В случае противоположно заряженной поверхности продемонстрирован сложный и немонотонный характер изменения средней толщины щетки как функции концентрации соли в растворе, что обусловлено различным конформационным откликом адсорбированных на поверхности и вытянутых в раствор полиэлектролитных цепей. Получены зависимости конформационных характеристик щеток от величины поверхностного потенциала.

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА ПАВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ МИЦЕЛЛ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИССИПАТИВНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ

Буглаков А.И.[1], Маркина А.А.[1], Иванов В.А.[1], Комаров П.В.[2,3]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1
[2]Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, ул.Вавилова 28
[3]Тверской государственный университет, Тверь, ул.Желябова 33
E-mail: buglakov@polly.phys.msu.ru

Мы разработали крупнозернистую модель для моделирования формирования пленки из водных растворов полимерных коллоидных частиц, стабилизированных ПАВ, методом диссипативной динамики частиц [1]. В соответствии с полученными результатами и анализом литературных данных по процессу деэмульсификации сделан ряд выводов относительно стабильности эмульсий в тонких пленках.

Коллоидное поведение регулируется химическими группами или молекулами на поверхности, которые имеют свойства, отличные от тех, которые расположены в объемной фазе или в растворе. Стабильность коллоидной эмульсии зависит от степени сродства к растворителю, в котором находятся коллоидные частицы. Двойной электрический слой играет ключевую роль в механизме электростатической стабилизации коллоидов.

Незаряженные коллоидные частицы имеют тенденцию к агрегации. Заряженные коллоиды могут вести себя по-разному в зависимости от силы электростатического взаимодействия. Увеличение концентрации низкомолекулярной соли до определенной величины снижает отталкивающее электростатическое взаимодействие поверхностей коллоидных частиц, снижая энергетический барьер, и в результате это приводит к коагуляции коллоидных частиц в эмульсии. Таким образом, если мы хотим дестабилизировать эмульсию частиц, мы должны добавить немного соли в эмульсии (может быть на завершающей стадии процесса формирования пленки). Если мы хотим стабилизировать небольшой размер мицелл в эмульсии, нам нужно найти оптимальное значение зарядов (например, оптимальное значение добавленной соли). И при слабом электростатическом вкладе и при сильном вкладе мелкие мицеллы неустойчивы, коагулируют в мицеллы большего размера, и это должно дать однородные пленки.

Благодарность
Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-99516).

Ссылки
[1] Groot R. D., Warren P. B., *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 4423.

ПОЛЯРИЗУЕМЫЙ ПОЛИМЕР В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ: ТЕОРИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ И ЗА ЕЕ ПРЕДЕЛАМИ

Будков Ю.А.[1,2], Колесников А.Л.[3]

[1] ИХР РАН, г. Иваново, 153045, ул. Академическая, д. 1
[2] МИЭМ НИУ ВШЭ, Департамент прикладной математики, 123458, Москва, ул. Таллинская, д.34
[3] Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany
E-mail: ybudkov@hse.ru

Будет представлена теория самосогласованного поля [1,2] поляризуемой одиночной полимерной цепи в среде растворителя в однородном электрическом поле. Будет показано, что независимо от конформации полимерной цепи (клубок или глобула) приложение электрического поля всегда приводит к набуханию полимерной цепи за счет эффекта электрострикции. Более того, при достаточно большом значении поляризуемости мономерных звеньев в режиме плохого растворителя, достаточно сильное электрическое поле может индуцировать конформационный переход глобула-клубок. Мы покажем, что указанные эффекты предсказываются как в рамках простой теории среднего поля, так и теории с учетом многочастичных дипольных корреляций на уровне приближения случайных фаз.

Благодарность
Работа поддержана грантом РФФИ №. 15-43-03195.

Ссылки
[1] Yu. A. Budkov, A. L. Kolesnikov, and M. G. Kiselev, *J. Chem. Phys.,* **2015**, *143* 201102.
[2] Yu.A. Budkov and A.L. Kolesnikov, *Eur. Phys. J. E* **2016**, *39* 110.

МЕЗОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Глаголев М. К.[1], Василевская В. В.[1], Люлин С. В.[2]

[1] *ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28.*
[2] *ИВС РАН, Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., 31*
E-mail: vvvas@polly.phys.msu.ru

Методом компьютерного моделирования были исследованы смеси олигомера (OLA) и полимера молочной кислоты (PLA), определены конформационные свойства PLA в зависимости от концентрации олигомера, рассчитаны коэффициенты диффузии. Исследования проводились в рамках разработанной нами мезоскопической модели PLA, в которой каждое мономерное звено PLA представляется в виде гантельки A-graft-B (рис. 1). Бусинки A, соответствующие сегментам основной цепи PLA, связаны линейно и составляют основную цепь, а каждая бусинка A имеет боковой привесок типа B, соответствующий атомам метильной группы. Для лучшего воспроизведения зависимости свойств расплавов от длины макромолекул концевым звеньям были назначены отдельные типы AS и AE.

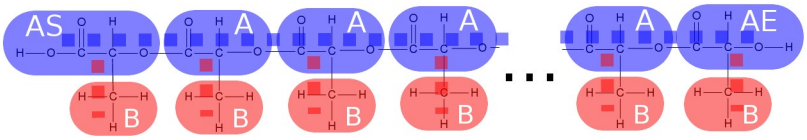


Рисунок 1. Огрубленная модель полимолочной кислоты.

Параметризация модели [1] (подбор потенциалов взаимодействия огрубленных частиц) осуществлялась с помощью пакета VOTCA [2] методом итеративной больцмановской инверсии на основании полноатомных расчетов [3] полимера и олигомера молочной кислоты. Проверка модели показала хорошее соответствие геометрических размеров длинных и коротких полимерных цепей в атомистических и огрубленных расчетах. Модель обеспечивает многократное ускорение при расчетах расплавов полимеров молочной кислоты с различными степенями полимеризации и их смесей с олигомером.

Благодарность
Работа поддержана РФФИ, проект №

Ссылки

[1] Glagolev M. K., Falkovich S. G., Larin S. V., Glova A. D., Lyulin S. V, **2016**, *Сборник тезисов конференции «Современные проблемы науки о полимерах» 14-17 ноября 2016 г., г. Санкт-Петербург*

[2] V. Ruhle, C. Junghans, A. Lukyanov, K. Kremer, D. Andrienko, *J. Chem. Theory Comput.,* **2009**, *5*, 3211

[3] A. D. Glova, S. G. Falkovich, S. V. Larin, D. A. Mezhenskaia, N. V. Lukasheva, V. M. Nazarychev, D. A. Tolmachev, A. A. Mercurieva, J. M. Kenny, S. V. Lyulin, *Polymer International,* **2016**, 65, 892.

НАНОУГЛЕРОДЫ В ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ. НАСТОЯЩЕЕ. БУДУЩЕЕ

Возняковский А.П., Борейко Н.П.

[1]*Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В.Лебедева», Гапсальская ул., д.1.*
E-mail:voznap@mail.ru

Тенденцией современного полимерного материаловедения является широкое использование аллотропных форм наноуглеродов в качестве модификатора полимерной матрицы – получение полимерных нанокомпозитов. Прежде всего, это связано с попытками выйти за рамки ограничений чисто синтетических возможностей получения материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных параметров – достижением эффекта усиления. И хотя высокодисперсные наполнители известны в полимерном материаловедении с 19 века, современный этап развития этой области науки стартовал в 2000 году с момента опубликования «Национальной нанотехнологической инициативы» (National Nanotechnology Initiative). В общем случае, механизм усиления полимерной матрицы высокодисперсными веществами, прежде всего, обусловлен формированием новых упорядоченных структур макроцепей как результата полевого воздействия поверхности частиц наполнителя. При выборе в качестве наполнителя/модификатора нанодисперсного вещества, как правило, отталкиваются от модельных представлений, связывающих уменьшение геометрических размеров частиц наполнителя с соответствующим ростом их суммарной площади поверхности и, как следствие, с ростом массовой доли межфазных слоев в полимерной матрице. Эти представления сталкиваются с экспериментально наблюдаемым различием влияния частиц наполнителей сопоставимой дисперсности, но различного происхождения (фуллерены, углеродные нанотрубки, высокодисперсный оксид кремния, детонационные наноалмазы) на конечные свойства материалов. Однако как многообразие архитектуры полимерных молекул (гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры) и их химической природы (углеводородные, перфторированные, элементорганические), так и многообразие форм наноуглеродов дает ясное понимание сложности сведения взаимодействий полимер – наночастица к единому механизму

Понимание же механизма усиления полимерной матрицы нанодисперсными веществами (хотя бы на уровне феменологичеких моделей) - ключевая проблема дальнейшего развития отрасли полимерных нанокомпозитов. В работе на основе, как собственных экспериментальных данных, так и данных анализа литературы рассмотрены модели усиления для различных систем полимер – наноуглерод. В частности, модель усиления рассмотрена с точки зрения химико-информационной модели В. Б. Алесковского. Изложены также экспериментальные результаты по решению такой важной задачи как перевод сухих порошков наноуглеродов (углеродных нанотрубок, детонационных наноалмазов) в высокодисперсное состояние через функционализацию их поверхности гидрофобными радикалами.

Благодарим ЗАО «OCSiAl» за частичную финансовую поддержку данной работы.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОЯ ПРИВИТЫХ К ПОВЕРХНОСТИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ ЦЕПЕЙ OLA В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ PLA

Глова А.Д.[1], Фалькович С.Г.[1], Ларин С.В.[1], Люлин С.В.[1,2]

[1] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф, ул. Ульяновская, д.3, Россия
E-mail: glova.temik@gmail.com

Ковалентная модификация поверхности нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах является одним из наиболее эффективных способов улучшения совместимости компонентов и предотвращения агрегации наночастиц. Известно, что с помощью варьирования структуры межфазной границы “полимер-наполнитель” можно контролировать макроскопические свойства нанокомпозитов [1]. Поэтому изучение слоя молекул, привитых к поверхности наполнителя, представляет большой интерес.

Ранее мы установили, что в композитах на основе полимолочной кислоты (PLA), наполненных поверхностно-модифицированными нанокристаллами целлюлозы (CNC), распределение концов привитых к CNC олигомерных цепей молочной кислоты (OLA) является бимодальным [2]. Данный результат находится в противоречии с литературными данными о структуре полимерных щеток, помещенных в полимерный расплав [3]. Основной целью данной работы является исследование влияния электростатических взаимодействий на структуру слоя цепей, привитых к поверхности CNC, методом молекулярной динамики.

С помощью атомистического компьютерного моделирования методом молекулярной динамики установлено, что в образцах возникает эффект сегрегации привитых цепей. Электростатические взаимодействия приводят к изгибу части пришивок в направлении к поверхности целлюлозы. Показана возможность образования водородных связей между свободными концами OLA и поверхностью CNC. Тем не менее, ключевым фактором, определяющим структурные особенности привитых цепей OLA, являются не водородные связи, а диполь-дипольные взаимодействия.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10485). Расчеты были проведены с использованием вычислительных ресурсов ИВС РАН и суперкомпьютера СКИФ МГУ “Ломоносов”.

Ссылки

[1] Falkovich S.G., Larin S.V., Lukasheva N.V., Nazarychev V.M., Tolmachev D.A., Glova A.D., Mezhenskaia D.A., Kenny J.M., Lyulin S.V., *In book: “Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements”*, edited by Debora Puglia, Elena Fortunati and José Maria Kenny, ISBN: 978-0-323-44248-0, Elsevier Inc., **2016**, Chapter 10, 313.
[2] Glova A.D., Falkovich S.G., Larin S.V., Mezhenskaia D.A., Lukasheva N.V., Nazarychev V.M., Tolmachev D.A., Mercurieva A.A., Kenny J.M., Lyulin S.V., *Polymer International*, **2016**, *64*, 892.
[3] Grest G.S., *Journal of Chemical Physics*, **1996**, *105*, 5532.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПРОТИВОИОНА НА КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИБКОЙ СИЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ЦЕПИ В ХОРОШЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Гордиевская Ю.Д.[1], Крамаренко Е.Ю.[1]

[1]МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический Факультет, Москва, 119991 Ленинские горы 1 строение 2.
E-mail: gordievskaya@polly.phys.msu.ru

В работе методом молекулярной динамики было проведено моделирование гибкой сильно заряженной полиэлектролитной цепи в условиях хорошего растворителя с противоионами разного типа. Показано, что в случае малополярных растворителей цепь осуществляет непрерывный переход из глобулярного состояния в вытянутую конформацию при увеличении размера противоиона. Это связано с появлением значительного стерического ограничения для изгиба цепи [1]. Продемонстрировано, что при конденсации противоионов на сильно заряженную полимерную цепь не происходит образования долгоживущих ионных пар, осуществляется свободная диффузия противоионов вдоль цепи или в объёме глобулы [2].

Осуществлен анализ полиэлектролитных систем в случае наличия противоионов двух разных размеров (маленькие и громоздкие) и влияния процентного соотношения между ними [3]. Равновесные состояния полиэлектролитной цепи существенно зависят от количественной пропорции маленьких противоионов к громоздким в малополярных растворителях. Показано, что в данных системах процесс конденсации Маннинга для маленьких противоионов происходит интенсивнее, что обуславливается стерическим фактором. В случае глобулярных конформаций цепей обнаружены структуры, в центре которых располагались маленькие противоионы, а громоздкие – во внешней оболочке. Также описаны эффекты при добавлении соли в систему. Во-первых, осуществляется экранирование электростатических взаимодействий в полярных растворителях, что приводит к уменьшению размера заряженных цепей. Во-вторых, добавление соли способствует коллапсу цепей в малополярных растворителях в случае значительного содержания громоздких противоионов, который не реализуется в отсутствии соли.

[1] O. E. Philippova, A.M. Rumyantsev, E.Y. Kramarenko, A.R. Khokhlov, *Macromolecules,* **2013**, *46*, 9359–9367
[2] Gavrilov A.A., Chertovich A.V., Kramarenko E.Yu., *Macromolecules,* **2016**, *49*, 1103-1110
[3] Rumyantsev A.M., Abhishek P., Saswati G.R., Priyadarsi De, Kramarenko E.Yu., *Macromolecules,* **2016**, *49*, 6630-6643

НЕДИССИПАТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПРИ ДЕЙСТВИИ АТФ ВСЛЕДСТВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР СВЯЗАННОЙ ВОДЫ С НАПРАВЛЕННЫМИ Н-СВЯЗЯМИ

Бульенков Н.А., Желиговская Е.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, к. 4
E-mail: lmm@phyche.ac.ru

Один из основных принципов биологии — организация [1]. Это означает, что части, составленные вместе определенным образом, образуют новую единицу — систему, обладающую не просто суммой свойств составляющих ее частей, но и вызванными их взаимодействием новыми свойствами [1]. Живую материю следует рассматривать как неразделимую систему из воды и органического вещества [1]. В этом случае новые свойства возникают вследствие образования вокруг биомолекул упорядоченных гидратационных оболочек, которые в свою очередь влияют на конформации этих биомолекул [1–3]. Поэтому, согласно А. Сент-Дьердьи [1], биологические функции могут фактически заключаться в образовании и нарушении водных структур. В частности, сокращение мышцы может вызываться разрушением гидратационной оболочки миозина, которая восстанавливается при восстановлении мышцы [1].

Энергия, выделяемая при расщеплении АТФ, может поглощаться образующимися при этом напряженными кластерно-стержневыми структурами воды из неевклидовых модулей, составляющих гидратационные оболочки биомолекул [2]. Оценка запасенной ими упругой энергии с использованием упругих характеристик льда Ih показывает, что для абсорбирования энергии, выделившейся при гидролизе одной молекулы АТФ с образованием АДФ и PO_4^{3-}, требуется образование стержня связанной воды длиной ~60 Å из ~153 молекул воды. Разрушение этой структуры возможно путем ее кооперативного преобразования во фрагмент структуры льда Ih с одновременным превращением его в жидкую воду. Подобные стержни могут оказывать воздействие на головки миозиновых нитей, что и будет вызывать движение нити относительно актиновых волокон.

Каждая нить миозиновых цепей окружена шестью актиновыми нитями. Показано, что мотив подобного размещения актиновых и миозиновых нитей в пространстве задается фрактальной сеткой, производной от сетки ПС воды. Подобный гексагональный мотив сетки распространен также в структурах клатрина, поверхностей цитоплазматических мембран и др., причем размеры больших и малых отверстий в них совпадают с размерами рассматриваемой фрактальной сетчатой структуры [4].

Ссылки

[1] А. Сент-Дьердьи. Биоэнергетика. М.: ГИЗ физ.-мат. литературы, 1960.
[2] Бульенков Н.А., О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии, *Биофизика*, **1991**, *36(2)*, 181–243.
[3] Бульенков Н.А., Желиговская Е.А., Роль связанной воды и осадителей в самоорганизации биокристаллов, *Журн. структур. химии*, **2014**, *55 (Приложение № 1)*, S30–S40.
[4] Bulienkov N.A., Zheligovskaya E.A., *Structural Chemistry*, **2017**, *28(1)*, 75–103.

ПОСТРОЕНИЕ КРУПНОЗЕРНИСТОЙ МОДЕЛИ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ, МОНОКЛИННОЙ И ТРИКЛИННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ И ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ НИМИ

Зубова Е.А., Стрельников И.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Савин А.В., Маневич Л.И.

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, ул. Косыгина, 4, E-mail: zubova@chph.ras.ru

До сих пор считалось, что крупнозернистая модель полиэтилена (модель из “объединенных атомов”, в которой группа CH_2 заменяется одним зерном) не может воспроизвести обычную для этого полимера орторомбическую кристаллическую фазу. Мы показываем, что если зерно смещено относительно центра атома углерода к атомам водорода по биссектрисе угла CCC, то при определенных геометрических параметрах (величине этого смещения и ван-дер-ваальсовом радиусе зерна) эта модель воспроизводит все три известные кристаллические фазы ПЭ. Мы параметризуем силовое поле модели по спектру неупругого рассеяния нейтронов и данным КР и ИК спектроскопии. Рассмотрены три варианта модели, в которой, помимо ван-дер-ваальсовых взаимодействий зерен, (1) учитываются “валентные” связи между зернами, “валентные” и “торсионные” углы [1], (2) наряду с валентными связями, валентными и торсионными углами, введены и перекрестные члены [2], и (3) разделены центры валентных и невалентных взаимодействий (анизотропная модель) [2]. Для каждого случая оцениваются возможности воспроизведения параметров кристаллических решеток, баланса межцепных взаимодействий и механических свойств кристаллов. Обсуждается влияние формы потенциала ван-дер-Ваальса на поведение кристаллических фаз крупнозернистого ПЭ в сравнении с полноатомными моделями.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-13-10302). Вычисления проведены в Межведомственном Суперкомпьютерном Центре РАН.

Ссылки

[1] Зубова Е.А., Стрельников И.А., Балабаев Н.К., Савин А.В., Мазо М.А., Маневич Л.И. *Высокомолек. соед. А.,* **2017,** *Т. 59* № 1, 101

[2] Стрельников И.А., Зубова Е.А., Мазо М.А., Маневич Л.И. *Высокомолек. соед. А.,* **2017,** *Т. 59* № 2

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИССИПАТИВНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ

Иванов В.А.[1], Маркина А.А.[1], Гусаров Д.М.[1], Комаров П.В.[2,3]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1
[2]Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, ул. Вавилова 28
[3]Тверской государственный университет, Тверь, ул.Желябова 33
E-mail: ivanov@polly.phys.msu.ru

Целью работы являлось установление связи между химическим строением полиуретанов и их макроскопическими механическими свойствами с помощью мезоскопического («крупнозернистого») компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц [1].

В работе рассматривается моделирование процесса фазового расслоения в модельных системах полиуретанов, процесса сшивания и деформации сшитой сетки. Получены данные по морфологии расплава и распределения по размеру возникающих в системе доменов из взаимно притягивающихся мономерных звеньев, разработан алгоритм сшивки и найдены механические свойства моделируемых систем.

В работе используется метод диссипативной динамики частиц, который подходит для правильного описания происходящих в данной системе процессов. Также в работе предложено несколько способов представления молекул полиуретанов в виде огрубленных моделей и несколько вариантов сшивания этих систем в полимерную сетку, что позволяет оценить влияние различных факторов на результат при построении модели.

Показано, что на результат могут влиять такие факторы как схема огрубления, процедура сшивания, значения параметров взаимодействия, наличие исключенного объема и температура, время уравновешивания на стадии микрорасслоения.

Благодарность
Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-99516).

Ссылки
[1] Groot R. D., Warren P. B., *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 4423.

ПЕРЕХОД КЛУБОК-«ЦВЕТОК» ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ВНЕДРЁННОЙ В ПОЛИМЕРНУЮ ЩЁТКУ ИЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Казаков А. Д.[1, 2], Полоцкий А. А.[2, 3], Бирштейн Т. М.[1, 2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская д. 3
[2] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31
[3] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр.49
alexander.d.kazakov@gmail.com

В последние годы начаты активные исследования щёток, образованных прививкой к поверхности цепей сложной архитектуры, в частности, регулярно разветвлённых дендритных макромолекул, или дендронов. В настоящей работе с помощью численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира исследовались конформации одиночной линейной полимерной цепи, внедрённой в плоскую щётку из химически идентичных ей привитых звездообразных макромолекул. Изучалось влияние плотности прививки звёзд, образующих щётку, числа их лучей, длины внедрённой цепи, степени полимеризации звёзд и качества растворителя на конформационные свойства цепи.

Показано, что линейная цепь в щётке может принимать конформацию привитого к поверхности клубка или «цветка», состоящего из расположенного внутри щётки сильно растянутого «стебля» и находящейся на поверхности щётки клубкообразной «головы». Переход клубок-«цветок» может быть вызван как увеличением длины цепи, так и изменением свойств полимерной щётки: увеличением плотности прививки звёзд или улучшением качества растворителя. Установлено, что переход имеет черты фазового перехода первого рода, а в области перехода сосуществуют состояния клубка и «цветка». В то же время при низкой плотности прививки переход от конформации клубка к конформации «цветка» при увеличении длины цепи происходит плавно (подобно фазовому переходу второго рода), как аналогичный переход для цепи, внедрённой в щётку из линейных макромолекул. Построена диаграмма состояний линейной цепи, на которой показаны линия точек перехода и границы области сосуществования клубка и «цветка». Длина цепи в точке перехода первого рода уменьшается при увеличении плотности прививки звёзд, то есть при соответствующем росте толщины щётки. Продемонстрировано, что с увеличением степени полимеризации лучей звёзд, область сосуществования двух состояний линейной цепи сужается.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 16-13-10485).

КОНЦЕПЦИЯ ДИФФУЗИИ ГЕЛЯ В КИНЕТИКЕ НАБУХАНИЯ (СЖАТИЯ) СШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Иванов В.А., Карпюк Е.А., Шелковникова Л.А., Гавлина О.Т.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
ivanov@phys.chem.msu.ru

Рассмотрена задача о набухании (сжатии) сферических зерен сшитого полиэлектролитв, в которой процесс представлен как «диффузионное» движение полимерных цепей во внешнюю жидкую фазу. Концепция диффузии геля ранее была разработана и использовалась для описания кинетики набухания (сжатия) слабосшитых гидрофильных гелей, но для более сильно сшитых полиэлектролитов, используемых, например, в качестве ионообменных смол, ранее не применялась.

Представлено теоретическое рассмотрение задачи, исходя из общей макрокинетической концепции моделирования химических процессов. Получаемое в результате решение, которое определяет кинетику изменения радиуса сферической частицы, аналогично известному решению о внутридиффузионной кинетике сорбции вещества сферической частицей постоянного размера из раствора постоянного состава. Однако вместо коэффициента диффузии вещества в зерне в данное решение для набухания зерна сшитого полиэлектролита входит коэффициент, определяемый модулями упругости и сдвиговой деформации полимера, а также коэффициентом трения между полимерной сеткой и жидкостью. Поэтому данный коэффициент называют коэффициентом диффузии геля. Представлены результаты сопоставления теории с экспериментальными данными по набуханию зерен полиметакрилатов.

Концепция диффузии геля может оказаться весьма плодотворной для описания кинетики набухания ионообменных материалов при изменении внешних условий. В этом случае процесс может характеризоваться единственным параметром коэффициента диффузии геля (полимерной сетки). Показано, что значения коэффициентов диффузии для зерен сшитого полиметакрилата коррелируют со значениями коэффициентов диффузии низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ в растворах и показывают, что кинетика набухания ионита определяется в первую очередь не диффузией воды в гель, а более медленной релаксацией (диффузией) полимерных цепей.

ДЕФОРМАЦИОННЫЙ КРИТЕРИЙ РАЗРУШЕНИЯ БИСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Илюхина М.А., Карпюк Е.А.*

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а
ilyukhina@rambler.ru
**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет*

Рассмотрена модель деформационного критерия разрушения бислойных полимерных липидных мембран по величине локального изменения площади, учитывающего механизм возможного разрушения бимолекулярной мембраны, связанный с образованием неустойчивого дефекта в виде сквозной поры.

В основе модели разрушения свободных бимолекулярных пленок лежит концепция двумерного аналога теории кавитации нелетучей жидкости, предложенная впервые Я.Б. Зельдовичем и усовершенствованная Б.В. Дерягиным. Для описания процесса прорыва бимолекулярных пленок этот подход допускает строго количественную трактовку и позволяет сделать однозначные и четкие выводы путем оценки вероятности образования в мембране зародыша надкритического размера.

Представлено теоретическое рассмотрение задачи о вероятности разрушения бимолекулярной пленки вследствие образования в ней неустойчивого сквозного дефекта (поры) при увеличении поверхностного натяжения. Рассмотрена динамика роста дефектов во внешнем поле $E(R)$, определяемом изменением энергии элемента мембраны при образовании в ней поры радиусом R. Динамика сквозных пор обусловлена двумя процессами: одномерным броуновским «движением» дефектов с коэффициентом диффузии D и макроскопическим «движением» дефектов в пространстве радиусов, обусловленным присутствием внешней силы $F = -\partial E(R)/\partial R$. Предложена модель построения зависимости $E(R)$, учитывающая уменьшение поверхностного натяжения бимолекулярной мембраны за счет роста гидрофильных пор. Проведено сопоставление результатов математического моделирования вероятности разрушения элемента бислойной липидной мембраны по предложенному деформационному критерию с существующими результатами экспериментальных исследований по разрушению липидных мембран при увеличении площади их поверхности.

Предложенная модель деформационного критерия разрушения может быть весьма полезной при анализе эффективности внешнего воздействия на оболочечные микроструктуры с целью контролируемого увеличения их проницаемости или разрушения. При этом внешнее воздействие, способное вызвать разрушение или пермеабилизацию мембраны, может иметь различное происхождение. В частности, оно может носить механический характер (акустическое воздействие), иметь электромагнитную или химическую (изменение состава омывающих мембрану растворов) природу.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАМНОГО ПАКЕТА MULTICOMP ДЛЯ МНОГОУРОВНЕВОГО ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ, ТЕПЛОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Потапкин Б. В.,[1] Книжник А. А.,[1] Худобин Р. В.,[1] Ширабайкин Д. Б.,[1] Комаров П.В.,[2,3] Гусева Д.В.,[4] Рудяк В.Ю.,[4] Халатур П.Г.[2,3]

[1] ООО "Кинтех Лаб", 123298 г. Москва, ул. 3-я Хорошевская 12
[2] Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991 г. Москва, ул. Вавилова 28, E-mail: pv_komarov@mail.ru
[3] Тверской государственный университет, 170002 г. Тверь, Садовый пер. 35
[4] Московский государственный университет им. Ломоносова, 119899, г. Москва, Воробьевы горы 1-2

Стоящие на повестке дня задачи по развитию вычислительных методов прогнозирования свойств полимерных наноматериалов продиктованы отсутствием универсальных теоретических подходов для достаточно точного описания физико-химических свойств нанокомпозитов. В этой ситуации основные усилия направляются на разработку гибридных расчетных схем, основанных на концепции многомасштабного моделирования. В настоящее время это наиболее последовательный подход, позволяющий изучать практически любые вещества, исходя из их химического строения, количественного соотношения компонентов и физических условий.

В докладе обсуждается разработка программного пакета MULTICOMP (ПП), предназначенного для совместной распределенной разработки новых нанокомпозитных материалов с использованием технологии многоуровневого моделирования как одним пользователем, так и группой инженеров или исследователей. ПП может запускаться на пользовательских рабочих станциях под управлением ОС Windows 7 или старше, а также ОС Linux. Он позволяет реализовать многомасштабное моделирование сшитых полимерных материалов и нанокомпозитов на их основе с возможностью передачи результатов между различными уровнями моделирования. С помощью ПП можно решать различные научные и инженерные задачи, такие как моделирование влияния наполнителей на микроструктуру образца материала, а также на его механические и теплофизические свойства. Графический пользовательский интерфейс пакета позволяет упростить его освоение пользователями. В качестве демонстрации возможностей MULTICOMP в докладе приводятся результаты моделирования гибридной системы на основе термопластичного силикон-уретанового блоксополимера и наночастиц диоксида кремния.

Благодарности

Данная работа выполнена в рамках проекта ERA-RUS-14891 (0021028) с использованием высокопроизводительных вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования в НИЦ «Курчатовский институт», http://computing.kiae.ru/.

ТРЕХМЕРНАЯ ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ХРОМАТИНА В ЯДРЕ КЛЕТКИ.

Кос П.И.[1], Петров А.И.[1], Гаврилов А.А.[1], Чертович А.В.[1]

[1] МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1
E-mail: kos@polly.phys.msu.ru

В последние годы активно обсуждается вопрос упаковки ДНК в ядре клетки,масштаб порядка нескольких нуклеосом, до сих пор остается предметом споров [1]. В данной работе нами было проведено компьютерное моделирование хроматина с помощью метода диссипативной динамики частиц. Ранее в работе [2] мы показали, что на упаковку хроматина существенно влияет «активность» хроматина и соответсвующая вероятность образования насыщающихся связей между нуклеосомами. В этой работе мы учитывали и оценивали воздействие клеточной мембраны (ламины) на получающуюся конформацию цепи, а также сопоставляли с объемным переходом клубок-глобула. Для неактивного хроматина существует возможность связывания как между собой в топологически ассоциированные домены (ТАД), так и с ламиной в ламина-ассоциированные домены (ЛАД). Доля ЛАДов среди всех доменов составляет ~30%. Одной из главных особенностей ЛАДа является плоская граница. Это вносит существенный вклад в распределение активного/неактивного хроматина при удалении от мембраны ядра.

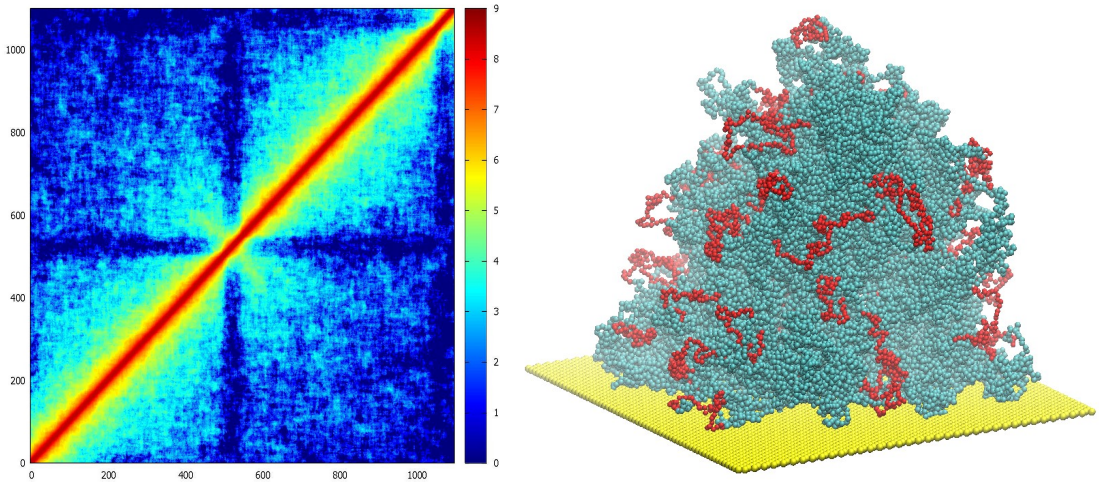


Рисунок 1. Слева усредненная карта контактов вдоль по цепи «скользящим окном» в 2 домена и по 10 независимым конформациям. Справа пример одной 3D конформации.

Благодарность
Авторы выражают благодарность Суперкомпьютерному центру МГУ имени М.В.Ломоносова за предоставленные вычислительные мощности.

Ссылки

[1] J .Dekker, M.A. Marti-Renom, L.A. Mirny, *Nature Reviews Genetics,* **2013**, *14,* 390.
[2] S.V. Ulianov, E.E. Khrameeva, et al, *Genome Research*, **2016**, *26*, 70.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ДИСПЕРСИЙ И РАСПЛАВОВ

Кос П.И.[1], Певная О.С. [1], Гаврилов А.А.[1], Чертович А.В.[1]

[1] МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1
E-mail: kos@polly.phys.msu.ru

В данной работе мы изучаем электростерическую стабильность мицеллярных дисперсий из блоксополимеров с одним заряженным блоком, а также пленки, сформированные из таких мицелл при постепенном удалении растворителя. Работа проведена методом компьютерного моделирования диссипативной динамикой частиц, с явным учетом растворителя и противоионов. Ранее нами уже исследовалась упаковка мицелл из незаряженных блоксополимеров [1] и было показано, что при концентрации больше 50% такие мицеллы необратимо агрегируют. В этой работе мы рассматривали стабильность полиэлектролитных блоксополимерных мицелл, а также изучали полученные после испарения растворителя морфологии конденсированной пленки.

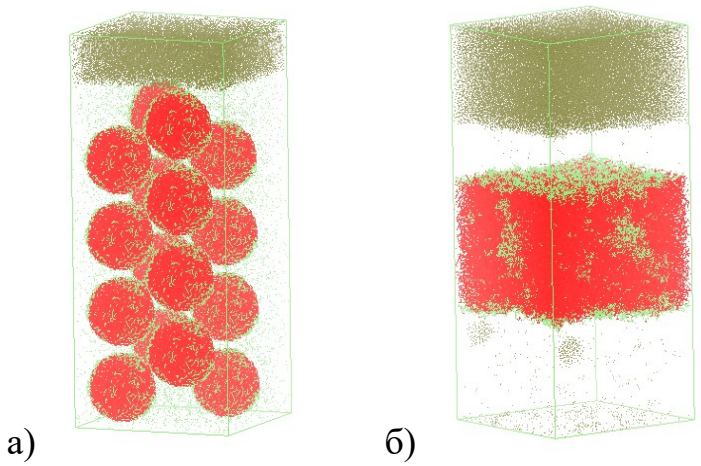


Рисунок 1. Структура стартовой конформации концентрированной дисперсии из блоксополимерных полиэлектролитов (а) и коллапс полиэлектролитных мицелл при удалении части растворителя (б).

Благодарность
Авторы выражают благодарность Суперкомпьютерному центру МГУ имени М.В.Ломоносова за предоставленные вычислительные мощности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 15-13-30007).

Ссылки
[1] P. I. Kos, A. A. Chertovich, *Polymer Science - Series A*, **2016**, *58(5)*, 837.

НОВЫЙ ТИП МИКРОФАЗНОГО РАССЛОЕНИЯ В РАСТВОРАХ ИОНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Румянцев А.М., Крамаренко Е.Ю.

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, г.Москва, Ленинские горы, д.1 стр.2
E-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Явление спинодального распада в растворах слабо заряженных полиэлектролитов (ПЭ) изучается теоретически в рамках метода случайных фаз. Новизна предлагаемого теоретического подхода заключается в учете процессов ионной ассоциации, т.е. формирования ионных пар и мультиплетов из протиовионов и зарядов на цепях, и влияния объемной доли полимера Ф на локальную диэлектрическую проницаемость раствора. Особенное влияние уделяется вопросу неустойчивости системы по отношению к микрофазному расслоению.

Показано, что рост выигрыша в кулоновской энергии при ионной ассоциации уменьшает область классического микрофазного расслоения, возможного при небольших концентрациях полимера, в результате эффективной нейтрализации полиионов. Качественно новый тип микрофазного расслоения обнаружен в случае отличия диэлектрических проницаемостей чистых полимера и растворителя. Новая ветвь микрофазного расслоения лежит в области высоких концентраций полимера в растворе, когда эффекты ионной ассоциации выражены наиболее сильно. Характерный период возникающих микроструктур оказывается равным по порядку нескольким нанометрам, что близко к размерам доменов в иономерах. Движущей силой микрофазного расслоения нового типа является выгодность ионной ассоциации в доменах, богатых полимером, где реализуется иономерное поведение цепей ПЭ. Эффективное притяжение, обусловленное ионной ассоциацией, вызывает микро- или макрофазное расслоение даже в растворителе, хорошем для незаряженных звеньев полимера. ПЭ поведение раствора в области малых Ф и иономерное при больших Ф приводит к появлению на фазовой диаграмме раствора двух точек Лившица и двух раздельных областей возможного микрофазного расслоения (рис. 1).

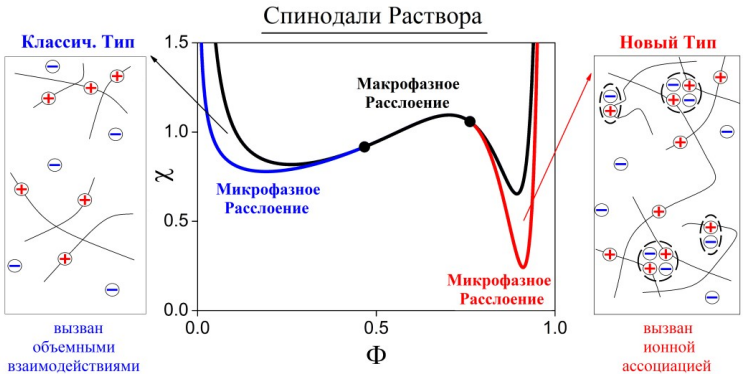


Рисунок 1. Спинодали раствора ПЭ с двумя областями микрофазного расслоения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЯ СКОРОСТИ ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСПЛАВА В ЩЕЛЕВОМ КАНАЛЕ

Кузнецов А.Е.[1], Бочарников В.А.[2], Макарова Н.А.[2]

[1] Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
[2] Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: san-smith@mail.ru

Для решения задачи моделирования трехмерного течения расплава полимера в щелевом канале использовалась модифицированная реологическая модель Виноградова-Покровского [1,2]. Результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными [3].

Расчетная область представляет собой узкий прямоугольный канал, вдоль оси OZ которого течет расплав полимера. Трехмерный профиль скорости на входе представляет собой параболу при сечении плоскостями XOY и XOZ.

На рисунке 1 представлены профили скорости v_x в сечениях, перпендикулярных оси OX. Как видно из графиков, с удалением от входа в канал, профиль скорости претерпевает изменения – его центральная часть становится более плоской.

Кроме того, как показано в работе [4], компоненты скорости в сечении, перпендикулярном оси OX, не равны нулю, что говорит о трехмерном характере течения.

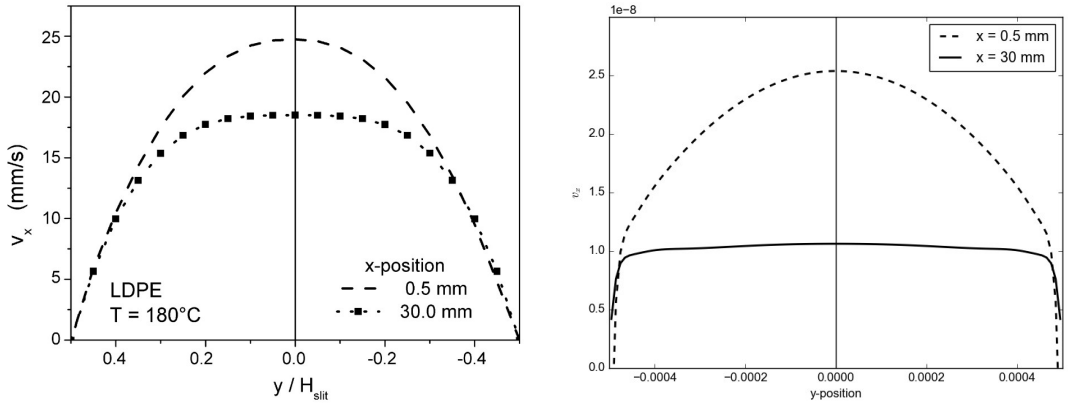


Рисунок 1. Профиль скорости v_x в сечениях $x=0.5$ мм и $x=30$ мм из работы [3] (левый рисунок) и результаты моделирования (правый рисунок).

Ссылки

[1] Кошелев К.Б., Пышнограй Г.В., Толстых М.Ю. *Изв. РАН. МЖГ.,* **2015**, *т.3*, с.3-11.
[2] Кошелев К.Б., Пышнограй Г.В., Кузнецов А.Е., Толстых М.Ю. *Механика композиционных материалов и конструкций,* **2016**, *т.22*, с.175-191.
[3] Hertel D., Valette R., Münstedt H. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.,* **2008**, *vol.153*, p.82-94.
[4] Кошелев К.Б., Кузнецов А.Е., Макарова Н.А. *Материалы ММЕН-2016.,* **2016**, с.165-169.

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В СТРУКТУРИРОВАННОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.,Чегодаев Н.А.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, просп. Семенова,1,
E-mail: tan@icp.ac.ru

Экспериментально показано, что вибрационно-акустические колебания воздействуют на кинетику химических реакций [1,2]. При изучении действия акустических волн на расплавы и смеси полимеров на кинетику полимеризации обнаружены заметные физико-химические и химические эффекты при частотах порядка 10-100 Гц.

Теория физико-химических явлений, индуцированных вибрационно-акустическими полями, только начинает разрабатываться. Целью настоящей работы является теоретическое изучение механизма воздействия вибрационно-акустических колебаний на скорость реакции первого или второго порядка и конкретной многостадийной химической реакции: реакции образования уретанов.

Проведено моделирование для простых кинетических схем (реакции первого или второго порядка, последовательные обратимые реакции) с учетом образования ассоциатов. Предложена математическая модель влияния ассоциации реагентов на кинетику многостадийных реакций [3]. При анализе кинетических уравнений принималось во внимание только образование димеров и тримеров .

Показано, что периодически создаваемые в системе волны растяжения и сжатия могут привести к изменению скоростей образования (распада) ассоциатов под действием напряжений сжатия или растяжения.

Установлена связь скорости химической реакции и концентраций реагентов с параметрами волнового механического воздействия (амплитудой, частотой колебаний) в зависимости от кинетической схемы реакции и характера надмолекулярной структуры реагентов (количество видов и тип ассоциатов). Проведен поиск критических соотношений между скоростью реакции, выходом продуктов реакции и параметрами волны.

[1] Хозин В.Г.. *Олигомерная предистория структурообразования эпоксидных полимеров.* Материалы IX Международной конференции «Олигомеры-2005». ИПХФ РАН, Москва-Черноголовка-Одесса. **2005**, 28 с.

[2] Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Пономаренко А.Т., Сергеев А.И., Матвеев В.В., Чалых А.Е.. *Доклады АН*, **2005**, *403*, 777.

[3] Смирнов Л.П., Кулагина Т.П., Андрианова З.С., *Известия. АН., Сер. Хим.*, **2017**, 30.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ДВУХ ТИПОВ СИЛОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Курбатов А.О.[1], Балабаев Н.К.[2], Мазо М.А.[3], Крамаренко Е.Ю.[1]

[1]Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г.Москва, Ленинские горы, д.1 стр.2
[2]ИМПБ РАН - филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, 142290 Московская область, г.Пущино, ул. проф. Виткевича, д.1
[3]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина 4
E-mail: kurbatov@polly.phys.msu.ru

В работе методом молекулярной динамики проведено моделирование одиночных силоксановых дендримеров (с 1-ой по 7-ю генерацию) с трехфункциональным ядром $Si(CH_3)$, концевыми группами CH_3 и двумя типами трехфункциональных повторяющихся групп: $OSi(CH_3)$ и $OSi(CH_3)_2$-$OSi(CH_3)$ (см. рис. 1). Подобные системы были синтезированы недавно, и их изучение на данный момент достаточно актуально [1].

Получены равновесные конформации всех молекул при температурах от 300 до 600 К. Для каждой системы расчеты макроскопических характеристик проведены для ансамбля из 10 полученных независимым образом структур. Усреднение проводилось по равновесным траекториям на временных интервалах до 500 пс.

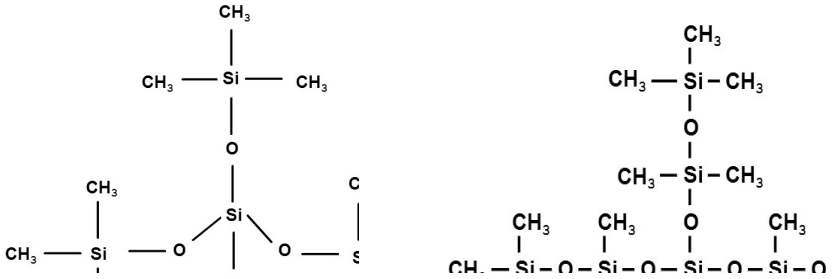


Рисунок 1. Схематическое представление первых генераций двух типов изучаемых дендримеров.

Проведен анализ влияния температуры на радиус инерции и фактор формы дендримеров. Показано, что температурная зависимость слабая, и что дендримеры преимущественно имеют сферическую форму. Получены распределения плотности всех мономерных звеньев и отдельные распределения для атомов кремния различных структурных слоев молекулы. Обнаружено и количественно оценено явление обратного хода ветвей дендримера внутрь молекулы, а также изучен характер подвижности атомов кремния различных структурных слоев.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00669).

Ссылки
[1] Muzafarov A.M., Rebrov E.A., Silicon-Containing Dendritic Polymers, 2009, 2, pp 21-30

МЕХАНИЗМЫ СУПЕРДИФФУЗИОННОГО ТРАНСПОРТА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

Лихоманова П.А.[1]

[1] *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*
E-mail:likhomanovapa@gmail.com

В работе исследованы механизмы аномального транспорта точечной частицы в разупорядоченных средах с ловушками ускоряющего типа с помощью CTRW модели. В нашей модели прыжки частицы распределены по Гауссу, когда частица находится в среде, и частица движется с конечной скоростью, если она попала в ускоряющую ловушку. Результаты Монте-Карло моделирования показали, что распределение прыжков частицы в ускоряющих ловушках оказалось устойчивым. При увеличении числа ускоряющих ловушек показатель устойчивого распределения уменьшается, и, вблизи перколяционного порога наблюдается наиболее сильный спад этого показателя, что приводит к существенному росту коэффициента диффузии. Таким образом, мы предлагаем модель, которая позволяет описывать транспорт в гетерогенных средах в терминах полетов Леви, не делая никаких изначальных предположений о характере распределения прыжков в ловушках.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

Малышев М.Д.,[1] Бабуркин П.О.,[1] Комаров П.В.,[1,2] Жеренкова Л.В.,[1]
Хижняк С.Д.,[1] Пахомов П.М.[1]

[1] ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Тверь, Садовый пер., д. 35
[2] ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»
119991, Москва, Вавилова, д. 28
E-mail: bggf@bk.ru

Большой интерес к изучению гелей и гелеобразного состояния объясняется их широким распространением в повседневной практике и использовании в технологических процессах. Понимание общих закономерностей феномена гелеобразования играет ключевую роль в дизайне новых функциональных материалов, способных к целенаправленной самосборке и отклику на внешние воздействия. Одной из интересных систем, способных к образованию геля после введения соли инициатора при достаточно малом содержании реагентов, является водный раствор цистеина и нитрата серебра (ЦСР).

В докладе обсуждается построение мезоскопической модели ЦСР с целью изучения формирования гель-сетки. Для ее реализации мы используем метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ). Модель базируется на экспериментально установленном факте, что на этапе созревания ЦСР в растворе формируются кластеры и более крупные агрегаты из молекул МС. В ходе изучения их морфологии посредством пошагового построения кластеров из 2-22 молекул МС (с использованием методов молекулярной механики и DFT) нами была подтверждена возможность образование тиол-серебряных олигомеров (ранее косвенно выявленная на основе анализа экспериментальных данных). Оценка числа свободных функциональных групп на поверхности кластеров подтверждает наши предположения, что агрегаты из МС могут выступать в роли супрамономеров при формировании пространственной гель-сетки. Их самосборка может осуществляется как за счет формирования водородных связей между карбоксильными и аминогруппами, так и за счет формирования тиол-серебряных олигомеров. В качестве одного из подуровней исследования было выполнено изучение взаимодействия функциональных групп цистеина с ионом металла, что моделирует введение соли инициатора в ЦСР. Было установлено, что ион металла может одновременно координировать C(O)OH, NH_2 и SH группы. Эти факты были использованы для построения огрубленной модели ЦСР и введения дифференциации взаимодействия молекул МС (координированных и не координированных ионом металла) с растворителем. В докладе приводятся результаты влияния основных параметров разработанной ДДЧ модели (концентрации МС и соли инициатора) на фазовое состояние системы.

Благодарности

Работа выполнена в рамках НИР по заданию Министерства образования и науки РФ на 2017-2019 (№ 4.2246.217/ПЧ). Авторы так же выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k.

РАСТЯЖЕНИЕ ОДИНОЧНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ВБЛИЗИ НЕЙТРАЛЬНОЙ И АДСОРБИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ В РАЗЛИЧНЫХ АНСАМБЛЯХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Мальцева Д.В., Заблоцкий С.В., Мартемьянова Ю.А., Иванов В.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1
E-mail: dv.maljtceva@physics.msu.ru

В данной работе с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло исследуются кривые растяжения одиночной макромолекулы вблизи плоской поверхности, которая является по отношению к мономерным звеньям цепи либо нейтральной, либо притягивающей (адсорбирующей). Концевое мономерное звено цепи прикреплено к поверхности, а растяжение цепи осуществляется силой, приложенной к другому концу цепи. Компьютерное моделирование проводится с помощью алгоритмов Монте-Карло для построения полной функции плотности состояний (которая есть число микросостояний для каждого данного макросостояния), которые наилучшим образом подходят для моделирования фазовых диаграмм молекулярных систем, в частности, используется недавно разработанный новый алгоритм ”стохастического приближения” Монте−Карло (SAMC) [1], для которого доказана его сходимость к достоверной функции плотности состояний. В нашей работе этот алгоритм адаптирован для построения двумерной функции плотности состояний $g(nc,z)$ от числа межмономерных контактов nc и z-координаты последнего мономера цепи (для случая растяжения цепи вблизи нейтральной поверхности) и функции $g(n\mathrm{a},z)$ от числа адсорбированных звеньев $n\mathrm{a}$ и z-координаты последнего мономера цепи (для случая растяжения цепи вблизи адсорбирующей поверхности). Алгоритм построен так, что посещает все макросостояния (nc,z) или $(n\mathrm{a},z)$ равновероятно.

В ходе работы для цепей длиной N = 16 и 64 мономерных звеньев вблизи нейтральной поверхности были рассчитаны кривые ”растяжение−сила” в двух сопряженных статистических ансамблях (изотенсионном и изометрическом). Была продемонстрирована неэквивалентность данных сопряженных ансамблей (то есть несовпадение уравнений состояния) для некоторых значений параметров исследуемой системы, что объясняется конечностью системы. Ожидается, что несовпадение этих кривых полностью исчезнет в термодинамическом пределе. Модель с адсорбирующей поверхностью является кандидатом системы, в которой неэквивалентность ансамблей будет наблюдаться и в термодинамическом пределе.

Благодарность
Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-99516).

Ссылки
[1] F. Liang, *Stat. Probab. Lett.*, **2009**, *79*, 581.

МОГУТ ЛИ ПРОСТЫЕ КРУПНОЗЕРНИСТЫЕ МОДЕЛИ ИСПОЛЬЗОВАТЬСЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ?

Маркина А.А.[1], Иванов В.А.[1], Комаров П.В.[2,3], Хохлов А.Р.[1], Tung S.-H.[4]

[1] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва
[2] Институт элементоорганических соединений РАН, Москва
[3]Тверской государственный университет, Тверь
[4]National Taiwan University, Taipei (Taiwan)
E-mail:markinanasty@mail.ru

Примером простой системы, способной к самосборке, являются растворы на основе лецитина, относящегося к группе простых липидов и проявляющего свойства поверхностно активного вещества, способного формировать при определенных условиях мицеллы и везикулы [3]. Добавление солей желчных кислот индуцирует образование вытянутых структур, имеющих форму эллипсоидов и цилиндрических мицелл [3]. В докладе обсуждаются особенности морфологий надмолекулярных образований в водных и неорганических растворах смеси лецитина и соли желчной кислоты. Моделирования проводилось методом ДДЧ [4] с использованием крупнозернистых моделей молекул, позволяющих исследовать структуру и свойства материалов на временах порядка десятков и сотен миллисекунд и масштабах порядка десятков и сотен микрон. В работе предложен механизм учета влияния низкомолекулярной соли в неявном виде в крупнозернистой модели. Следует отметить, что такие системы ранее не исследовались методами компьютерного моделирования. Детали химического строения компонентов системы были учтены в схеме разбиения при переходе от атомистической модели к крупнозернистой и в параметрах потенциала взаимодействия. Это позволило качественно воспроизвести характер поведения реальной системы [3].

Благодарность
Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-92004-ННС_а и грант 16-33-00294мол_а).

Ссылки
[1] C.-Y. Cheng, H. Oh, T.-Y. Wang, S. R. Raghavan and S.-H. Tung *Langmuir*, **2014**, 30, 10221.
[2] S.-H. Tung, Y.-E. Huang, S.R. Raghavan*, Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 5751.
[3] R.D. Groot, P.B. Warren, *Journal of Chemical Physics,* **1997**, 107, 4423.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ ДЛЯ ГИБКО-ЖЕСТКОЦЕПНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Мартемьянова Ю.А.[1], Мальцева Д.В. [1], Заблоцкий С.В. [1], Иванов В.А. [1], Пауль В. [2]

[1] Физический факультет МГУ, 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, дом 1, строение 2, Физический Факультет
[2] Мартин-Лютер Университет Халле-Виттенберг Институт физики, Халле, Германия
E-mail:
julia@polly.phys.msu.ru

Изучались диаграммы состояний для гибко-жесткоцепной макромолекулы. Моделирование проводилось с помощью алгоритмов Монте-Карло для построения полной функции плотности состояний, таких как алгоритм Ванг-Ландау и алгоритм стохастического приближения Монте-Карло. Мы использовали как модель цепи с флуктуирующей длиной связи на решетке, так и в континууме. Мономерные звенья в цепи различались по потенциалу жесткости (гибкие и жесткие). Мы рассматривали два случая, когда на все звенья цепи накладывался одинаковый потенциал объемного взаимодействия и другой случай, когда на гибкие и жесткие звенья накладывался различный потенциал объемного взаимодействия.

Мы рассматривали цепи длиной 256 мономерных звеньев, меняли жесткость и длину блоков. Были изучены различные морфологии и условия их получения. Коллапс цепи происходил в 2 стадии (через состояние жидкой глобулы). В случае коротких блоков жесткие мономерные звенья формируют ядро глобулы, а гибкие – опушку глобулы. Для длинных блоков все происходил наоборот. Переход между этими двумя режимами зависит от жесткости блоков: для больших жесткостей это случается при большей длины блоков.

Благодарность

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку ДФГ (проект РА 473/10-1) и РФФИ (грант 13-03-91334-ННИО-а). Все вычисления проводились в суперкомпьютерном центре Московского Государственного Университета.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ ГЕЛЕЙ КАК АНСАМБЛЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЗВЕЗД

Молотилин Т.Ю.[1], Мадуар С.Р.[1], Виноградова О.И.[1,2]

[1] Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
[2] МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический Факультет, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2
E-mail: taras.molotilin@gmail.com

Материалы на основе сшитых полимерных гелей в настоящее время получили широкое распространение в области на стыке физической и химической технологий в связи с развитием экспериментальной базы для синтеза микро- и наногелей. Эти частицы являются перспективными объектами для транспорта низкомолекулярных агентов, таких как лекарства и компоненты для химического синтеза. Благодаря сочетанию типично полимерных свойств (набухание и коллапс в зависимости от параметров среды) с типично коллоидными (пассивный и активный транспорт, взаимодействие с различными субстратами) микро- и наногели открывают богатые перспективы для создания систем доставки и анализа нового поколения.

Механические свойства гелей и частиц на их основе определяются свойствами образующей их полимерной сетки. Теоретические подходы, использующиеся для ее описания, основаны на теории упругости каучуков, однако ряд приближений, справедливых для последних, оказывается непригоден для микрогелй. В частности, подавляющее большинство теоретических работ не учитывает влияние топологии полимерной сетки, а также изменение объема при упругой деформации. Эти недостатки можно разрешить при помощи компьютерного моделирования, однако для больших систем оно оказывается затруднено из-за необходимости учитывать огромное число мономеров (размером порядка 1-10 нанометров) в структурах характерным размером в несколько микрон.

На основе недавно созданного в нашей лаборатории метода моделирования гелей как ансамбля сшитых полимерных звезд нам удалось теоретически описать упругие свойства таких объектов с явным учетом топологии сетки, а также эффектов, связанных с исключенным объемом. Мы также провели компьютерное моделирование изотропной и осевой деформации полимерных сеток с тетраэдрической и октаэдрической топологиями в режимах постоянного объема и постоянного напряжения. Результаты для нашей огрубленной модели и теоретических расчетов полностью совпадают с компьютерным моделированием методом «шариков-на-пружинке», на основании чего мы делаем вывод, что полимерные сетки в хорошем растворителе могут быть описаны как ансамбль сшитых полимерных звезд.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Назарычев В.М.[1], Фалькович С.Г.[1], Ларин С.В.[1], Люлин А.В.[2], Kenny J.M.[1,3], Люлин С.В.[1,4]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН 199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31
[2] Department of Applied Physics, Technische Universiteit Eindhoven P.O. Box 513 5600 MB Eindhoven, The Netherlands
[3] Materials Science and Technology Centre, University of Perugia, Terni, Italy
[4] Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1
E-mail: nazarychev@imc.macro.ru

В работе обсуждаются результаты моделирования методом атомистической молекулярной динамики (МД) механических свойств трёх термопластичных полиимидов (ПИ) на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (диангидрид Р) и диаминов 4,4'-бис-(4''-аминофенокси)бифенилоксида (диамин ООД), 4,4'-бис (4''-аминофенокси) дифенилсульфона (диамин СОД) и 4,4'-бис-(4''-аминофенокси)бифенила (диамин ОДФО). Два из рассмотренных полиимидов (Р-ООД и Р-СОД) являются аморфными, а полиимид Р-ОДФО - частично-кристаллизующимся. С помощью атомистического моделирования методом молекулярной динамики одноосного растяжения образцов рассмотренных термопластичных ПИ были изучены их механические свойства. В результате проведенного исследования было определено влияние изменения температуры и внешнего давления на механические свойства ПИ Р-ООД. С использованием феноменологической теории Эйринга проведен расчет значений активационной энергии ΔH и активационного объёма v термопластичного ПИ Р-СОД. Впервые с помощью компьютерного моделирования методом атомистической МД установлено существенное изменение механических свойств частично-кристаллизующегося ПИ Р-ОДФО вблизи поверхности графена, связанное с упорядочением сегментов цепей ПИ вдоль поверхности графена. Обнаружена анизотропия механических свойств ориентированного графеном ПИ Р-ОДФО.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 14.Z50.31.0002). Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, суперкомпьютеров МГУ “Ломоносов-1” и “Ломоносов-2”, а также суперкомпьютера МВК НИЦ “Курчатовский институт”.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЛИЗИНОВЫХ ДЕНДРИГРАФТОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

М.Ю.Ильяш [1], О.В.Шавыкин [2], Б.М.Округин [3], И.М. Неелов [1,2]

[1]Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия
[2] Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия
[3] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
i.neelov@mail.ru

Лизиновые дендримеры [1] были синтезированы в 80-х годах прошлого века и широко используются в медицине. Недавно были синтезированы также лизиновые дендриграфты [2]. Моделирование лизиновых дендримеров было начато только в последние годы [3-5], а моделирование лизиновых дендриграфтов до настоящего времени почти не проводилось.

В настоящей работе моделирование лизиновых дендриграфтов различных поколений в различных растворителях (вода, метанол, ДМФ) проведено методом молекулярной динамики на полноатомных моделях. Получено, что расстояние между концами основной цепи, распределение плотности и диффузионные свойства дендриграфтов данного поколения слабо меняются при переходе от воды к метанолу, но существенно изменяются при переходе к ДМФ. Эти изменения хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для лизиновых дендриграфтов [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (субсидия 074-U01) и РФФИ (грант 16-03-00775). Вычислительные ресурсы предоставлены МГУ (суперкомпьютер Ломоносов).

[1] Denkewalter R.G., Kolc J., Lukasavage W.J.: *Patent.* 4 289872 USA, **1981**.
[2]Cottet H., Martin M., Papillaud A., Souaid E., Collet H., Commeyras A.: *Biomacromolecules* **2007,** 8, *3235-3243.*
[3] Falkovich S., Markelov D.A., Neelov I.M., Ilyash M.Yu., P.,.Darinskii A.A, *J.Chem. Phys*.: **2013**, 139, 064903.
[4] Neelov, I.M. et al: *Curr. Med. Chem*.: **2013**, 20, 134-141.
[5] Markelov D.A., Falkovich S., Neelov I.M., Ilyash M.Yu., Matveev V.V., Lahderanta E., Ingmane P.,.Darinskii A.A,: *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2015**, 17, 3214-3226
[6] Yevalmpieva N., Dobrodumov A., Nazarova O., Okatova O., Cottet H., Polymers, **2012**. 4, 20-31.

ЭМПИРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОЦЕНИВАНИЯ ЗНАЧЕНИЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ноздрачев С.А.[1], Доронин Ф.А., Рытиков Г.О., Назаров В.Г.

[1] *Московский политехнический университет, 107023, г. Москва, ул. Б. Семеновская, 38*
E-mail: nozdr.s.a@gmail.com

Одной из задач современного материаловедения является прогнозирование функциональных свойств полимерных материалов на основании анализа морфологии и химического состава их поверхностей. Эта задача является следствием активно развивающейся и внедряемой методологии поверхностной модификации известных полимеров с целью придания им новых функциональных свойств [1]. Важным этапом создания прогностической модели является детальная количественная характеризация морфологии поверхности экспериментального образца [2] и эмпирическая оценка наличия и силы связи между компонентами морфологического спектра и локальными энергетическими характеристиками исследуемых поверхностей (последние определяют такие важные функциональные свойства поверхностно модифицированных полимеров, как смачиваемость, адгезия, растворимость и др.). Мы представляем результаты эмпирических исследований зависимости свободной поверхностной энергии оксифторированного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) от амплитуд морфологических спектров, описывающих поверхностную структуру экспериментальных образцов.

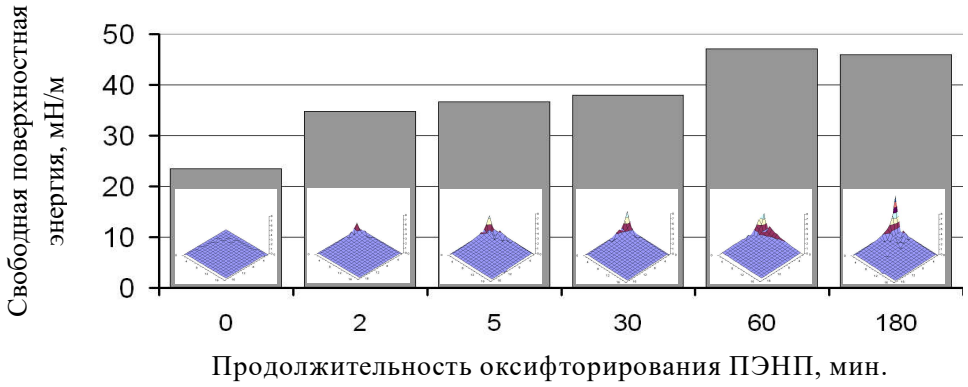


Рисунок 1. Зависимость свободной поверхностной энергии от продолжительности оксифторирования газовой смесью 7,5%F_2+0,5%O_2+He. На врезках представлены макеты морфологических спектров, характеризующих поверхности экспериментальных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-03-00540)

[1] Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. М. МГУП. 2008. 474 с
[2] Комплексный метод характеризации изображений поверхностей полимерных композитных материалов. Копачев Е.С. [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2015. – Т. 18. – № 6. – С. 98-110.

МОДЕЛЬ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ГОМОПОЛИМЕРА ОТ РАЗНЫХ КОНФОРМАЦИЙ

Оксенгендлер Б.Л. [1], Нургалиев И.Н. [1], Иванова Е.К. [1], Норбаев С.У. [1,2]

[1] *НИЦ ХФП при НУУз, Ташкент, 100128, Узбекистан, Ташкент, улица А.Кодыри, дом 7-Б*

[2] *Физический факультет при НУУз, Ташкент, 100174, Узбекистан, Ташкент, улица Университетская 4*

E-mail:
carbon@uzsci.net, oksengendlerbl@yandex.ru

Наследуя историю физики твёрдого тела, физика полимеров развивается независимо в 2-х аспектах: молекулярно-кинетическом [1] и в электронном [2], с явным перевесом первого аспекта. В последние годы нами были предприняты усилия в изучении влияния неупорядоченных конфигураций и конформаций на электронный спектр полимера [3-7], и было выяснено, что простые представления о зонном спектре не всегда адекватны, так что понятие «щель» логично заменить на «псевдощель», в весьма глубоком соответствии с «псевдощелями» в неупорядоченных полупроводниках [8] и высокотемпературных сверхпроводниках [9]. В настоящей работе развиты две модели для описания электронного спектра гомополимера:

1) случайно изогнутой цепи с 2pπ и 3pπ орбиталями, и показано, что неупорядоченные изгибы вдоль макромолекулы приводят к образованию «псевдощели» в электронном спектре;

2) макромолекулы с σ-орбиталями, содержащей замкнутую петлевую конформацию, и выявлены условия образования при этом локализованного электронного состояния, причём при достаточно большом количестве петель со случайными размерами могут образовываться и псевдощели.

В качестве примера – применение этих результатов показано изменение реакционной способности вдоль цепи (как в модели Коулсона, так и в модели Берсукера).

Ссылки

[1] Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., *Статистическая физика макромолекул,* М.: Наука. **1989**.–344 с.

[2] Пюльман Б., Пюльман А., *Квантовая биохимия,* М.: Мир. **1965**.–654 с.

[3] Абрукина Ю.М., Оксенгендлер Б.Л., *Письма в ЖЭТФ,* **1994**, *60*, №4, с 258.

[4] Оксенгендлер Б.Л., Аскаров Б., Тураева Н.Н., Рашидова С.Ш., *УзБиолЖ,* **2012**, №5, с 3.

[5] Аскаров Б., Иванова Е.К., Нургалиев И.Н., Оксенгендлер Б.Л. и др., *УзФЖ,* **2016**, *18*, №1, с 54.

[6] Оксенгендлер Б.Л., Иванова Е.К., Аскаров Б., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш., *УзФЖ,* **2016**, *18*, №6, с 40.

[7] Азимов Ж., Аскаров Б., Оксенгендлер Б.Л., Коноплёва М.В., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш., *УзБиолЖ*, **2015**, №6. с 4.

[8] *Аморфные полупроводники и приборы на их основе,* Под ред. Хамакавы И., М.: Металлургия. **1986**.–376 с.

[9] Садовский М.В., *УФН,* **2001**, *171, №5*, с 539

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ

Н.Д. Орехов, М.А. Логунов, В.В. Стегайлов

Объединенный институт высоких температур (ОИВТ РАН),
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2,
Московский физико-технический институт,
141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9
E-mail: nikita.orekhov@gmail.com

Основной задачей компьютерного материаловедения является предсказание новых материалов и их свойств. При этом использование существующих вычислительных ресурсов как правило не позволяет исследовать одним методом весь возможный диапазон длин и времен протекания интересующих явлений. Для преодоления этих трудностей применяются многомасштабные методы, в которых результаты, полученные на одном уровне длин и времен, используются для построения модели на другом.

Являясь по своей природе сложными высокомолекулярными соединениями, полимеры представляют собой одну из наиболее показательных систем, обладающих выраженной иерархической структурой, включающей различные уровни организации и, как следствие, требующей различных подходов на разных масштабах. Качественное описание требует как моделирования взаимодействия участков полимера и возможного наполнителя на атомарном масштабе, так и учета сложной крупномасштабной структуры, образованной переплетенными полимерами. При этом на атомистическом уровне как правило используются методы классической молекулярной динамики, в то время как для выхода на субмикронный уровень применяются огрубленные (т.н. "coarse-grained") модели, в которых происходит объединение нескольких маленьких частиц (например, групп атомов) в один большой блок (супер-атом).

В данной работе на примере полиэтилена с углеродными нанотрубками продемонстрированы возможности использования современных молекулярно-динамических подходов для анализа на молекулярном и мезоуровнях процессов деформирования и разрушения композитных материалов, расчета их базовых механических параметров и адгезионных свойств интерфейса полимер-нановключение.

КАЖУЩЕЕСЯ СКОЛЬЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В МИКРОКАНАЛАХ С СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Вагнер С.А.[1], Патлажан С.А.[2]

[1] ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Пр. Академика Семенова 1,
vagnerserge@gmail.com
[2] ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина д. 4

Течение жидкостей в микроканалах характеризуется высоким гидродинамическим сопротивлением, что требует значительных перепадов давлений для обеспечения заданной скорости течения. Для решения данной проблемы используют супергидрофобные (СГФ) страйп-текстуры, состоящие из параллельных выступов и бороздок. В состоянии Касси жидкость не проникает в полости, что приводит к скольжению в зонах контакта жидкости с газовой фазой и прилипанию на твердых полосках. Результатом является эффективное скольжение, интенсивность которого характеризуется длиной скольжения – расстоянием от нижней стенки канала до точки пересечения эпюры скоростей с нулем.

В докладе обсуждаются результаты численного моделирования особенностей течения жидкости Каро-Ясуда в микроканале с анизотропным СГФ покрытием. Такая модель описывает гидродинамическое поведение полимерного раствора, вязкость которого падает с ростом базовой скорости сдвига. Установлено, что при сдвиговом течении в окрестности СГФ стенки формируются пространственные осцилляции скорости сдвига [1]. Они приводят к росту локальной вязкости неньютоновской среды над зонами скольжения и уменьшению вязкости над зонами прилипания при течении как вдоль, так и поперек страйп-текстуры [2]. Это способствует формированию пристенного слоя с пониженной эффективной вязкостью и приводит к кажущемуся скольжению, длина которого значительно превышает эффективную длину скольжения ньютоновской жидкости. С ростом базовой скорости сдвига кажущаяся длина скольжения изменяется немонотонным образом достигая своего максимального значения при скорости сдвига, соответствующей точке перегиба реологической кривой вязкости. В докладе дается подробный анализ обнаруженного явления.

Численные расчеты проводились на основе платформы OpenFOAM с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

Ссылки

[1] С.А. Вагнер и С.А. Патлажан, ДАН, **2014**. *459*, 707.
[2] S.A. Vagner, S.A. Patlazhan, Journal of Physics: Conference Series **2016**, *774*, 012027.

ПЕРЕХОД КЛУБОК-ГЛОБУЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАСЫЩАЮЩИХСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Петров А.И., Кос П.И., Тамм М.В., Чертович А.В.

Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр.2
E-mail: aipetrovwork@gmail.com

Насыщающиеся взаимодействия представляют фундаментальный интерес в связи с возможностью применения данной модели к описанию сложных полимерных систем, например, хроматина [1], впервые рассмотренные в приложении к полимерным цепям еще в 1976 году [2]. В данной работе под насыщающимися взаимодействиями мономерных звеньев подразумевается процесс обратимого попарного образования одинарных связей, эквивалентных связям вдоль по цепи. В данной работе было проведено моделирование методом диссипативной динамики частиц (DPD) и проведено сопоставление с теоретическим описанием на основе аналогии полимер-магнетик [3].

Моделировались гомополимерные цепи разной достаточно большой длины и при разных параметрах несовместимости полимер-растворитель. Было обнаружено экспоненциальное убывание размера клубка в области небольшого количества образованных связей, что качественно отличается от картины коллапса под действием обычных объёмных взаимодействий. Для аналитического описания коллапса цепи в области малой связанности был применён подход аналогии полимер-магнетик в точке Кюри, который традиционно применяется для описания сильнофлуктуирующего состояния полимеров. Была получена зависимость гидродинамического радиуса цепи R от отношения количества образованных насыщающихся связей к числу мономеров в цепи α в виде: $R \sim N^{\nu}K^{-\alpha\nu/\gamma}$, где K – константа связи, N – количество мономеров в цепи, а ν и γ – универсальные константы, что показывает экспоненциальное убывание R в области малой связанности звеньев, согласующееся с моделированием. Для состояний средней и сильной связанности было показано, что коллапс под действием насыщающихся взаимодействий качественно аналогичен случаю объёмных взаимодействий, и переход глубок-глобула происходит по типу фазового перехода второго рода, что так же подтверждается результатами моделирования.

Благодарность
Авторы выражают благодарность Суперкомпьютерному центру МГУ имени М.В.Ломоносова за предоставленные вычислительные мощности.

Ссылки
[1] S. V. Ulianov et al., *Genome research,* **2016**, *26*, 70
[2] I. M. Lifshitz et al., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1976**, *71***,** 1634
[3] P. G. deGennes, *Scaling concepts in polymer physics*, **1979**, Ithaca, N.Y. Cornell University Press

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСЯХ 1,2,4,5,- ТЕТРАХЛОРБЕНЗОЛА С ПОЛИОЛЕФИНАМИ

Лебедева Т.Н.[1], Баско А.В.[1], Ильясова А.Н.[1], Кудрявцев Я.В.[2], Почивалов К.В.[1]

[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
E-mail: pkv@isc-ras.ru

Приведенные на рисунке полные диаграммы состояния смесей 1,2,4,5-тетрахлорбензола (ТХБ) с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) (а), полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) (б) и изотактическим полипропиленом (ПП) (в) были построены с помощью хорошо зарекомендовавшего себя на ряде систем [1-3] оптического метода, разработанного нами [1].

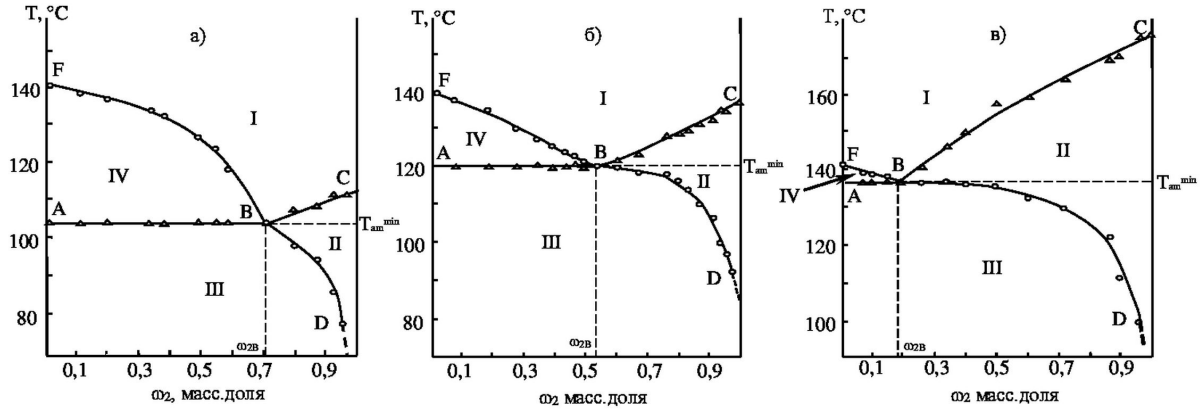


Рисунок. Диаграммы состояния смесей ТХБ с ПЭНП (а), ПЭВП (б) и ПП (в)

Из рисунка видно, что все диаграммы в отличие от имеющихся в литературе, содержат еще одну пограничную линию (BD), которую можно трактовать либо как температурную зависимость растворимости низкомолекулярного компонента в частично кристаллическом (ЧК) полимере, либо как температурную границу превращения исходной двухфазной системы (ЧК полимер - низкомолекулярный компонент) в однофазную – раствор низкомолекулярного компонента в аморфных областях полимера. Эта линия, является фрагментом фазовой линии FBD, так как отделяет двухфазную области III от однофазной II. Появление этой линии на диаграмме подтверждает справедливость развиваемой нами концепции, согласно которой ЧК полимеры по фазовому состоянию являются внутренне напряженными (метастабильными) пространственно структурированными жидкостями с узлами сетки межмолекулярной связи в виде кристаллитов. В докладе детально обсуждается термодинамический смысл приведенных на рисунке диаграмм состояния.

Ссылки

[1] Почивалов К.В., Вялова А.Н., Голованов Р.Ю., Мизеровский Л.Н.. *Журн. прикл. химии*, **2012,** *85*, 160.
[2] Мизеровский Л.Н., Почивалов К.В., Вялова А.Н., *Высокомол. Соед. Сер. А.,* **2013,** *55,* 505.
[3] Мизеровский Л.Н., Лебедева Т.Н. Почивалов К.В., *Высокомол. Соед. Сер. А.,* **2015,** *57,* 199.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЩЁТОК ИЗ ПРИВИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЗВЁЗД

Прокачёва В.М.[1, 2], Полоцкий А.А[2, 3], Бирштейн Т.М.[1, 2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1.
[2] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31.
[3] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49.
prokacheva.v.m@gmail.com

Численным методом самосогласованного поля Схойтенса—Флира исследованы щётки из полиэлектролитных звёзд, привитых за один луч к плоской непроницаемой поверхности. Как известно, в щётках из звёзд при достаточно высокой плотности прививки происходит их разделение на две «популяции» – сильно и слабо растянутых звёзд [1], благодаря чему достигается относительно однородное распределение плотности мономерных звеньев внутри щётки. Цель настоящей работы состояла в изучении влияния зарядов на внутреннюю структуру щётки. Показано, что увеличение степени ионизации лучей звёзд и уменьшение концентрации соли в растворе приводят к увеличению высоты щётки, а также способствуют разделению звёзд на две «популяции» и увеличению доли сильно растянутых звёзд в щётке.

Для аналитического описания системы была построена простая теория среднего поля, учитывающая разделение звёзд на популяции и основанная на «ступенчатом» приближении для профиля плотности полимера в щётке. В отличие от аналогичного подхода, развитого ранее для щёток из незаряженных звёзд [2], в настоящей работе был проведён явный учёт конформационного вклада «популяции» слабо растянутых звёзд, а также электростатической составляющей свободной энергии щётки. Продемонстрировано хорошее количественное согласие результатов развитой теории с данными численного моделирования методом самосогласованного поля.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 16-13-10485).

Ссылки

[1] Polotsky A.A., Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., Birshtein T.M., *Macromolecules*, **2012**, *45*, 7260.
[2] Polotsky A.A., Misorin A.K., Zhulina E.B., Birshtein T.M., *Macromol. Symp.*, **2015**, *348*, 33.

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ЦЕПИ ЛИПИДОВ БИОМЕМБРАН: НЕКЛАССИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ В СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ (ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Рабинович А.Л.[1], Талис А.Л.[2]

[1] ФГБУН Институт биологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск 185910, ул. Пушкинская, 11
[2] ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, ул. Вавилова, 28
E-mail: rabinov@krc.karelia.ru

Молекулы фосфолипидов образуют основу природных мембран и других липидных образований (липосом, везикул, и др.); они играют также важную роль во взаимодействиях с мембраносвязанными биополимерами. Наиболее распространенные их компоненты – линейные углеводородные цепи, насыщенные и ненасыщенные. Строение этих цепей, согласно имеющимся в литературе экспериментальным данным, характеризуется общими для всех мембран особенностями: в частности, количество атомов углерода является четным, двойные связи - обычно метиленпрерывающиеся и имеющие преимущественные расположения в цепи. Для существования этих и других общих структурных закономерностей углеводородных цепей биомембран, безусловно, имеются причины фундаментального характера; однако, они не выявлены. В работе показано, что обсуждаемая общность углеводородных цепей определяется соответствием их строения некристаллографическим симметрийным конструкциям, отвечающим некоторым топологическим свойствам трехмерного евклидова пространства. Проблема отображения этой (неклассической) симметрии ранее в литературе не затрагивалась; она рассмотрена здесь в математическом формализме определенных разделов алгебраической геометрии и топологии; при этом развивается алгоритм, разработанный ранее [1]. Важнейшей задачей для развития представлений о возможной функциональной роли разных компонентов молекул липидов мембран (углеводородных цепей) является выявление взаимосвязи между их строением и свойствами. Экспериментальные данные по свойствам таких цепей малочисленны и разрозненны; систематические данные пока удается получить только с помощью компьютерного моделирования (методами молекулярной динамики и Монте-Карло). Удается проанализировать геометрические и термодинамические характеристики цепей, свойства упорядочения всех связей в мембранных системах. При этом анализ симметрийных свойств разных цепей позволяет поставить вопрос об установлении симметрийной обусловленности выявленных взаимосвязей [2].

Благодарность
Работа выполнена при поддержке средств федерального бюджета (гос. зад. № 0221-2014-0033).

Ссылки
[1] Samoylovich M.I., Talis A.L., *Acta Cryst.*, **2014**, *A.70*, 186-198.
[2] Рабинович А.Л., в кн.: *Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров*. Отв. ред. В.А. Иванов, А.Л. Рабинович, А.Р. Хохлов. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", **2009**, 409-454.

ВЫЧИСЛЕННЫЕ РАЗМЕРЫ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ВЗАИМНО ПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ

Мухамедиев М.Г.[1], Рахимов Т.Х.[1], e-mail: tohir@mail.ru,

[1]*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, ВУЗгородок*
E-mail: rector@nuu.uz

Цель настоящего исследования – выявить, влияют ли тонкие различия структуры матрицы-носителя на граничные размеры активных наночастиц, нанесенных на волокнистые полимерные материалы. В качестве матриц в экспериментах использовались активированные углеродные волокна, весьма сходные по физико-химическим характеристикам, различия между которыми определялись природой прокуроров. В качестве прекурсоров выступали ткани на основе вискозной нити или привитого сополимера гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила. Наночастицы представляли собой активный компонент в составе палладийсодержащих нанокатализаторов, которые испытывались в реакции низкотемпературного окисления CO. Граничными размерами считали минимальные и максимальные размеры частиц, в пределах которых они сохраняют особые свойства наночастиц – в данном случае, отвечающие за необычно высокую каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления окиси углерода кислородом воздуха. Граничные размеры вычислены методами математической статистики на основании Модели покраски шаров .

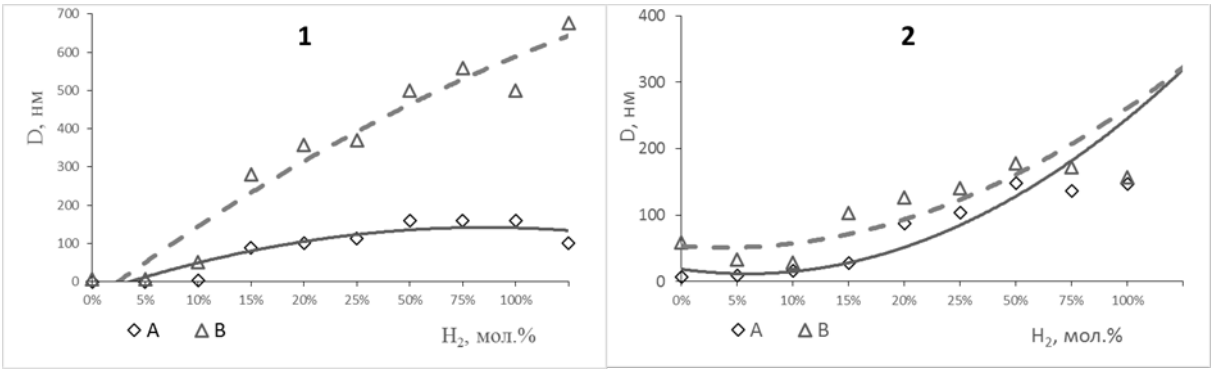


Рисунок 1. Нижняя (А) и верхняя (В) значения границ размеров наночастиц, проявляющих каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления CO. 1 – нанокатализаторы на Мтилон, 2 – на Карбопон.

Исследования показали, что активностью обладают только частицы определенного диаметра, ограниченного не только сверху, но и снизу. Интервал граничных размеров в зависимости от природы углеродного волокна и степени восстановительной обработки может быть как достаточно широким, так и предельно узким)рис. 1). В случае использования более однородных по составу прекурсоров вычисленный диапазон размеров активных частиц оказался значительно более узким. Таким образом, доказана определяющая роль полимерной матрицы на свойства наноструктур.

Ссылки

[1] RAKHIMOV T.KH., MUKHAMEDIEV M.G. *SOJ Material Science & Engeneering*. 2**015**, *V.2.* - P. 1-6.

ХИРАЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ПОЛИЭТИЛЕНОВ С РЕГУЛЯРНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Родыгин А.И.[1,2], Мельников А.П.[1,2], Розенталь М.[3], Иванов Д.А. [1,2,4]

[1] МГУ имени М.В. Ломоносова, ФФФХИ, лаборатория инженерного материаловедения, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва;
[2] МФТИ (государственный университет), лаборатория функциональных, органических и гибридных материалов, Институтский переулок, д.9., 141701, г. Долгопрудный, МО;
[3] European Synchrotron Radiation Facility - ESRF, 71, Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble CEDEX 9, France;
[4] Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse - IS2M, 15 Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France.
E-mail: RodyginAI@yandex.ru

В этой работе, новое семейство полимеров на основе полиэтилена с точным местоположением атомов галогена на каждом x + 1 (где x представляет собой нечетное число от 8 до 20) атомов углерода в главной цепи, было исследовано с использованием соединений PE15Cl и PE21Br (атом хлора или атом брома присоединен к каждому 15-ому или 21-ому атом углерода основной цепи) [1]. Эксперименты по рассеянию рентгеновских лучей проводились на нанофокусной линии BM13 ESRF Европейского синхротронного излучения (Гренобль, Франция). Синхротронное излучение использовалось в связи с необходимостью наблюдения структуры микроразмерного образца, особенно во время нагрева и охлаждения. Порядок появления главных дифракционных максимумов, наблюдаемых в дифракционных картинах, получаемых в процессе нанофокусного радиального сканирования, позволяют определить направление перекручивания ламеллярных кристаллов, согласно разработанной теоретической модели [2,3]. Карта хиральности, которая показывает распределение право- (R) и левозакрученных (L) геликоидов в пределах сферолитической структуры, была построена на в основе этих данных для различных полимеров данного класса.

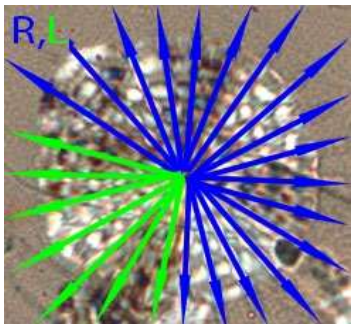


Рисунок 1. Карта хиральности сферолитической структуры PE15Cl, показывающая направления правой (-R) и левой (-L) закрученности гелликоидов.

Благодарность
Авторы благодарят Министерство Образования и Науки Российской Федерации (Контракт #14.616.21.0072 (RFMEFI61616X0072) от 28 июля 2016 г.).

Ссылки:

[1] Alamo, R. G.; Mandelkern, L., *Thermochim. Acta,* **1994**, *238*, 155.
[2] Ivanov, D.A.; Rosenthal, M., *Advances in Polymer Science,* **2016,** DOI: 10.1007/12_2016_352.
[3] Rosenthal, M.; Burghammer, M.; Bar, G., and Ivanov D.A., *Macromolecules,* **2014**, *47*, 829.

К ВОПРОСУ О ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЫНОСЛИВОСТИ СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Салаев М.В.[1], Дорожкин В.П.[1], Мохнаткин А.М.[2], Мохнаткина Е.Г.[1]

[1]Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Республика Татарстан, Нижнекамск г., просп. Строителей 47
[2]Управляющая компания «Татнефть-Нефтехим»
E-mail: salaev92@mai.ru

Разработана математическая модель, основанная на статистической теории разрушения полимеров, описывающая динамическую выносливость сшитых эластомеров. Данная модель была применена для обсчета экспериментальных по динамической выносливости протекторных резин легковой покрышки, отличающихся соотношением в них наполнителей: технический углерод и кремнезем.

В результате расчетов были получены данные по динамике накопления числа разорванных узлов сопротивления разрастанию наиболее опасной исходной микротрещины, начиная от начала приложения динамической нагрузки до момента разрушения протекторной резины. Показано, что при увеличении доли кремнезема в резине растет число узлов сопротивления развитию исходной микротрещины до критических размеров, а сами узлы сопротивления начинают разрушаться при приложении большого числа циклов динамической нагрузки и более высокой величине напряжения в вершине микротрещины.

Полученные расчетные данные согласуются с экспериментальными и объяснены с точки зрения изменения физической структуры сшитого эластомера при переходе от одного типа наполнителя к другому.

ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ВБЛИЗИ ЗАРЯЖЕННЫХ МИКРО- И НАНОГЕЛЕЙ

Мадуар С.Р. [1], Силкина Е.Ф. [1,2], Виноградова О.И. [1,2]

[1] *Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;*
[2] *Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*
E-mail:
silkina@polly.phys.msu.ru

Важным направлением современной науки является создание так называемых «умных материалов», отличительной особенностью которых является высокая чувствительность к условиям среды, таким как концентрация соли, pH раствора, присутствие других частиц. Примерами подобных умных материалов являются заряженные микро- и наногели. Благодаря особым ионным равновесиям вблизи таких частиц их свойства и поведение (набухание) могут существенно отличаться от свойств макроскопических гелей.

В данной работе исследуется влияние ионных равновесий вблизи заряженной сферической наночастицы на её набухание в растворе соли. Частица проницаема для ионов соли, а её размер сопоставим с длиной экранирования Дебая (Рис. 1). Расчет профиля электростатического потенциала и пространственного распределения ионов выполняли с помощью теории среднего поля на основе уравнения Пуассона-Больцмана. Ионные профили далее использовались в уравнении гидростатики для расчета разности давлений внутри и вне частицы.

Мы установили, что в случае сферической частицы возникает ненулевая разность электростатических давлений, которая убывает по мере увеличения размера. В частном случае пленки заряженного геля разность давлений равна нулю. Для проверки теории мы провели компьютерное моделирование системы методом молекулярной динамики частиц. Данные моделирования свидетельствуют, что степень набухания частиц убывает при увеличении размера геля, что качественно согласуется с теорий.

Найденный эффект набухания микро- и наночастиц в растворе соли является универсальным для любых заряженных частиц. Полученные приближенные выражения могут быть использованы для управления свойствами заряженных микро- и наночастиц, в том числе частиц для направленной доставки лекарств.

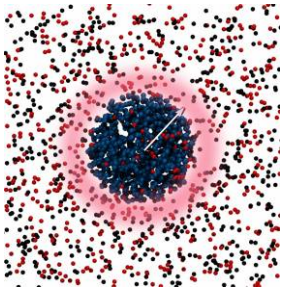


Рисунок 1. Микрогель в растворе электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00861)

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Маневич Л. И., Смирнов В.В.

[1] *Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова, РАН, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4*
E-mail:
manevitchleonid3@gmail.com

В докладе представлен сравнительный анализ влияния нелинейности на характер различных типов низкочастотных оптических колебаний углеродных нанотрубок (УНТ). Уравнения динамики выведены в рамках общей нелинейной теории упругих тонких оболочек Сандерса-Койтера для двух ветвей оптических колебаний - радиальных дыхательных (RBM) и кольцевых изгибных (CFM) колебаний. В рамках рассматриваемых приближений динамика УНТ описывается нелинейными уравнениями Шредингера, отличающимися видом нелинейного слагаемого.

Для кольцевых колебаний показано существование локализованных нелинейных мод (бризеров) в пределе бесконечно длинных УНТ. Для УНТ конечной длины проведен анализ взаимодействия нелинейных нормальных мод вблизи длинноволновой границы спектра. Показано, что при малых амплитудах колебаний наблюдаются процессы устойчивого переноса энергии вдоль УНТ. С ростом амплитуды происходит захват энергии колебаний в некоторой области нанотрубки. Определены критические параметры смены режимов колебаний [1, 2].

Динамика радиальных колебаний также описывается нелинейным уравнением Шредингера, однако, специфический характер нелинейности приводит к тому, что для этого типа колебаний возможны только процессы устойчивого переноса энергии вдоль УНТ. Более того, нелинейность характеристик нанотрубок проявляется в колебаниях этого типа для УНТ с небольшими относительными длинами. В соответствии с этим, колебания локализованного типа на этой ветви не наблюдается [3].

Данные аналитических исследований подтверждаются прямым численным интегрированием уравнений динамики, а также результатами молекулярно-динамического моделирования.

Благодарность
Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (грант РНФ-16-13-10302) за финансовую поддержку работы.

Ссылки
[1] Smirnov V.V., Shepelev D.S., Manevitch L.I. Phys Rev Lett, **2014**, 113, 135502
[2] V.V. Smirnov, L.I. Manevitch, M. Strozzi, F. Pellicano, Physica D, **2016**, 325, 113
[3] V.V. Smirnov, L.I. Manevitch, M. Strozzi, F. Pellicano, Int. J. Non-Lin Mech., **2017**, DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2016.10.010

КОНСТРУКЦИИ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ И ПЛОТНЕЙШЕЕ ОКРУЖЕНИЕ АТОМОВ В ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ: МЕМБРАНЫ

Талис А.Л.[1], Рабинович А.Л.[2]

[1] ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, ул. Вавилова, 28
[2] ФГБУН Институт биологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск 185910, ул. Пушкинская, 11
E-mail:talishome@mail.ru

Биомембраны – сложные молекулярные образования, отделяющие содержимое клеток от внешнего окружения, через биомембраны осуществляется избирательный транспорт различных молекулярных компонентов. Основу биомембран составляют молекулы фосфолипидов; они содержат головную группу и две углеводородных цепи.

Для реализации важнейших для мембраны барьерных функций слой из углеводородных цепей молекул липидов должен быть способен создать для каждого атома оптимальное окружение соседними атомами. В силу тетракоординированности углерода, в качестве основы для построения искомого окружения каждого атома в тетракоординированной системе мембраны необходимо взять 4-мерный алмазоподобный многогранник. Каждая из 240 вершин такого тетракоординированного многогранника (политопа {240}) принадлежит 18-ти конгруэнтным гексациклам [1].

Для структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров, математически определена строительная единица – тетраблок. Тетраблок – 7-вершинное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров, реализующееся в 3-х вариантах. Универсальность тетраблока определяется возможностью вложения в 3-мерное евклидово пространство высокосимметричных неевклидовых подструктур [2].

На основе системы конструкций алгебраической геометрии установлены законы объединения тетраблоков, определяющие углеводородные цепи, которые являются компонентами липидов природных мембран. Данные конструкции определяют и закономерности объединения углеводородных цепей в слой.

Можно утверждать, что фундаментальность такой системы математических конструкций, определяющей систему углеводородных цепей в качестве своего структурного представления, в итоге должна определить и физическую (химическую, биологическую) значимость таких цепей и их свойств для мембранных систем [3].

Благодарность
Работа выполнена при поддержке средств федерального бюджета (гос. зад. № 0221-2014-0033).

Ссылки

[1] Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H., *Phys. Rev.,* **1985**, *B.32*, 3974-4000.
[2] Samoylovich M.I., Talis A.L., *Acta Cryst.*, **2014**, *A.70*, 186-198.
[3] Рабинович А.Л., в кн.: *Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров*. Отв. ред. В.А. Иванов, А.Л. Рабинович, А.Р. Хохлов. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", **2009**, 409-454.

МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА

Тиман С.А.[1], Зубова Е.А.[1], Мазо М.А.[1], Стрельников И.А.[1], Худобин Р.В.[1], Саркисян С.О.[2], Маневич Л.И.[1]

[1] Институт химической физики им Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, д. 4
[2] Гюмрийский государственный педагогический институт им. М. Налбандяна, Армения, Гюмри, ул. П. Севака, д. 4
E-mail: stiman@yandex.ru

На макроскопическом уровне упругие свойства материала целесообразно описывать в рамках континуальных моделей механики сплошных сред. Параметры континуальной модели (упругие модули) могут быть определены либо в результате макроскопического эксперимента, либо рассчитаны с использованием молекулярной модели материала и данных молекулярно-динамического (МД) моделирования. Выявление зависимости упругих модулей континуальной теории от параметров соответствующей молекулярной модели позволяет предсказывать макроскопические упругие свойства материала.

В данной работе континуальные динамические модели кристалла ПЭ разработаны на основе крупнозернистой (КЗ) МД модели применительно к орторомбической решетке ПЭ. Проанализирована КЗ модель ПЭ, в которой взаимодействие между зернами соседних цепей описывается потенциалом Леннард-Джонса, а из внутрицепных взаимодействий учитываются “валентные” связи между зернами, “валентные” и “торсионные” углы. Определена область геометрических параметров модели, в которой три известные кристаллические фазы ПЭ являются локально равновесными при низких температурах. Силовые константы КЗ модели были выбраны так, чтобы спектр ее линейных колебаний воспроизводил низкочастотный спектр неупругого нейтронного рассеяния орторомбического ПЭ. Оказалось, что для рассмотренной модели выбор силовых констант можно осуществить однозначно.

Как было показано ранее в работах авторов, особенности геометрического строения цепных молекул ПЭ и значительное различие уровней внутри- и межмолекулярного взаимодействия приводят к необходимости использовать методы несимметричной (моментной) теории упругости при выводе соответствующих континуальных уравнений. Применение методов моментной теории упругости в сочетании с асимптотическим анализом молекулярной модели кристалла ПЭ позволило получить континуальное описание динамики кристалла ПЭ, соответствующей коротковолновой высокочастотной области спектра. Получены два варианта моментной теории, один из которых обобщает уравнения анизотропной теории упругости и соответствует низкочастотной коротковолновой асимптотике спектра молекулярной модели, а второй (высокочастотный) выходит за рамки этой теории, учитывая внутренние степени свободы элементарной ячейки. Выявлено соответствие полученной низкочастотной моментной теории и общей феноменологической теории псевдо-континуума Коссера со стесненным вращением.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 15-53-05093 Арм_а).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ, СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ВОДЫ И ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В НИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Тытик Д.Л.[1], Высоцкий В.В.[1], Ревина А.А.[1], Бусев С.А.[1], Суворова О.В.[1], Кузьмин В.И.[2], Гадзаов А.Ф.[2]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 г. Москва, Ленинский пр., д.31
[2] Московский технологический университет (МИРЭА), 119454 г. Москва, проспект Вернадского, д.78
E-mail: dtytik@yandex.ru

Представлены результаты измерения (метод ДРС) на длительных интервалах времени (5 ч) с высоким разрешением (10 с) оптических свойств дисперсии (система Аэрозоль ОТ (диоктилсульфосукцинат натриевая соль)/изооктан/вода/наночастицы металла) в процессе формирования обратных мицелл (ОМ), солюбилизации ими воды ($\omega = 4 \div 20$) и химического синтеза в них наночастиц (НЧ) металлов (Au, Ag, Pt, Pd) после введения в дисперсию восстановителя (кверцетин Qr) и ионов соответствующей соли металла [1-2]. Установлено, что процессы формирования, стабилизации ОМ и, в дальнейшем, солюбилизация ими воды сопровождаются квазипериодическим изменением оптических свойств дисперсии.

С помощью нового метода разделения быстрых и медленных процессов, сопровождающих химический синтез НЧ металлов [3], определены их характерные времена (времена быстрых и медленных релаксаций в системе). Построена параметрическая модель, связывающая физико-химические процессы синтеза наночастиц металлов в ОМ на микро- (формирование ОМ, солюбилизация воды ОМ) и макроуровне (кинетика химического синтеза НЧ металлов в ОМ). Обратная величина характерного времени элементарного процесса, определяемого как основной почти-период в шумовой компоненте оптического отклика системы, входит параметром в модель кинетики реакции, например, синтеза НЧ. Это позволило определить границы отдельных стадий процесса химического синтеза НЧ и критерии степени завершения реакции по каждому компоненту.

Работа поддержана РФФИ грант № 16-03-00665.

[1]. Ревина А.А.. Патент РФ № 2312741. Бюл. № 35. 20.12.2007.
[2]. Кузьмин В. И., Гадзаов А. Ф., Тытик Д. Л., Бусев С. А., Ревина А. А. *Коллоидный журнал*, **2015**, *том 77*, № 4, С. 477.
[3]. Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Гадзаов А.Ф., Абатуров М.А. Белащенко Д.К., Бусев С.А., Касаткин В.Э., Смолин А.В., Цетлин В.В. Дискретность и непрерывность в свойствах физико-химических систем / Под общей редакцией Кузьмина В.И., Тытика Д.Л., Гадзаова А.Ф. М.: Наука, ФИЗМАТЛИТ **2014**, 176 с.

КООПЕРАТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Усачева Т.М. [1], Лифанова Н.В. [1] , Журавлев В.И [1], Матвеев В.К. [1]

Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия
Email: tmu-2015@yandex.ru.

Этиленгликоль (ЭГ) является модельной системой для изучения молекулярной структуры таких биологических соединений, например, как полисахариды.

Диэлектрические спектры (ДРС) ЭГ [1] были описаны с помощью кинетической, кооперативной модели Диссадо-Хилла в терминах образования кластеров. В отличие от эмпирического уравнения Гаврильяка-Негами она позволяет рассчитывать дипольные моменты кластеров μ_c. Интегральная непрерывная функция распределения времен релаксации τ_{DHe} учитывает корреляции трех процессов: флуктуационных процессов перестройки межкластерной структуры, активационных процессов внутрикластерных перестроек, а также колебания молекул внутри кластеров.

Детальная картина наблюдается в численном эксперименте молекулярно-динамических (МД) моделей ЭГ [2-4]. Кластеры постоянно меняют свой состав: одни молекулы покидают их, другие - к ним присоединяются [2]. Для изучения корреляций в движениях входящих в него молекул исследовалось пространственное размещение долгоживущих Н-связей. Количественно средний коэффициент корреляции K=cosα [2] определялся косинусами углов между векторами смещения двух молекул, соединенных Н-связью и вынужденных в течении жизни Н-связи двигаться согласованно. Время жизни кластеров характеризовалось временем их полураспада, в течение которого они теряют 50% своих молекул.

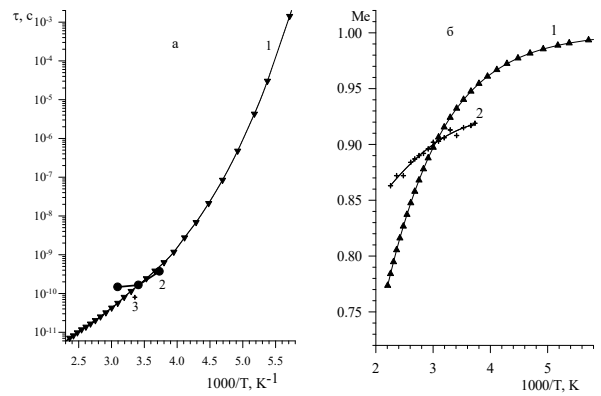


Рис. Температурные зависимости: а – времен релаксации ЭГ:1 – τ_{DHe} [1], 2 – τ_{mdB} [3] , 3 – τ_{mdK} [4]; б – 1– $M_e(T)$ ЭГ [1], 2 – <cosφ> ЭГ [3]. В рамках МД-статистики Н-связей [3] были рассчитаны средние <cosφ> угла O-H...O связи в равновесном состоянии. Величина |<cosφ>| должна была бы коррелировать с $M_e(T)$, характеризующем ориентацию продольной компоненты единичного вектора дипольного момента кластера μ_c. Но $M_e(T)$ соответствует изменению ориентации μ_c в процессе разрыва Н-связи. Поэтому с повышением температуры интегральная кинетическая характеристика $M_e(T)$ убывает быстрее, чем равновесный |<cosφ>| .

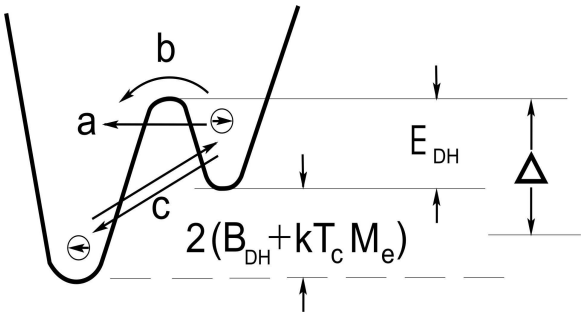
1. Усачева Т.М., Журавлев В. И., Лифанова Н. В. и др. *Журн. структур. химии*. **2011**, *52*, 1189.
2. Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. *Журн. физ. химии.* **2006**, *86,* 1485.
3. Белащенко Д. К. , Родникова М. Н . , Балабаев Н. К. , и др . *Журн. физ. химии*. **2014**, *88,* 72.
4. Kaizer A., Ismailova O., Koskela et. al. // *J_Mol_Liquids*. **2014**, *189*, 20.

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ И АНАЛИЗ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯХ

Журавлев В. И. , Усачева Т. М., Лифанова Н. В., Матвеев В.К.

Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия
e-mail : zhura-061@yandex.ru

Диэлектрические спектры (ДРС) полипропиленгликолей H-$(C_3H_6O)_{Np}$-OH, где N_p=1(ПГ), 2(ди-ПГ), 3(три-ПГ,ППГ-200), 7(ППГ-425), 12(ППГ-725),17(ППГ-1025), 20(ППГ-1200), 34(ППГ-2000), 34.5(ППГ-2025), 69(ППГ-400), проанализированы с помощью кластерной модели Диссадо-Хилла (ДХ) [1-3] выше температур стеклования T_{gd}. На рис. представлена энергетическая схема двухуровневой системы.



В ППГ структурными кластерами являются ассоциаты, образованные внутри- (ВМС) и межмолекулярными (МВС) водородными связями. Активационные процессы разрыва и образования МВС в ассоциатах $A_l \Leftrightarrow A_i+A_j$, когда меняется общее число МВС (процесс ***b***), характеризуются параметром n_{DH}. Процессы синхронного обмена молекулами между соседними ассоциатами являются процессами перераспределения МВС между ассоциатами $A_l+A_k \Leftrightarrow A_i+A_j$, когда меняется лишь расположение МВС, но не их общее число (процесс ***c***), и характеризуются параметром m_{DH}. Процесс ***a*** связан с внутримолекулярными колебаниями. При 303 и 423 K были найдены времена релаксации суммарного релаксационного процесса τ_{DH}, параметры n_{DH} и m_{DH} для описания ДРС ПГ, ди-ПГ, ППГ-200, 425, 1025, 1200, 2025. В интервале температур 210-323 K были рассчитаны кажущиеся энтальпии активации H_{DH} ,энергии активации E_{DH} и энергии $B_{DH}+kT_{gd}M_e$, где M_e – единичный вектор среднего дипольного момента кластера μ_c. При 303 K энергии H_{DH} и $B_{DH}+kT_{gd}M_e$ близки к энергиям МВС и диполь-дипольных взаимодействий полимерных цепочек ПГ, ди-ПГ, три-ПГ, ППГ-425, 725, 2000, 4000. Рассчитаны среднестатистические квадраты дипольных моментов кластеров $\langle\mu_c^2\rangle$ и молекул $\langle\mu_m^2\rangle$. При 423 K в процессе перестройки структуры ППГ участвуют сегменты, содержащие семь оксипропиленовых (ОП) групп в ППГ-2025 (N_p=34). В ППГ-425 (N_p=7) это соответствует тому, что ОП-цепочки двух соседних молекул переориентируются полностью. Для ди-ПГ необходимость переориентации такого большого числа ОП-групп может быть обусловлена тем, что необходимо учитывать влияние концевых ОН-групп в перестройке пространственной сетки МВС.

Нивелирование различий с ростом молекулярной массы ППГ для τ_{DH}, H_{DH}, B_{DH} наблюдается при $N_p \geq 7$, а для n_{DH} при $N_p \geq 20$.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ С КВАДРАТИЧНЫМ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМ ОТКЛИКОМ

Фоминых О.Д., Шарипова А.В., Балакина М.Ю.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, ул. ак. Арбузова, 8, 420088, Россия

Молекулярное моделирование является полезным инструментом при дизайне полимерных материалов с нелинейно-оптическим (НЛО) откликом. Органические хромофоры, введенные в полимер и являющиеся источником квадратичных НЛО свойств на молекулярном уровне, должны иметь нецентросимметичную организацию, что достигается с помощью их ориентации в постоянном приложенном электрическом поле при повышенной температуре. Данные о локальной подвижности хромофорных групп и участков несущей цепи, полученные методом молекулярной динамики при различных температурах, могут быть использованы при разработке температурно-временных протоколов ориентирования. В настоящей работе проведено атомистическое моделирование эпоксиаминных олигомеров с хромофор-содержащими дендритными фрагментами различного строения в боковой цепи (OAB-DF1 и OAB-DF2). Особое внимание уделено бинарным системам с дополнительными хромофорами-гостями TCE (OAB-DF1+TCE), а также композитной модельной системе PMMA с различным содержанием азохромофоров-гостей DR1. Для учета стерических затруднений, создаваемых полимерным окружением, проведено молекулярное моделирование в «аморфной ячейке», в которую полимер запакован с плотностью, соответствующей реальной. Моделирование проведено с помощью программы Desmond [1] с силовым полем OPLS2005.

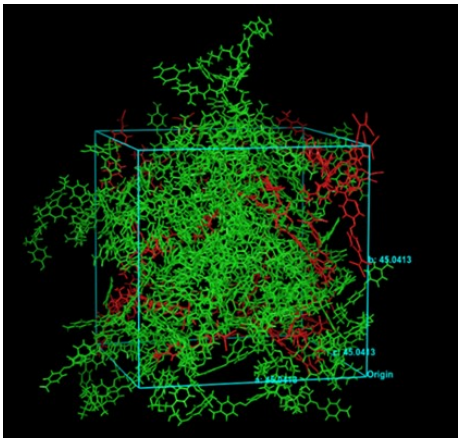


Рисунок 1. Аморфная ячейка, содержащая бинарную систему OAB-DF1 +TCE.

Благодарность
Работа поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума РАН №1.

Ссылки

[1] Schrödinger Release 2016-2: Desmond Molecular Dynamics System, D.E. Shaw Research, New York, NY, 2016. Maestro-Desmond Interoperability Tools, Schrödinger, New York, NY, 2016.

ДИСТАНЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕДКОСШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И AMBERSEP 920 U ПРИ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА

Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Хакимжанов С.А.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан, 050010, ул. Ш. Уалиханова, 106
E-mail: sergali1994@inbox.ru

Известно, что к высокоселективным полимерным структурам относят ионообменные смолы и полимерные гидрогели, имеющие в своей структуре функциональные группы, которые выступают в роли лигандов в комплексообразовании с ионами металлов. Это способствует тому, что такие полимеры обладают сорбционной способностью по отношению к ионам металлов, в том числе к ионам редкоземельных элементов. Была изучена сорбция ионов Nd^{3+} интергелевой системой: слабокислотный гидрогель полиакриловой кислоты (гПАК), содержащий функциональные кислотные карбоксильные группы –COOH, и промышленная ионообменная смола Ambersep 920 U. Также было изучено дистанционное взаимодействие и взаимная активация полимеров.

Было изучено дистанционное взаимодействие полимеров гПАК и Ambersep 920 U в водной среде (дистиллированная вода). Из результатов коэффициентов набухания индивидуальных полимеров в интергелевой системе видно, что в случае гПАК этот параметр возрастает от 12 для системы, где присутствует только гПАК, затем при уменьшении его соотношения проходит через максимум в значении $К_н$ = 24 при равном соотношении полимеров. Значение коэффициента набухания ионообменной смолы Ambersep 920 U резко увеличивается от 2 (характерно для ионообменных смол) и достигается максимального значения 6,8 (характерно для гидрогелей) после 6 часов пребывания в водной среде. Таким образом, эти значения говорят о взаимной активации полимеров в интергелевой системе за счет образования высокоионизованной структуры полимеров.

По данным сорбции было установлено, что по отношению к иону Nd^{3+} в водном растворе с концентрацией $C(Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ = 30 мг/л наибольшую сорбционную активность проявила интергелевая система в мольном соотношении полимеров гПАК : Ambersep 920 U, как 4 : 2 спустя 1 сутки после начала сорбции со степенью извлечения 45%, а также индивидуальный полимер гПАК спустя 3 часа после начала сорбции с степенью извлечения 66,7%. В то же время, электропроводность раствора нитрата неодима опускается по мере уменьшения концентрации ионов неодима вследствие процесса сорбции. Также, анализируя данные pH растворов было установлено, что в процессе сорбции кислотность растворов увеличивалась за счет замещение ионами Nd^{3+} ионов H^+ в структуре полимеров, тем самым вытесняя последние в раствор. Сравнивая коэффициенты набухания полимеров в дистиллированной воде и в растворе нитрата неодима, установлено, что в растворе данной соли коэффициенты набухания становится несколько ниже по мере сорбции за счет того, что звенья полимеров становятся менее ионизованными и молекулы полимеров стремятся к более энергетически выгодной форме – глобуле.

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЯДА ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ АНАЛИЗЕ МОЛЕКУЛ РЯДА $ЭX_3$

Халитов К.Ф., Новиков В.Ф.

Казанский государственный энергетический университет,
Российская Федерация, 420066 Казань, ул.Красносельская, д.51.
Факс: (843)519-42-05. e-mail: karimkhalitov82@rambler.ru

Одним из направлений в развитии физических методов анализа веществ является их комплексное использование в целях идентификации, контроля и установления химического строения. Накопление данных различных методов позволяет выявить закономерности и устанавливать корреляции между их физическими характеристиками. Иногда, только одновременное использование нескольких взаимодополняемых методов позволяет получить данные о свойствах веществ и является единственно возможным способом однозначного решения поставленной задачи.

В работе на основе экспериментальных литературных данных проведены эмпирические корреляции и установлены функциональные зависимости между спектральными, структурными и электрооптическими характеристиками для соединений вида $ЭX_3$ (Э=N,P,As,Sb; X= Alk, Hlg). Получены уравнения между величинами потенциалов ионизации, валентных углов и дипольных моментов и описаны общие закономерности между аналитическими параметрами различных физических методов и на основе их комплексного использования получена информация о различных характеристиках молекул в основном и возбужденных состояниях [1,2].

Предложен количественный способ оценки величин отклонения электронного распределения вокруг ядра от сферической симметрии, а также изменений значений дипольных моментов $(\mu_{Э^{3-}})$ ионов $Э^{3-}$ и констант квадрупольного взаимодействия (e^2Qq) при варьировании Э и X в $ЭX_3$.

Полученные результаты использованы для исследования специфических межмолекулярных взаимодействий. Показано, что величина разности ($\Delta E = E_i^Э - E_H^Э$) первых потенциалов ионизации атомов ($E_i^Э$) и молекул ($E_H^Э$), для рядов соединений $ЭX_3$ (X= Alk, Hlg) может служить критерием относительных донорных и акцепторных свойств при образовании межмолекулярных взаимодействий.

[1] *Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G. Russian Journal of General Chemistry, 2016, Vol. 86, No. 10, pp. 2288–2294.*
[2] Халитов К.Ф. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 9 - 10. С. 138 - 144.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПОКСИАНГИДРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПКМ

Хамидуллин О.Л.[1], Амирова Л.Р.[2], Залялова Г.М.[1], Амирова Л.М.[2]

[1] КНИТУ им.А.Н.Туполева - КАИ, Казань, ул.Карла Маркса 10
[2] К(П)ФУ, Казань, ул.Кремлевская 18
E-mail: KhamidullinOskarL@mail.ru

Создание эпоксидных композиционных материалов с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами является актуальной задачей. Для этих целей успешно используются отвердители на основе ангидридов ди- и поликарбоновых кислот, позволяющие достичь высокого уровня физико-механических свойств. Однако такие композиции требуют введения катализаторов, снижающих температуру отверждения. При этом известные промышленные катализаторы не позволяют получать жизнеспособные однокомпонентные составы, необходимые для создания препрегов.

Четвертичные фосфониевые соли, синтезированные нами ранее [1], показали высокую каталитическую активность в реакции отверждения. При этом они позволяют получать более жизнеспособные однокомпонентные композиции, вероятно, за счет иного механизма взаимодействия, который также нами был подробно изучен [1].

В данной работе с помощью программного обеспечения Netzsch Thermokinetics была исследована кинетика отверждения эпоксиангидридных композиций с использованием бутилтрифенилфосфоний бромида, а также промышленного катализатора 2-метилимидазола. Показано различие в протекании процесса отверждения для фосфониевых и промышленных катализаторов, при повышенных и близких к комнатной температурах. На основе выбранной модели и реологических данных, полученных методом динамического механического анализа был смоделирован процесс отверждения изучаемых связующих. Построенная модель позволила определить достаточное время отверждения на каждом этапе. Анализ теплофизических характеристик отвержденного композита показал достоверность результатов моделирования. Показана возможность регулирования режима отверждения путем варьирования количества катализатора.

Полученные результаты, а также дополнительные реологические исследования позволили подобрать условия для изготовления препрегов на основе стекловолокна.

Механические испытания композитных образцов показали, что использование фосфониевых солей позволяет увеличить жизнеспособность и снизить температуру отверждения по сравнению с промышленным катализатором без потери механических свойств композита.

Ссылки

[1] Amirova, L. R, Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, 2016., V. 54., P. 1088.

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Шупанов Р.М.[1], Кос П.И.[1], Чертович А.В.[1]

[1] *МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический факультет. 11991, Москва, Ленинские горы 1-2. E-mail:chertov@polly.phys.msu.ru*

При эмульсионной полимеризации продукт реакции получается в форме стойкой эмульсии или латекса. Этот метод имеет очень большое техническое значение для производства синтетического каучука и многих других мономеров, полимеризация которых в массе затруднительна. Одним из основных факторов, определяющих процесс полимеризации в эмульсии является трудоемкий эмпирический подбор концентраций эмульгатора, мономера и инициатора. Даже небольшие изменения условий полимеризации могут сильно изменять кинетику полимеризации и свойства продукта. Другой особенностью реального механизма эмульсионной полимеризации является большая роль вторичных реакций, приводящих в условиях микрообъема эмульсионной капли к высокой вероятности обрыва цепи. В этих условиях важную роль играют разработанные в последнее время способы проведения контролируемой радикальной полимеризации (CRP). Компьютерное моделирование может помочь подобрать оптимальные условия мицеллярной полимеризации, поскольку набор имеющихся экспериментальных данных и большое количество варьируемых параметров пока не позволяют выявить однозначные эмпирические зависимости.

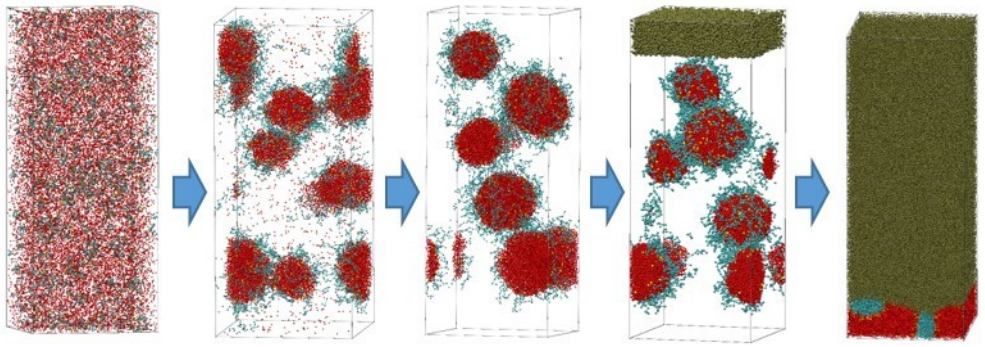


Рисунок 1. Схема моделирования мицеллярной полимеризации и последующего удаления растворителя.

В докладе будут представлены результаты моделирования различных вариантов радикальной полимеризации в мицеллах, в том числе с учетов постепенной инициации и/или реакции обрыва, а также для мицелл различного размера. При этом анализируются доли и молекулярно-массовое распределение возникающих диблок- и триблоксополимеров от времени реакции и конверсии.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Суперкомпьютерному центру МГУ имени М.В.Ломоносова за предоставленные вычислительные мощности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 15-13-30007).

ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРОФИЛЯ СЕГМЕНТОВ ПОЛИМЕРА ВБЛИЗИ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ СТЕНКИ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ В ПАКЕТЕ ОСТА

Сидоренко О.Е., Шестаков А.С.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
г. Воронеж, Университетская пл. 1.
E-mail:oleg1962@yandex.ru

Спектр проблем связанных с рассмотрением взаимодействия полимерных цепей в растворе с твердотельной поверхностью остаётся актуальным в течение нескольких десятилетий. Для решения поставленных задач был выбран метод самосогласованного поля (ССП) для полимерных систем, реализованный в пакете ОСТА [1].

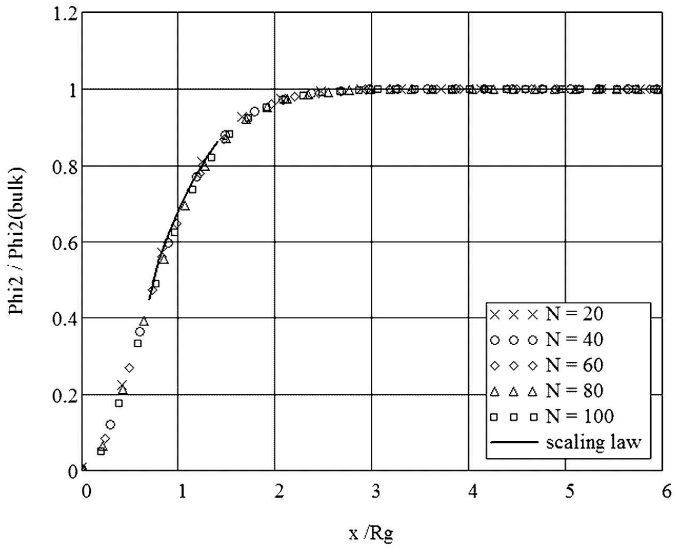


Рис. Зависимость приведенной концентрации сегментов полимера от расстояния до стенки для цепей разной длины в θ растворителе в нормализованных координатах.

Как видно из рисунка, если построить концентрационный профиль в координатах x/R_g и $\phi 2/\phi 2_{bulk}$, где x – расстояние до твердой стенки, R_g – радиус инерции цепи, $\phi 2$ – локальная и $\phi 2_{bulk}$ – концентрация сегментов в объеме, то точки отвечающие цепям разной длины ложатся на одну кривую. Де Жен [2] установил, что при условии $a << x < R_g$ концентрационный профиль сегментов полимеров подчиняется скейлинговому закону, который можно записать как: $\phi/\phi_{bulk} = (x/R_g)^m$. Здесь критический индекс m равен 1/2 и 3/5 для θ и хорошего растворителя соответственно. Как видно из рис., можно выделить область, в которой этот закон выполняется. Отметим, что для хорошего и атермического растворителей наблюдается сходная картина, и соответствующие критические индексы хорошо воспроизводятся методом ССП.

Литература:

[1] www.octa.jp
[2] Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, 368 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИШИТЫХ К НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ПРИ УСЛОВИИ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИШИВКИ

Сидоренко О.Е., Шестаков А.С.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
г. Воронеж, Университетская пл. 1.
E-mail:oleg1962@yandex.ru

Целью работы является моделирование поведения полимерных цепей пришитых к твердой поверхности в *θ*-растворителе методом самосогласованного поля (ССП) для полимерных систем в пакете OCTA [1].

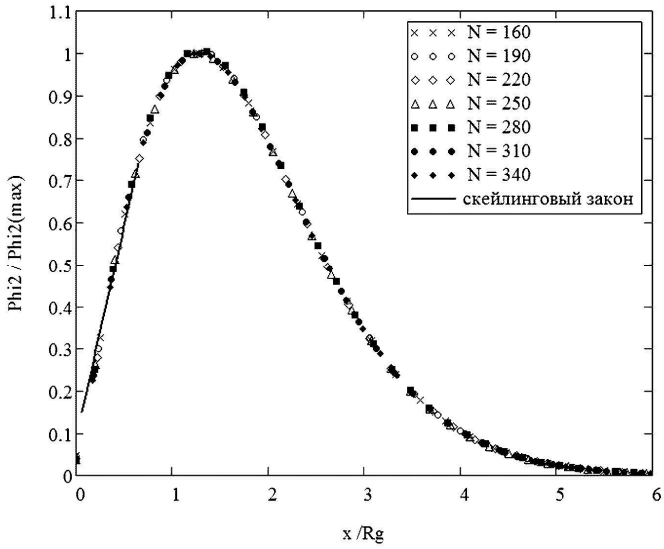


Рис. Зависимость приведенной концентрации сегментов полимера от расстояния до стенки для цепей разной длины в *θ*-растворителе в нормализованных координатах.

Как видно из рис., для концентрационных профилей сегментов в координатах $\phi2(x)/\phi2_{max}$ и x/R_g все точки, соответствующие цепям разной длины, ложатся на одну кривую. Здесь $\phi2_{max}$ - максимальная концентрация сегментов на концентрационном профиле для цепей заданной длины и R_g - радиус инерции полимерной цепи. Известно [2], что при малой плотности точек пришивки (в «грибном» режиме) концентрационный профиль сегментов цепей подчиняется скейлинговому закону, который можно представить в виде: $\phi2(x)/\phi2_{max}=(x/R_g)^m$. Здесь критический индекс m равен 1 и 2/3 для θ и хорошего растворителя соответственно. Как видно из рис., можно выделить область, в которой этот закон оказывается справедливым. Отметим, что для хорошего и атермического растворителей наблюдается сходная картина, и соответствующие критические индексы хорошо воспроизводятся методом ССП.

Литература:

1. www.octa.jp
2. De Gennes P.G. Polymers at an Interface: simplified view // *Advanced in Colloid and Interface Science* // **1987**, *27*, 189.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, РАДИКАЛЬНО ИНИЦИИРУЕМЫХ И ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ ФЕРРОЦЕНА ИЛИ ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА

Шиян Д.А.[1], Улитин Н.В.[1], Терещенко К.А.[1], Темникова Н.Е.[1], Тахаутдинова А.В., Колесов С.В.

[1] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015, ул. К. Маркса, 68*
[2] *Уфимский Институт химии РАН, Уфа, 450054, просп. Октября, 71*
E-mail: daria-shiyan@yandex.ru

Варьирование концентраций металлоценов, добавляемых в радикально инициируемые полимеризационные системы, позволяет регулировать в полимерах молекулярно-массовые характеристики (черта контролируемой радикальной полимеризации) и стереорегулярность (черта координационной полимеризации) [1-3]. Поэтому кинетические схемы процессов полимеризации, радикально инициируемых и протекающих с участием металлоценов, должны содержать реакции и контролируемой, и координационной полимеризации. Доказательство данного предположения для процессов полимеризации стирола и метилметакрилата, радикально инициируемых и протекающих с участием ферроцена или титаноцендихлорида, стало целью работы. Для достижения цели решили обратные кинетические задачи: создали модели кинетики процессов, использовав методы из работы [4], а затем минимизировали расхождения между рассчитанными по моделям и экспериментальными кинетическими кривыми процессов (снимали дилатометрическим методом [5] при различных температурах в диапазоне 40-100°C) и значениями молекулярно-массовых характеристик полимеров (определяли на хроматографе Waters GPC 2000 System, элюент – хлороформ, скорость потока 0.5 мл/мин, полистирольный стандарт). В результате решения обратных кинетических задач определили температурные зависимости констант скоростей реакций идентифицируемых кинетических схем и установили, что наиболее вероятными кинетическими схемами рассматриваемых процессов являются схемы, состоящие из реакций классической радикальной полимеризации, реакций Organometallic Mediated Radical Polymerization (в процессах с участием титаноцендихлорида также протекают реакции Atom Transfer Radical Polymerization), реакций образования координационного активного центра и роста цепи на нем.

Ссылки

[1] Улитин Н.В. [и др.] *Кинетика и катализ*, **2017**, Т. 58, № 2.
[2] Терещенко К.А. [и др.] *Кинетика и катализ*, **2017**, Т. 58, № 2.
[3] Буракова А.О. [и др.] *Вестник Башкирского университета*, **2016**, Т. 21, № 3.
[4] Улитин Н.В., Терещенко К.А. *Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров*. Казань: Изд-во Казан. нац. исслед. технол. ун-та, **2014**.
[5] Гладышев Г.П., Попов В.А. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. М.: Наука, **1974**.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ, КИНЕТИЧЕСКИ БЫСТРЫЕ СТАДИИ КОТОРЫХ ПРОВОДЯТСЯ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

Терещенко К.А.[1], Улитин Н.В.[1], Ганиев Г.М.[1], Круглова А.Е.[1], Степанова В.А.[1], Захаров В.П.[2], Шиян Д.А.[1]

[1] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015, ул. К. Маркса, 68*
[2] *Башкирский государственный университет, Уфа, 450074, ул. Заки Валиди, 32*
E-mail: daria-shiyan@yandex.ru

Тенденция последних лет – проведение быстрых реакций ионных полимеризационных процессов в трубчатых турбулентных аппаратах диффузор-конфузорной конструкции (ТТА) [1, 2]. Быстрые реакции – это, например, формирование каталитического комплекса и инициирование в ионно-координационных полимеризационных процессах получения полидиенов (в ТТА частицы катализатора диспергируются, концентрация активных центров на их поверхности и скорость полимеризации увеличиваются) или сам процесс получения эластомера в случае катионного сополимеризационного процесса получения бутилкаучука (проведение процесса в ТТА способствует снижению диффузионных ограничений и улучшению тепло- и массообмена). В качестве объектов исследования выбрали процессы: 1) синтеза полиизопрена ионно-координационной полимеризацией на каталитической системе $NdCl_3$·nROH-Al(i-C_4H_9)$_3$-пиперилен (растворитель – толуол), здесь ТТА применяли для проведения формирования комплекса $NdCl_3$·nROH в жидком парафине; 2) синтеза полибутадиена ионно-координационной полимеризацией на каталитической системе $TiCl_4$-Al(i-C_4H_9)$_3$ (растворитель – толуол), здесь ТТА применяли для проведения инициирования полимеризации; 3) синтеза бутилкаучука катионной сополимеризацией изобутилена с изопреном на катализаторе $AlCl_3$ (растворитель – метилхлорид) в ТТА. Эти процессы исследовали в ANSYS Fluent. Модели процессов, включающие уравнения неразрывности по каждому веществу и фазе [3], уравнения сохранения импульса и энергии по каждой фазе [3], уравнения *k-ε* модели турбулентности [3], уравнения модели диспергирования частиц дисперсной фазы [3] и уравнения модели кинетики (со)полимеризации [4], верифицировали по экспериментальным распределениям частиц катализаторов, кинетическим кривым (со)полимеризации и молекулярно-массовым характеристикам полученных эластомеров. В итоге в ANSYS Fluent провели оценку влияния геометрических параметров ТТА и режима его работы на кинетику процессов (со)полимеризации и молекулярно-массовые характеристики эластомеров.

Ссылки

[1] Захаров В.П. [и др.] *Клеи. Герметики. Технологии*, **2016**, № 12.
[2] Терещенко К.А. [и др.] *Клеи. Герметики. Технологии*, **2017**, № 2.
[3] *ANSYS Fluent Theory Guide. Southpointe*: ANSYS, Inc. **2011**.
[4] Улитин Н.В., Терещенко К.А. *Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров*. Казань: Изд-во Казан. нац. исслед. технол. ун-та, **2014**.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСПАДА ПРОТОПЕКТИНА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Юлусова Д.В.[1], Горшкова Р.М.[1], Валиев М.В.[2], Халиков Д.Х.[2], Халикова С.[2], Бободжонова Г.Н.[2]

[1] Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области «Университет «Дубна», 141982, Российская Федерация, г. Дубна, ул. Университетская, 19

[2] 2Институт химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан, 734063, Республика Таджикистан, ул. Айни, 299/2

E-mail: dara.iulusova@gmail.com

Продукты распада протопектина (ПП) – пектиновые полисахариды широко востребованы в пищевой промышленности, фармацевтике, медицине. Ключевой стадией, определяющей выход и качество целевых продуктов является гидролиз-экстракция, теоретические основы которой в настоящее время недостаточно изучены. В частности, отсутствует комплексная модель процесса, учитывающая, как особенности растительного сырья, так и возможности управляемой экстракции. Для того чтобы оценить влияние различных факторов на отдельные стадии процесса гидролиз-экстракции и их совокупное действие в целом, необходимо выразить эти зависимости с помощью математических моделей, которые позволят рассчитать параметры процесса и найти оптимальные режимы его проведения. Процесс распада ПП широкого спектра сырья (выжимок яблок, айвы, абрикоса, персика, тыквы, цитрусов, ревеня, граната, свеклы и корзинок подсолнечника) изучен в статическом (T=85ºC, продолжительность 15-180 мин., гидромодуль 1:20), динамическом (T=85ºC, скорость потока 6 мл/мин., продолжительность 60 мин.) режимах гидролиз-экстракции, а также под воздействием высокой температуры и давления (T=100-140ºC, P=1-3 Атм., продолжительность 3-10 мин., гидромодуль 1:20). Значение pH гидролизующего агента во всех случаях варьировали от 1,05 до 5,6. Для водорастворимых (пектиновые вещества и олигосахариды) и водонабухающих (микрогель) продуктов распада ПП определены основные физико-химические параметры (содержание галактуроновой кислоты, степень этерификации, молекулярная масса, содержание ионов кальция и др). На основе полученных экспериментальных данных построена полнофакторная математическая модель «ПЕКТИН», связывающая входные (вид сырьевого источника, способ проведения и параметры процесса гидролиз-экстракции) и выходные (выход и физико-химические параметры каждого продукта распада ПП) параметры. В качестве модели влияния любого параметра гидролиз-экстракции выбран полином вида: $y = \sum_{k=0}^{5}\left(\sum_{m=0}^{5}\left(\sum_{n=0}^{5}\beta_{mn}^{(k)}T_l^n\right)P^m\right)t^k$. Для определения коэффициентов применены системы линейных алгебраических уравнений. Для каждой пары переменных методом наименьших квадратов, используя функционалы точности, найдено множество коэффициентов, общее количество которых составило 385. Данная математическая модель легла в основу разработанного программного обеспечения «PEKTINI.exe», позволяющего на стадии проектирования выявить оптимальные условия и направить процесс получения пектина в сторону увеличения выхода и оптимизации качества.

Секция 5

Структура и свойства полимерных материалов

Приглашённые доклады

КАК ОЦЕНИТЬ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ?

Алентьев А.Ю., Белов Н.А., Чирков С.В.

ФГБУН ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29.
E-mail: alentiev@ips.ac.ru

Одной из важных проблем мембранного материаловедения является зависимость газопроницаемости и селективности пленок и мембран из аморфных стеклообразных полимеров от способа их формования и последующей обработки, от взаимодействия с растворителями или пластификаторами, от процессов деформации, термообработки и физического старения. Так, например, для ряда полиэфиримидов было обнаружено [1], что остаточный растворитель способствует конформационному упорядочению цепей и, вследствие упорядочения упаковки в плотной части полимерной матрицы, приводит к резкому увеличению селективности газоразделения. Однако количественные оценки изменений упорядоченности структуры для аморфных полимеров крайне затруднены, поскольку традиционные методы исследования дают лишь косвенные указания на формирование упорядоченных доменов в полимерной матрице.

В настоящей работе показано, что с помощью анализа коэффициентов диффузии газов с различными размерами молекул можно количественно оценить изменение энергии когезии и энтропии упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы для полимерных пленок аморфных стеклообразных полимеров с различной предысторией их формирования. Эти оценки были проведены для таких полимеров как полиэфиримиды, полисульфон, PIM-1, полигексафторпропилен, AF-2400, кремнийсодержащий политрициклононен, при разных условиях обработки полимерной пленки (сушка в вакууме, отжиг, старение под напряжением, физическое старение, однородная деформация [2], набухание в нерастворителях и сверхкритическом CO_2). Полученные количественные оценки упорядоченности упаковки цепей согласуются с данными механических испытаний пленок. Показано, что селективность диффузии газов возрастает с увеличением упорядоченности упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы.

1. Yuri Yampolskii, Alexandre Alentiev, Galina Bondarenko, Yulia Kostina, Matthias Heuchel. Intermolecular Interactions. New Way to Govern Transport Properties of Membrane Materials // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 12031–12037.
2. С.В. Чирков, А.С. Кечекьян, Н.А. Белов, С.В. Антонов, А.Ю. Алентьев. Влияние однородной деформации пленок полиэфиримида Ultem-1000 на их механические и газотранспортные характеристики. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 427 – 438

ОСОБЕННОСТИ КРЕЙЗИНГА ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

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

Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы
E-mail: arzhakova8888@gmail.com

Крейзинг полимеров представляет собой особый вид пластической деформации полимеров, который сопровождается индуцированной напряжением кавитацией и формированием в полимере макроскопической пористости при деформировании полимеров в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС). Однако, до настоящего времени практически все фундаментальные исследования относительно механизма крейзинга выполнены на полимерных пленках. Целью данной работы является исследование особенностей крейзинга полимерных волокон при деформировании в ФАЖС на примере стеклообразного аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Прямыми микроскопическими наблюдениями впервые в он-лайн режиме проведено изучение процесса крейзинга и структурной эволюции ПЭТФ волокон при деформировании в ФАЖС в широком диапазоне степеней вытяжки (до 400%). Показано, что одноосное растяжение ПЭТФ волокон в присутствии ФАЖС протекает по механизму классического крейзинга за счет поверхностной вытяжки и характеризуется ранним коллапсом фибриллярно-пористой структуры крейзов, который начинается непосредственно при растяжении в ФАЖС на стадии уширения крейзов и протекает за счет коагуляции гибких наноразмерных фибрилл в крейзах при их взаимодействии боковыми поверхностями. Установлено, что процесс коллапса значительное интенсифицируется по мере роста длины фибрилл при уширении крейзов, а также при удалении стабилизирующей ФАЖС из объема крейзов. Данный процесс приводит к значительному снижению пористости вплоть до полной монолитизации фибриллярно-пористой структуры крейзов и их вырождению в микрошейки, что в конечном итоге приводит к формированию в волокне уникального поперечного рельефа, который характеризуется наличием чередующихся областей различного диаметра. Исследовано влияние плотности крейзов на процесс крейзинга и коллапса фибриллярно-пористой структуры крейзов. Методом прямых микроскопических наблюдений в режиме он-лайн показано, что в случае предварительного зарождения крейзов в волокне при семиточечном изгибе на воздухе (1200-1400 штук на единицу длины) удается практически полностью предотвратить явление коллапса, и деформирование волокон в ФАЖС по механизму крейзинга протекает за счет непрерывного увеличения пористости в широком диапазоне изменения степени вытяжки. Описаны новые явления при крейзинга волокон ПЭТФ с высокой плотностью крейзов такие, как щепление стенок крейзов, зарождение новых крейзов в широком диапазоне степеней вытяжки, разрушение стенок крейзов до осколков и их последующее включение в виде армирующихэлементов в фибриллярно-пористую структуру крейзов. Установлено, что результаты данной работы также имеют прикладное значения с точки зрения получения нанопористых полимерных волокон с высокой наноразмерной пористостью, а также получения различного рода функциональных нанокомпозиционных материалов на основе волокон при введении в нанопористую структуру крейзов различного рода функциональных добавок (красителей, сенсоров, антибактериальных добавок и пр.).

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01017)

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ФТОРПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

В.М. Бузник

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, 105005, Москва, ул. Радио, 17, bouznik@ngs.ru
Национальный исследовательский Томский государственный университет,634036. Томск, пр-кт Ленина, 36

Фторполимеры (ФП), в силу своих свойств нашли широкое применение во многих отраслях. Материаловедческий аспект усилился использованием ФП в высокотехнологичных отраслях (атомное и химическое производства, авиакосмическая техника, медицина, машиностроение и др.), однако имеются факторы экономического, технологического, экологического характера, ограничивающие применение и требующие решения. В докладе проведен анализ тенденций современного ФП-материаловедения, основанных на библиометрических и патентометрических данных и личном исследовательском опыте докладчика. Тенденции включают: химическое и физическое модифицирование существующих ФП для придания им дополнительных полезных свойств; создание новых технологических приемов, позволяющих улучшить технологическую и экономическую эффективность ФП; выявление новых областей применения фторполимеров.

Рассмотрены новые технологические приемы получения ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена, обсуждается особенности их строения, свойств и демонстрируются области их применения. Делается анализ способов получения нетканых материалов из ФП-волокон, обсуждается их строение, свойства и обозначены области возможного использования. Предлагаются способы химического и физического модифицирования нетканых материалов с целью регулирования эксплуатационными свойствами и создания градиентных материалов. Анализируется придание фторполимерных свойств углеводородным полимерам, эластомерам и изделиям из них, на основе прямого фторирования.

Обсуждается применение гамма-излучения для улучшения эксплуатационных свойств ПТФЭ, что обеспечивает расширение применения материала, а также получения теломерных растворов тетрафторэтилена, позволяющих создать эффективные приемы жидкофазного нанесения протекторных ФП-покрытий на поверхности изделий различной химической природы. Обсуждаются способы применения современных технологий нанесения тонких (наноразмерных) ФП-покрытий, используя порошки, фторпарафины и другие низкомолекулярные компоненты фторполимеров на поверхности различных изделий и демонстрируются примеры их эффективного применения.

В докладе высказываются соображения по возможному развитию фторполимерного материаловедения, расширения областей применения ФП и совершенствования в традиционных отраслях.

НЕОБЫЧНЫЕ СТРУКТУРЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ С АМФИФИЛЬНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

В.В. Василевская

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова 28, 119991 Москва
E-mail: vvvas@ineos.ac.ru

Амфифильные мономерные звенья содержат группы, имеющие различное сродство с полярными и неполярными растворителями. Дуальность строения таких звеньев, несущих одновременно разные группы, означает их одновременное сродство и нелюбовь к растворителям и средам, приводит к концентрированию таких молекул на межфазной границе и обусловливает их эффективную поверхностную активность, которая может быть учтена в рамках двухбусинковой А-*graft*-В модели [1].

Амфифильными на уровне отдельного звена являются не только многие синтетические полимеры (к примеру, почти все водорастворимые макромолекулы), но важнейшие биологические макромолекулы - одиночные нити ДНК, белки. Вообще говоря, многие явления самоорганизации биологических макромолекул могут быть описаны только при явном учете амфифильности мономерных звеньев, а значит это обстоятельство важно учитывать как при разработке огрубленных моделей биологических макромолекул, так и при создании их синтетических аналогов и так называемых "умных" полимерных систем на их основе.

В докладе будут представлены наши последние результаты в этой области [2-8] и описаны случаи спонтанной самоорганизации таких макромолекул в полые везикулы, сверхтонкие покрытия, связанные, в том числе так называемые garage-like, структуры, упорядоченные нити и т.д.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-13-00745.

[1] V. V. Vasilevskaya, P. G. Khalatur, A. R. Khokhlov, *Macromolecules,* **2003**, *36*, 10103
[2] A. A. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *Macromolecul. Theory and Simul.,* **2015**, *24*, 393.
[3] A. A. Lazutin, E. N. Govorun, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *J. Chem. Phys*., **2015**, *142*, 184904.
[4] M. K. Glagolev, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *Macromolecules,* **2015**, *48*, 3767.
[5] D. E. Larin, A. A. Lazutin, E. N. Govorun, V. V. Vasilevskaya, *Langmuir,* **2016,** *32*, 7000
[6] A. A. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya, *Polym. Sci. A*, **2016**, *58*, 292.
[7] A. A. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *Soft Matter*, **2016**, *12*, 5138
[8] M. K. Glagolev, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *J. Chem. Phys.*, **2016,** *145*, 044904

О МЕХАНИЗМЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАЗМЯГЧЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Волынский А.Л.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы д.1
E-mail: volynskii@mail.ru

Деформационное размягчение стеклообразных и кристаллических полимеров является их фундаментальным свойством и наблюдается при их повторных деформациях. Указанное явление выражается в существенном понижении механических характеристик полимера (смещение кривой растяжения в область меньших напряжений) и появлением больших обратимых деформаций. В случае частично кристаллических полимеров эффект деформационного размягчения выявляется при растяжении образцов, обладающих ориентированной ламеллярной кристаллической структурой – т.н. жестко-эластичные полимеры (hard elastic fibers, films). Для объяснения наблюдаемых явлений было выдвинуто несколько альтернативных моделей [1,2]. Открытие зависимости температуры стеклования от размера полимерной фазы [3] позволяет объяснить наблюдаемые явления с единых позиций. Важное значение для понимания деформационного размягчения стеклообразных полимеров имеет то обстоятельство, что, во-первых, их неупругая деформация всегда неоднородна по объему (сопровождается развитием полос сдвига и (или) крейзов). Во-вторых, структура полос сдвига и крейзов содержит ориентированный фибриллизованный полимер с размерами (диаметром фибрилл) единицы-десятки нанометров. Поскольку температура стеклования такого полимера оказывается ниже окружающего его блочного полимера на многие десятки градусов, естественно, что материал в целом демонстрирует во втором и последующих циклах деформации механическое поведение, характерное для каучукообразного состояния. Указанные обстоятельства позволяют непротиворечиво объяснить эффект деформационного размягчения стеклообразных и кристаллических полимеров.

Ссылки

[1] R.P. Kambour, *J. Polymer Sci .: Macromolecular Reviews*, **1973**, *V. 7*, P. 1.
[2] B.S. Sprague, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.,* **1973**, *V. B8,* P. 157.
[3] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, *Adv. Colloid and Interface Sci.,* **2001,** *V. 94,* P. 167.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №15-03-03430-а) и за счёт гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01017)

СТРУКТУРНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ РЕОЛОГИЯ: ОТ ОПИСАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ К ИХ ПЕРЕРАБОТКЕ В ИЗДЕЛИЯ

В.Г.Куличихин, А.В.Семаков, А.Я.Малкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Ленинский проспект, дом 29
klch@ips.ac.ru

Реология не является прямым структурным методом, однако реологические характеристики чрезвычайно чувствительны к структуре полимерных систем, поэтому часто их априори используют, например, для определения концентрации кроссовера в растворах или перехода олигомеров в полимеры в расплавах. Из других примеров структурной реологии отметим золь-гель переходы или момент появления в растворах жесткоцепных полимеров ЖК фазы – по резким максимумам концентрационной и температурной зависимостей вязкости. В последнем случае реологические параметры были использованы для определения фазовой диаграммы системы полимер-растворитель, т.е. играли уже и роль термодинамического фактора. Эту же роль они играют и при фазовом разделении растворов волокнообразующих полимеров или полимерных дисперсий при сильном сдвиге или растяжении. Именно эта ситуация будет подробно рассмотрена в докладе, ибо в ней структурная реология дала новый импульс развитию новых способов переработки растворов полимеров в волокна и пленки, что уже относится к прикладной реологии.

Важнейшей особенностью течения полимерных систем является накопление упругих деформаций, причем начиная с определенной интенсивности деформирования именно обратимые деформации становятся превалирующими и способными резко изменить структуру и фазовое состояние системы. Именно этот ключевой момент позволил А.В.Семакову создать основы новой модели реологического поведения полимерных систем в сильных течениях, основанной на чисто упругой реакции дискретных элементов системы, в качестве которых могут фигурировать сгустки узлов зацеплений или дисклинаций в ЖК растворах. Создание новой модели всегда становится явлением в реологии, а в данном случае она повлекла за собой и практическое приложение – механотропное формовании е волокон из растворов различных полимеров, включая и широко востребованный полиакрилонитрил.

Речь идет о механотропном формовании, т.е. о фазовом разделении струи раствора на полимер и растворитель в сильном элонгационном поле. Такой процесс был осуществлен и всесторонне проанализирован, включая реологию *on-line*, структуру формующихся волокон, состав фаз полимера и растворителя, механические характеристики таких волокон и др. В случае успешного завершения такого анализа процесс открывает возможность снова вернуться к сухому способу формования без жидких осадителей или разработать новый, безфильерный способ формования волокон.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 14-23-00003

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.

Озерин А.Н.[1], Лебедев О.В.[1], Голубев Е.К.[1]

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

Полимерные композиты (ПК), которые содержат наполнители того или иного типа, диспергированные в однокомпонентной полимерной матрице или мультифазной полимерной смеси, продолжают привлекать устойчивое внимание исследователей и переработчиков полимерных материалов на протяжении вот уже нескольких десятилетий. Благодаря простоте и низкой стоимости переработки, возможности настраивания комплекса свойств на конечные применения, ПК находят широчайшие области различных практических применений.

Среди общеизвестных способов получения ПК (переработка через раствор, смешение в расплаве, полимеризация in situ), технологии расплавного смешения, такие как использование двухшнековых экструдеров или литье под давлением являются наиболее востребованными современной индустрией переработки полимеров. При этом требование уменьшения объемного содержания наполнителя в ПК без потери комплекса основных свойств полимерного материала остается одной из важнейших научно-технических задач и для ее решения предлагаются все новые и новые типы матричных полимеров.

В то же время, в настоящее время формируется новый подход, основанный на формировании так называемой сегрегированной структуры в ПК, который позволяет успешно решить проблему низкого содержания наполнителя в композите. В ПК с сегрегированной структурой дисперсные частицы наполнителя размещают, с использованием того или иного приема, непосредственно на границе (интерфейсе) между областями субструктуры полимерной матрицы, вместо того, чтобы равномерно распределять их по всему объему полимерной матрицы.

Целью данной работы является сравнительный анализ новых возможностей и нерешенных проблем в области разработки и создания перспективного класса материалов - полимерных композитов с сегрегированной структурой.

Обсуждаются перспективы использования новых типов композитов с сегрегированной структурой для решения широкого круга практических задач.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-01120) и Программы Президиума РАН № 1.

СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ МЕХАНИКА АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

Патлажан С.А.[1], Addiego F.[2], Remond Y.[3]

[1] *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук, 119991, Москва ул. Косыгина 4, sapat@polymer.chph.ras.ru*
[2] *Luxembourg Institute of Science and Technology, 5 Rue Bommel, ZAE Robert Steichen, L-4940 Hautcharage, Luxembourg*
[3] *University of Strasbourg, Laboratoire ICube, 2, rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

Деформационный отклик аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов определяется пространственным распределением и свойствами составляющих их фаз и компонентов. Одноосное растяжение таких материалов индуцирует разнообразные структурные перестройки – образование нанопор и крейзов, нарушение адгезии наночастиц с полимерной матрицей, перестройку кристаллических ламелей. Эти процессы сопровождаются самосогласованным изменением деформационных кривых на стадии нагружения, разгрузки, релаксации напряжений и деформаций.

В докладе внимание фокусируется на исследовании начальной стадии процесса деформирования аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов, которая подается теоретическому описанию и экспериментальному анализу. Показано, что такой подход дает возможность установить взаимосвязь кинетики изменения объемной доли нанопор с различными режимами механического воздействия [1,2]. Найденные теоретические решения согласуются с экспериментальными данными, полученными при помощи малоуглового рентгеновского рассеяния в режиме реального времени в процессе одноосного растяжения, разгрузки и релаксации деформации ПЭВП [3]. Эксперименты, выполненные на синхротроне Elettra (Trieste, Italy), показали, что при малых деформациях ПЭВП образуется «аномальное» рассеяние, интенсивность которого возрастает в направлении растяжения. Такой тип рассеяния связан с образованием вытянутых скоплений (облаков) нанопор, ориентированных ортогонально к главной оси деформации. Впоследствие такие скопления приводят к образованию микрокрейзов, что подтверждается переходом к «нормальным» картинам рассеяния, которые характерны для растянутых микропор при деформации материала выше предела текучести. Теоретически и экспериментально установлено, что в процессе разгрузки или релаксации структура гетерогенного материала частично залечивается, о чем свидетельствует снижение объемной доли нанопор. При циклическом растяжении и сжатии ниже предела текучести концентрация нанопор выходит на постоянный уровень [3].

Ссылки

[1] S. Patlazhan, K. Hizoum, and Y. Rémond, *Polymer Sci.,* Ser. A, **2008**, *50*, 507.
[2] K. Hizoum, Y. Rémond, S. Patlazhan, *J. Eng. Mater. Techol*. **2011**, *133*, 030901.
[3] F. Addiego, S. Patlazhan, S. André, S. Bernstroff, D. Ruch, *Polymer. Int.* **2015**, *64*, 1513.

ОТ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ К ВЫСОКОПРОЧНЫМ ВОЛОКНАМ

Пахомов П.М.[1], Хижняк С.Д.[1], Галицын В.П.[2], Чмель А.Е.[3]

[1] Тверской государственный университет, 170002 г. Тверь, Садовый пер. 35
[2] НИИ синтетического волокна, 170032 г. Тверь, Московское шоссе 157
[3]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26
E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Производство химических волокон из гибкоцепных (ГЦ) полимеров с высокими механическими характеристиками является важнейшей научной и технологической проблемой. Существенный прогресс в указанном направлении удалось достичь на голландской фирме “DSM” благодаря использованию метода гель-формования [1,2]. Прочностные показатели готовых волокон на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с помощью такой процедуры были повышены на целый порядок и стали составлять ~10% от теоретического предела. Перевод раствора в гель оказался ключевой стадией при получении прочных волокон. Вслед за фирмой “DSM” метод гель-технологии удалось реализовать и на ряде других зарубежных фирм. Следует отметить, что дальнейшее увеличение механических показателей волокон СВМПЭ возможно только за счет комплексного изучения и целенаправленного формирования структуры геля и промежуточных продуктов на всех стадиях технологического процесса.

В связи с этим данная работа направлена на изучение строения и свойств волокон из СВМПЭ на основных технологических стадиях их получения: от исходного геля до конечного высокоориентированного состояния, с целью разработки отечественного метода гель-формования.

Объектами исследования служили полифиламентные нити СВМПЭ с M_w=(1,7-14,2)x10^6 и различной кратностью вытягивания, полученные на опытно-промышленной установке НИИ синтетического волокна г. Тверь из 3% раствора полимера в вазелиновом (парафиновом) масле. Методами Фурье-ИК и спектроскопии комбинационного рассеяния в области продольной акустической моды, рентгеновской дифракции в больших и малых углах, ДСК и испытаний механических свойств исследованы структурные переходы при получении высокопрочных волокон. Условия и детали записи оптических спектров, рентгенограмм, термограмм плавления и механических испытаний волокон СВМПЭ подробно изложены в монографии [3].

Установив влияние морфологии исходного реакторного порошка на механические свойства конечного волокна и определив оптимальные условия формования и вытягивания волокна на всех стадиях технологического процесса нам удалось получить полифиламентную нить СВМПЭ с рекордной прочностью 4,0 ГПа.

Ссылки

[1] Kalb B., Pennings A.J. *Polym. Bull.* **1979**. *V.1,* P. 871.
[2] Smith P., Lemstra P.J. *Makromol Chem.* **1979,** *V.180,* P. 2983.
[3] Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. *Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна.* Тверь: Тверской государственный университет, **2012,** 327 с.

КОНЦЕНТРАЦИОННО-ГРАДИЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ ЗОНЫ В ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Щербина А.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4, aachalykh@mail.ru

Переходная зона – область концентрационного и/или структурного возмущения, возникающая как результат процесса взаимодействия полимерного адгезива с субстратом, является одним из самых важных элементов адгезионного соединения. Известно, что переходные зоны в значительной степени ответственны за макро поведение всех видов адгезионных систем, контролируют механические и эксплуатационные свойства всех видов соединений: покрытие – подложка, волокно – связующее, частицы наполнителей – полимерные матрицы и т.д.

Нами показано, что для адгезионных систем, где полимерные субстрат и адгезив частично или полностью термодинамически совместимы и способны к массообменным диффузионным процессам, при образовании адгезионного соединения формируется концентрационно-градиентная переходная зона. Градиентный характер этой зоны связан, главным образом, с изменением состава системы и, как следствие, изменением фазовой и надмолекулярной структуры и свойств адгезионного соединения в целом. Отметим, что, по нашему мнению, именно этот тип переходных зон чаще всего формируется в реальных бинарных и многокомпонентных полимерных соединениях.

В нашей работе установлено, что строение концентрационно-градиентных переходных зон определяется, по меньшей мере, тремя параметрами: положением фигуративной точки системы на поле диаграммы фазового состояния; удаленностью конкретных составов от составов сосуществующих фаз, следующих из диаграммы фазового равновесия; значением трансляционных коэффициентов диффузии, которые определяют кинетику диффузионной гомогенизации и геометрические размеры переходных зон. Предложен механизм «влияния» взаимодиффузии на адгезию. Показано, что эволюция прочности адгезионного соединения может быть использована для идентификации механизма формирования соединения и расчетов коэффициентов диффузии только в том случае, когда закономерности формирования «слабой зоны» совпадают с закономерностями взаимодиффузии в исследованных системах.

Устные доклады

РОЛЬ БЫСТРЫХ И МЕДЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Анохин Д.В.[1,2], Лесничая В.А.[1], Горбунова М.А.[1], Комратова В.В.[1], Эстрин Я.И.[1], Э.Р. Бадамшина[1], Зайцев В.Ю.[2], Иванов Д.А.[2,3,4]

[1] Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г.Черноголовка, пр. академика Семенова, д.1

[2] Московский государственный университет, ФФФХИ, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51

[3] Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, France.

[4] Московский физико-технический институт ГУ, 141701, г. Долгопрудный, Институтский пер. д.9

E-mail: deniano@yahoo.com

Полиуретановые мультиблочные полимеры, являются широко применяемыми в промышленности полимерными материалами (автомобилестроение, спортивный инвентарь, биомедицина), поскольку их свойствами можно целенаправленно управлять, изменяя состав и соотношение реагентов при их синтезе. Эта особенность связана с возможностью регулирования числа поперечных связей, гибкости полимерных молекул и характера межмолекулярных взаимодействий. В представленной работе проведен синтез термопластичного мультиблочного полимера, содержащего полимочевинуретановые жесткие блоки и полиэфирные мягкие блоки, способные кристаллизоваться. Данные образцы обладают эффектом памяти формы, выраженном в восстановлении первоначальных размеров образцов при нагреве выше температуры плавления мягкого блока. Подобное поведение связано со сложным строением термопластичных блок-сополимеров. Используя метод рентгеновской дифракции на малых и больших углах при различных температурах и дифференциальную сканирующую калориметрию, установлено, что образцы демонстрируют три типа морфологии: нанодоменную фазово-разделенную структуру, частично-кристаллическую ламеллярную морфологию и ориентированную фибриллярную структуру. Эффект памяти формы может быть объяснен переходом термоэластопластов из одного морфологического состояния в другое под действием внешних факторов. Обнаружено изменение морфологии, теплофизических и физико-механических в ходе хранения при комнатной температуре в течение 60 месяцев, связанного с конкуренцией между процессами кристаллизации и фазового разделения [1].

Полученные результаты способствуют пониманию поведения «умных» полимерных материалов в процессе длительной эксплуатации.

Благодарность

Авторы благодарят Минобрнауки (госконтракт № 14.578.21.0190 RFMEFI57816X0190) за финансовую поддержку.

Ссылки

[1] D. V. Anokhin, M. A. Gorbunova, Ya. I. Estrin, V. V. Komratova, E. R. Badamshina, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2016***, 18,* 31769

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Анпилова А. Ю.[1], Масталыгина Е. Е.[1, 2], Попов А. А.[1, 2]

[1] ФГБУН Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

[2] ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова», г. Москва, Стремянный переулок, д. 36

E-mail: asyaanp@gmail.com

В последние десятилетия разработка биоразлагаемых полимеров, подвергающихся распаду под действием биологической среды в относительно короткие сроки, привлекает внимание учёных по всему миру. Одним из перспективных направлений для исследований является создание бинарных композитов на основе синтетических полимеров и природных наполнителей, ввиду простоты технологического процесса их получения. Данные материалы характеризуются достаточно низкой себестоимостью и высокой скоростью биодеградации.

В последнее время, в качестве наполнителей широкое распространение получили наноразмерные частицы различной природы. Как показали многочисленные исследования, введение наночастиц в полимерную матрицу значительно изменяет физико-механические, термические, барьерные, электрические и оптические свойства нанокомпозитов. В качестве наночастиц наиболее широко применяются углеродные нанотрубки, глины, оксиды металлов, серебро, шунгит. Однако, до сих пор не существует комплексных исследований по биодеградации нанокомпозитов, содержащих наночастицы на основе природных полимеров (целлюлоза, кератин, хитозан, альгинат, фиброин), инициирующих биоразложение материала после выхода из эксплуатации.

Технология получения нанокомпозиционного материала, в первую очередь, зависит от типа наночастиц, которые вводятся в полимер. К примеру, при получении нанокомпозитов на основе различной керамики и полимеров применяется зольгель-технология, в которой исходными компонентами служат алкоголяты некоторых химических элементов и органические олигомеры. Полимерные металлосодержащие нанокомпозиты можно получить совместным осаждением паров металла и активного предшественника (мономера) с последующей его полимеризацией. Кроме того, существует несколько способов смешения полимеров с наночастицами: отдельно фазы полимера и наночастиц и с внедрением фазы полимеров в фазу наночастиц.

В докладе представлен обзор современных исследований по модификации полимерных систем наноразмерными наполнителями с целью придания улучшенных свойств, в т.ч. повышенной способности к биоразложению. Также, рассматриваются перспективы получения биоразлагаемых полимеров методом экструзии с ультразвуковым воздействием в процессе переработки, позволяющим добиться лучшего диспергирования наночастиц в матрице полимера, что, в свою очередь, способствует повышению деформационно-прочностных характеристик получаемого материала.

ТЕРМОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВЫ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ЛИПКОСТЬЮ К СУБСТРАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ГИДРОФИЛЬНОСТИ

Бовальдинова К. А.[1-3], Фельдштейн М. М.[3], Москалец А. П.[1,3,4]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[2] *Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова*
[3] *Лаборатория адгезивов на основе интерполимерных комплексов, МГУ имени М. В. Ломоносова*
[4] *Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова*
Москва 119334, ул. Вавилова д. 28, a.p.moscalets@gmail.com

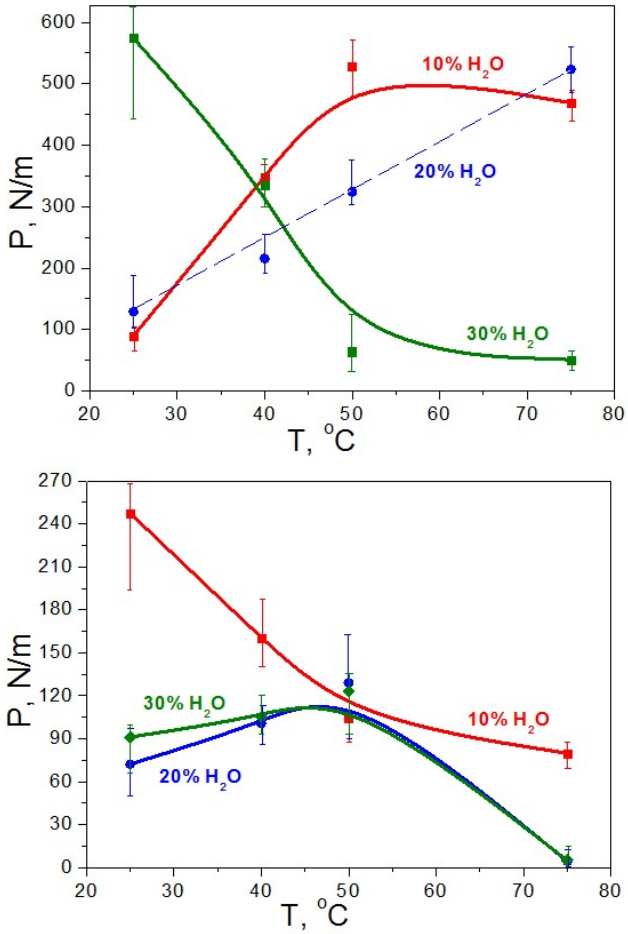


Рисунок 1. Температурная зависимость силы отслаивания (180°) адгезива на основе ПНИПАМ – ПЭГ (11:9), содержащего 10, 20 и 30 масс. % сорбированной воды по отношению к гидрофобному (бутадиен-нитрильный каучук, вверху) и гидрофильному (стекло, внизу) субстратам.

Ранее мы показали, что гели на основе поливинилкапролактама (ПВКЛ) и олигомерного полиэтиленгликоля (ПЭГ) в присутствии влаги обладают сильной адгезией, которая обратимо падает выше критической температуры расслаивания (НКТР), если количество поглощенной воды превышает 30% [1]. Выраженный переключаемый характер адгезии наблюдается также для комплексов ПЭГ с другим полимером, имеющим НКТР - поли(N-изопропил акриламидом), ПНИПАМ.

Нами впервые показано, что стехиометрические комплексы, образованные с помощью водородных связей между молекулами ПНИПАМ и ПЭГ, демонстрируют очень сильную адгезию к полярным субстратам при комнатной температуре, но обратимо отлипают при температурах выше НКТР. Кроме этого, ЧДА на основе НКТР-полимеров не демонстрируют адгезии к неполярным субстратам при комнатной температуре в водной среде, но обратимо прилипают при температуре выше НКТР (Рис. 1). Такая адгезия, чувствительная к полярности субстрата, характерна также для интерполимерных комплексов ПВКЛ-ПЭГ.

1. M. M. Feldstein et al. Thermo-Switchable Pressure-Sensitive Adhesives Based on Poly(N-vinyl caprolactam) Non-Covalently Cross-Linked by Poly(ethylene glycol), *Macromolecules*. 47(16), **2014**, 5759-5767

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА СМАЧИВАНИЯ В ПРОГНОЗИРОВАНИИ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Богданова Ю.Г., Должикова В.Д.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.3,
E-mail: yulibogd@yandex.ru

Представлен анализ данных по смачиванию поверхностей пленок полимеров чистыми жидкостями и водными растворами предельных одноатомных спиртов (этанол, пропанол-1, изопропанол, бутанол-1). Объекты исследования – высокопроницаемые аморфные полимеры, транспортные свойства которых по отношению к газам и жидкостям в настоящее время интенсивно исследуются: хайфлоны AD-60 и AD-80 (Solvay-Solexis), тефлоны AF 1600 и AF 2400 (Du Pont), полинорборнены с различным содержанием боковых триметилсилильных групп в цепи, синтезированные путем аддитивной и метатезисной полимеризации [1, 2], поли[1-(триметилсилил)-1-пропин] – ПТМСП [3], поли(4-метил-2-пентин) – ПМП [4].

Показано, что доля пор на поверхности всех исследованных пленок (исключая AD), определенная в рамках теории смачивания гетерогенных поверхностей, сопоставима с долей свободного объема полимеров (литературные данные). Установлена корреляция между величиной дисперсионной составляющей поверхностной энергии полимерных пленок (γ^d_{SV}) и их газопроницаемостью.

Определены значения межфазной энергии (γ_{SL}), обеспечивающих начало сорбционного набухания пленок ПМП и ПТМСП в водных растворах спиртов при нанофильтрации. Установлено, что это значение не зависит от длины углеводородного фрагмента спирта и индивидуально для полимера: $\gamma_{SL} \in (5, 6)$ мДж/м^2 для ПТМСП и $\gamma_{SL} \in (24, 26)$ мДж/м^2 для ПМП.

Показаны новые перспективы для прогнозирования и сопоставления транспортных свойств сплошных полимерных мембран с использованием энергетических характеристик их поверхностей, определенных методом смачивания.

Благодарность

Авторы благодарят коллег из ИНХС им. А.В. Топчиева РАН: д.х.н. М.Л. Грингольц, к.х.н. В.С. Хотимского, к.х.н. А.А. Юшкина за предоставленные образцы полимеров и полимерных пленок.

Литература

[1] Грингольц М.Л., Бермешев М.В., Старанникова Л.Э., Роган Ю.В., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш., *Высокомол. соед.*, **2009**, *51*, 1970.

[2] Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.L., Rogan Yu.V., Golenko T.G., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 7022.

[3] Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N., *J. of Polym. Sci. Part A.,* **2003**, *41*, 2133.

[4] Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И., *Высокомолек. Соед., Сер. А*, **2003**, *45*, 1259.

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

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

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д.28
E-mail: bryuzgin_e@mail.ru

Управление смачиванием поверхности материалов – одно из интенсивно развивающихся направлений современной физикохимии поверхности. В последнее десятилетие повышенный интерес уделяется созданию материалов с супергидрофобными свойствами. Супергидрофобные материалы характеризуются углом смачивания поверхности более 150° и низким гистерезисом смачивания. Уникальные функциональные свойства обуславливают перспективы применения супергидрофобных покрытий для решения задач обледенения, коррозии и биообрастания металлических конструкций, влагозащиты электроники, создания самоочищающихся поверхностей [1, 2].

В данной работе предлагается подход для получения супергидрофобного покрытия на поверхности металлов (алюминия, и марок сталей Ст3 и 304) путем закрепления статистических сополимеров глицидилметакрилата и ряда метакрилатов с короткими фторалкильными ($-CH_2-CF_3$; $-CH(CF_3)_2$; $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$) или алкильными ($-C_6H_{13}$ – $-C_{17}H_{35}$) радикалами. Для текстурирования поверхности металлов и сплавов использовалось кратковременное травление растворами неорганических кислот. Состав сополимеров и молекулярная масса определялись методами элементного анализа и гель-проникающей хроматографии, соответственно. Морфология поверхности металлов в результате текстурирования и закрепления сополимеров детально изучена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и показано образование мультимодальной структуры в результате модификации. Методом микрорентгеноспектрального анализа изучен химический состав поверхности на каждой стадии модификации.

Показано, что покрытия на основе сополимеров глицидилметакрилата и алкил-, фторалкилметакрилатов, закрепленные на поверхности текстурированных металлов, обладают углами смачивания до 165°. При этом покрытия способны сохранять супергидрофобные свойства при длительных контактах с водными средами различной кислотности и водно-солевыми растворами в условиях насыщенного пара.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-00717, 16-29-05364 и стипендии Президента РФ молодым ученым СП-1757.2016.1.

Ссылки

[1] Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. *Успехи химии*, **2008**, *Т. 77*, С. 619.
[2] Shirtcliffe N.J., McHale G., Atherton S., Newton M.I. *Advances in Colloid and Interface Science,* **2010**, *V. 161*, P. 124.

ЖЕСТКАЯ АЖУРНАЯ СТРУКТУРА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Даванков В.А.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28, E-mail: davank@ineos.ac.ru

Основной принцип получения сверхсшитых полимеров – создание хорошо сольватированной (набухшей) жесткой часто сшитой сетки может быть реализован как полимераналогичными превращениями (сшивкой) растворов линейных полимеров, так и прямой полимеризацией или поликонденсацией полифункциональных мономеров в хорошем растворителе. Хорошо изученными примерами получения сверхсшитых материалов являются межмолекулярная сшивка полистирола, полимеризация дивинилбензола (растворенного в толуоле), самоконденсация *n*-ксилилендихлорида или его сополиконденсация с ароматическими соединениями, либо его взаимодействие с *N*-винилпиридином. Характерными свойствами сверхсшитых материалов являются громадная кажущаяся удельная поверхность (порядка 1000 $м^2/г$), значительная и практически одинаковая набухаемость во всех полярных и неполярных жидкостях, выраженная сорбционная активность, способность к значительным обратимым деформациям. Сверхсшитые полистирольные сорбенты нашли широкое применение в обезвреживании промышленных водных и газовых выбросов, выделении ценных компонентов, концентрировании микропримесей, экологическом мониторинге и пр.

Ажурная трехмерная структура сверхсшитого полистирола обеспечила его уникальную гемосовместимость и позволила создать и внедрить в практику высокоэффективные отечественные гемосорбенты как для комплексной детоксикации крови, так и для направленного лечения сепсиса и септического шока.

С использованием микропористых сверхсшитых полистирольных сорбентов разработан представляющий интерес для промышленности уникальный метод разделения концентрированных растворов минеральных кислот, солей и оснований. Он базируется на близости размеров гидратированных ионов и диаметров каналов и пор в матрице полимера. Ситовой метод хроматографии не требует применения дополнительных компонентов, кроме воды, не создает минерализованных стоков и позволяет достигать спонтанного самоконцентрирования разделенных электролитов.

Сверхсшитая сетка полимера представляет собой удобную матрицу для формирования в ней наночастиц каталитически активных металлов или их оксидов. Получаемые нанокомпозиты обладают высокой стабильностью размеров наночастиц и высокой проницаемостью (в любых растворителях) для молекул, подлежащих каталитическим превращениям.

Сверхсшитые полимерные сорбенты столь же удобны для сорбционной иммобилизации в них экстрагентов, специфичных к определенным ионам благородных или редкоземельных элементов.

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И СКЕЛЕТНАЯ ЖЕСТКОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТ – ВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Дадиванян А.К.*, Соколов А.А.**, Васильчикова Е.Н.*, Богданов Д.Л.*

**Московский государственный областной университет,*
***Ростехнадзор*
dadivank@mail.ru

Исследованы анизотропия оптической поляризуемости и скелетная жесткость сополимеров винилацетат – виниловый спирт (ВА-ВС). Выбор системы обусловлен тем, что скелетная жесткость ПВА и ПВС сильно различаются – длина статистического сегмента ПВА более чем в 4 раза превышает длину сегмента ПВС. При этом оптическая анизотропия этих полимеров имеет разные знаки, что позволяет с большой точностью установить даже небольшие отклонения от аддитивности.

Сополимеры ВА-ВС получали омылением растворов ПВА в метаноле водным раствором аммиака. Образцы переводили в высокоэластичное состояние набуханием в водно-глицериновом растворе. Значения анизотропии оптической поляризуемости сополимеров определяли методом фотоупругости.

Обнаружено сильное отклонение зависимости оптической анизотропии от состава сополимеров от аддитивности.

Получена теоретическая зависимость оптической анизотропии сополимеров от их состава и от оптической анизотропии мономерных звеньев для случаев, когда скелетная жесткость сополимера монотонно меняется с изменением состава или зависимость терпит разрыв в определенной точке.

Проведено сравнение экспериментальной зависимости сегментной анизотропии сополимеров ВА-ВС с результатами существующих теорий и полученной нами теоретической зависимостью.

Показано, что при мольной доли ВС $N = 0 – 0.3$ скелетная жесткость сополимера совпадает со скелетной жесткостью ПВА (число мономерных звеньев в сегменте $S = 7$), в области $N = 0.3 – 0.7$ резко падает, а при значениях $N > 0.7$ совпадает со скелетной жесткостью ПВС (число мономерных звеньев в сегменте $S = 1.5$).

Работа поддержана грантами РФФИ 14-07-00574_а, 15-37-50388 и 16-57-00089_Бел_а.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Джардималиева Г.И., Богданова Л.М., Иржак В.И., Рабенок Е.В., Новиков Г.Ф.

[1] ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432, проспект академика Семенова, 1

Полимерные композиционные материалы можно создать двумя способами- путём смешения готовых НЧ с полимером или олигомером с последующей полимеризацией-способ ex situ либо совместить процессы полимеризации и формирования НЧ - способ in situ. Одними из перспективных полимерных матриц являются эпоксидные полимеры. В зависимости от химической природы отвердителя (в настоящей работе триэтиламин ТЭА или 4,4 – диаминодифенилметан ДДМ) при отверждении эпоксидного олигомера ЭД-20 формируется полимеризационная (**1**) или поликонденсационная (**2**) структура эпоксидной матрицы. Исследованы физико-механические и диэлектрические свойства эпоксидных нанокомпозитов (ЭНК), полученных температурным отверждением в виде плёнок толщиной 80-100 мкм на основе ЭД-20 и наночастиц серебра, синтезированных методом in situ, заключающимся в восстановлении ионов прекурсора миристата серебра AgMy компонентами отверждения ТЭА (**1**) и ДДМ и ЭД-20 (**2**) [1,2]. Образование НЧ серебра показано методом абсорбционной спектрофотометрии по появлению пика поглощения в области ППР НЧ серебра. Найдено существенное - до 50%-увеличение прочности при разрыве и модуля упругости в **1** (ЭД-20+ AgMy+ТЭА) при концентрациях AgMy 0.1 масс.%. В **2** (ЭД-20+ AgMy+ДДМ) найдено незначительное увеличение модуля упругости без повышения прочности НК. Сделан вывод о том, что необходимым условием повышения прочностных свойств ЭНК является формирование в процессе отверждения низкоразмерных НЧ - диаметром до 20 нм с узким распределением по размеру [3,4]. При исследовании диэлектрических свойств ЭНК **1** на температурной зависимости сквозной проводимости впервые обнаружены два участка. Выше температуры стеклования (T_g) зависимость соответствует эмпирическому закону Фогеля – Фулчера - Таммана, а ниже T_g – аррениусовская зависимость с энергией активации $E_a \approx 1.2$ эВ. Показано, что в области концентраций AgMy <0.8 масс.% перколяция отсутствует [5].

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания РФ в сфере научной деятельности (ФАНО №0089-2014-0025)

Ссылки

[1] L. Bogdanova, L.Kuzub, E.Dzhavadjan, E.Rabenok, G.Novikov, A.Pomogailo, *Macromol. Symposia*, **2012**, *317-318*, 117

[2] Е.А.Венедиктов, Е.П.Рожкова, *Журнал прикл. химии*, **2013**, *86*, 987

[3] Л.М.Богданова и др., *Высокомолек. соедин., сер. А*, **2014**, *56*, 289

[4] Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Спирин М.Г., Джардималиева Г.И., Иржак В.И., *Вестник КГТУ*, **2015**, *18*, 10

[5] Новиков Г.Ф., Рабенок Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И., *Журн. физ. химии,* **2017**, *91* (в печати)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ТРОЙНЫХ ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМ

Жаворонок Е.С.[1], Сенчихин И.Н.[2]

[1] *Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, проспект Вернадского, 86*
[2] *ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, д.31*
E-mail: zhavoronok_elena@mail.ru

Реакционноспособные системы, состоящие из ≥3 олигомеров, представляют собой значительный интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Однако возможность конкурентных реакций между их компонентами осложняет направленное регулирование свойств отвержденных составов. К числу таких систем относятся эпоксиаминные композиции, модифицированные активными разбавителями. Настоящая работа посвящена обобщению физико-химических закономерностей формирования эпоксиаминных сеток на примере тройной системы диановый ЭО (Epikote 828 с M_n=376 и $f_{ЭП}$=1.99) – полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола (Лапроксид 703 с M_n=732, $f_{ЭП}$=2.43 и $f_{ОН}$=0.57) – олигооксипропилендиамин (Jeffamine D-230 с с M_n=732, $f_{ЭП}$=3.99) для регулирования режима получения и свойств материалов на их основе. Соотношение дианового и алифатического эпоксидных олигомеров в этой системе варьировали в широких пределах, а отвердитель добавляли в стехиометрическом количестве, в расчете на общее содержание эпоксидных групп.

Систематические исследования выбранной системы позволили представить процесс формирования густосшитых смешанных сеток как совокупность следующих этапов:

I. *Начальная стадия отверждения* – крайне малый диапазон времени, когда протекание химических процессов в присутствии отвердителя не фиксируется.

II. *Время от начала заметного протекания химических процессов до гелеобразования*, которое, в свою очередь, подразделено на два участка, отличающиеся состоянием ассоциатной структуры отверждающейся смеси.

III. *Гелеобразование* – сравнительно малая область времени, когда из олигомеров формируется пространственная нерастворимая химическая сетка.

IV. *Время от гелеобразования до практического прекращения химических процессов.* При изотермическом отверждении могут формироваться «предельно отвержденные» составы, свойства которых при дальнейшем выдерживании изменяются.

V. *Заключительная стадия – доотверждение или «созревание» отвержденных эпоксиаминных систем*. Системы, отвержденные выше температуры стеклования, свойства которых далее не изменяются, мы рассматриваем, как «полностью отвержденные».

VI. *Полностью отвержденные эпоксиаминные системы* – системы со степенью превращения, близкой к 100%.

Эти этапы отражены в общих схемах структурообразования, которые представляют собой серии кинетических закономерностей (графиков). Обсуждены особенности отдельных стадий, определены их кинетические и иные характеристики.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-02351-а).

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Авдеев В.В. [1,2], Кепман А.В.[1,2], Бабкин А.В.[1,2],

[1] Химический факультет МГУ, кафедра ХТиНМ, Ленинские горы д.1 стр. 11
[2] ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Ленинские горы д.1 стр. 11
E-mail: alexkep@inumit.ru

Для обеспечения длительной эксплуатации конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) необходимо, чтобы ПКМ обладали комплексом свойств специфичных для каждого отдельно узла или детали. ПКМ для авиакосмического применения можно разделить на несколько групп материалов. К первой группе материалов можно отнести ПКМ на основе эпоксидных связующих высокопрочных углеродных волокон, такие ПКМ обеспечивают температуру эксплуатации до 120-150°С. Для обеспечения температуры эксплуатации до температур 200-250°С необходимо использование более термостойких полимерных матриц на основе бисмалеимидных (БМИ) связующих. При необходимости обеспечения экстремально высокой для ПКМ температуры эксплуатации до 300-400°С требуется применения высокотермостойких полимерных матриц на основе полиимидов (ПИ) или фталонитрилов (ФН). Отдельной задачей при получении ПКМ является обеспечение высокой трещиностойкости, что особенно актуально для эпоксидных полимерных матриц, которые могут подвергаться ударным воздействиям.

В рамках работ по изучения и разработке новых полимерных матриц для ПКМ был получен ряд материалов на основе эпоксидных, БМИ и ФН связующих. Для полимерной матрицы на основе эпоксидных связующих были получены очень высокие характеристики трещиностойкости (G_{IC} 1,8 кДж/м^2 и K_{IC} 2,2 МПа·м$^{1/2}$) при обеспечении температуры эксплуатации ПКМ на ее основе до 120°С с сохранение комплекса физико-механических характеристик до 70%. Для обеспечения трещиностойкости в БМИ полимерных матрицах необходимо использование специальных высокотемпературных термопластов на основе ПИ [1], такой подход позволили получить БМИ полимерную матрицу с температурой стеклования 270°С и G_{IC} до 0,6 кДж/м^2. Разработанные специальные ФН мономеры с низкой температурой стеклования позволили получать ПКМ методом вакуумной инфузии с сохранением 90% физико-механических характеристик при 400°С.

Ссылки

[1] Babkin A. V. et al.// *Polym. Adv. Technol.* **2016**. *27*, 774–780.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИГЛУТАРИМИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Корниенко П.В., Ширшин К.В., Луконин В.П., Оселков В.В.

ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск, 606000, Россия, Нижегородская обл.
E-mail: niip@kis.ru

Современные технологии авиа- и судостроения все более ориентированы на применение конструкционных многослойных композитов. В качестве одного из функциональных слоев – заполнителя – ФГУП «НИИ полимеров» предложены жесткие полиглутаримидные пенопласты «Акримид», получаемые на основе сополимеров акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК). Известно, что свойства вспененных материалов значительно зависят от структуры и состава полимерной матрицы, поэтому в работе было исследовано влияние природы и состава сополимеров, а также различных функциональных добавок на физико-химические свойства пенопластов. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что сополимеризация АН с МАК в концентрированных растворах N-замещенных амидов позволяет управлять микроструктурой сополимеров и получать на их основе изотропные вспененные глутаримидные пенопласты. Методами термического анализа (ДМА, ДСК) показано, что структура сополимеров АН-МАК, а также скорость и степень протекания в них полимераналогичных превращений оказывают значительное влияние на температурно-деформационные параметры пенопластов. Например, на основе эквимольных сополимеров АН-МАК возможно получение пеноматериалов с температурой размягчения от 160 до 210^{0}С, что в 1.5-2 раза превышает аналогичные показатели полистирол-акрилонитрильных и полиуретановых композиций. В работе показано, что введение на стадии синтеза различных функциональных сомономеров (аллилметакрилата, диметакрилата этиленгликоля, триаллилизоцианурата, трет-бутил(мет)акрилата, (мет)акриламида и акриловой кислоты) в количестве от 0.0005 до 30% позволяет получать вспененные материалы в широком интервале плотности (от 30 до 600 кг/м^3) и высокими прочностными параметрами. Показано, что на структуру и свойства полиглутаримидных пенопластов можно также повлиять за счет применения немономерных функциональных добавок – нуклеаторов, антипиренов, наполнителей и др. Так, например, введение на стадии синтеза сополимеров высокодисперсного гидрофобного оксида кремния в количестве до 15% приводит к уменьшению (в 40-50 раз) и унификации размеров ячеек, значительному росту прочностных показателей (до 20-25%) и снижению водопоглощения пенопластов с 4-5 до 1-1.5%. Применение в качестве антипиренов эфиров фосфоновой кислоты различного строения и полифосфата аммония в концентрационном интервале от 5 до 25% позволяет получать самозатухающие пенопласты плотностью от 50 до 170 кг/м^3 с показателем времени остаточного горения (стандарты АП-25, FAR-25) от 2 до 6 сек и кислородным индексом 25-26. Высокие физико-механические и температурно-деформационные характеристики разработанных материалов позволяют найти им широкое применение в различных конструкционных многослойных композитах, например корпусных элементах техники, вертолетных лопастях, радиотехническом оборудовании и др.

МЕХАНОТРОПНЫЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ МИКРОВОЛОКОН

Котомин С.В., Куличихин В.Г., Семаков А.В., Скворцов И.Ю

Институт Нефтехимического синтеза Российской академии наук, Москва, Россия

Электроформование волокон из растворов полимеров широко используется для получения наноразмерных волокнистых материалов. До настоящего времени считалось, что осаждение полимера из раствора в условиях электроформования происходит за счет испарения растворителя при растяжении струи раствора полимера под действием электростатической силы. Нами рассмотрен другой механизм волокнообразования, связанный с «механотропным» фазовым распадом струи раствора при вытягивании с высокой скоростью, характерной для процесса электроформования. Для растворов волокнообразующих полимеров при растяжение струй при достижении критических напряжений сопровождается фазовым распадом раствора с образованием твердого волокна и выделением капель растворителя на его поверхности. Такой механизм более вероятен при электроформовании из растворов полимеров в высококипящих растворителях (например амидного типа). В зависимости от фазового поведения раствора полимера при растяжении и летучести растворителя при электроформовании возможно сочетание обоих механизмов. На примере формования из раствора сополимера ПАН в ДМСО и жесткоцепного полиамидбензимидазоламида в ДМАА показано образование волокон из низкоконцентрированных растворов с «отжимом» растворителя в виде капель на поверхность волокна без его испарения. По видимому для изученных полимерных систем даже при низкой концентрации раствора при высокой скорости деформирования происходит растяжение полимерных клубков, приводящее к их ориентации, поверхностному взаимодействию и фазовому разделению раствора с выделением растворителя.
Методом электроформования впервые получены ультратонкие нити из полиамидбензимидазолтерефталамида толщиной менее 1 мкм.

Работа частично поддержана Программой Президиума РАН 1П и гранта РНФ (проект 14-23-000003).

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА НАПОЛНЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Кузнецов Н.М.[1], Белоусов С.И.[1,2],Столярова Д.Ю.[1], Чвалун С.Н. [1]

[1] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова 1.
[2] НИФХИ им. Л.Я. Карпова Москва, пер.Обуха, д.3-1/12, стр.6.
E-mail:kyz993@yandex.ru

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) представляют собой класс «умных материалов», способных изменять своё реологическое поведение при приложении электрического поля (ЭП). Обычно в качестве ЭРЖ рассматриваются дисперсные системы, состоящие из непроводящей среды и полупроводниковых микро- и/или наночастиц наполнителя. В данной работе исследованы ЭРЖ из полидиметилсилоксана, в качестве наполнителя использовали различные алюмосиликаты: в одном случае натриевую форму монтмориллонита (Cloisite Na+), а в другом галлуазит (Halloysite). Монтмориллонит имеет слоевую, смектическую структуру, представляющую собой агломераты из частиц с размерами 10 – 100 мкм. Частица, содержит до нескольких сотен алюмосиликатных пластин уложенных в стопки – тактоиды. В растворе стопки могут набухать (интеркаляция) и разваливаться на отдельные пластины (эксфолиация). Галлуазит представляет собой многослойные алюмосиликатные нанотрубки размерами 30-70 нм в диаметре и длиной 1-3 мкм. Оба наполнителя содержат молекулы воды в межслоевых пространствах. В ЭП частицы наполнителя поляризуются и образуют колончатые структуры вдоль силовых линий, что сильно отражается на реологическом поведении образца.

Электрореологические свойства изучали при помощи реометра Антон Паар MCP 501 (Physica MSR 501 Anton Paar) с измерительной системой, состоящей из двух коаксиальных цилиндров (измерительная ячейка «цилиндр – цилиндр» CC-27 E). Потенциал подается от источника постоянного высокого напряжения FuG HCP 14 – 12500 MOD на внутренний цилиндр, объем ячейки 20 мл, зазор 1 мм. Измерения осуществлялись в широком диапазоне прикладываемых напряженностей ЭП 0 – 7 кВ/мм в режимах постоянных напряжений сдвига (CSS) и постоянных скоростей сдвига (CSR). Получены кривые течения и вязкости для образцов содержащих 1, 2, 4 и 8 мас.% наполнителя. Динамические измерения проводили при значениях амплитуды, находящихся в линейном диапазоне вязко-упругих свойств с целью определения модулей потерь, накоплений и комплексной вязкости. С ростом напряженности ЭП возрастают величины модулей накопления и потерь, а также значения пределов текучести. В работе обсуждаются перспективность применения алюмосиликатов различного строения в качестве наполнителей для ЭРЖ, а также влияние структуры и анизометрии частиц на электрореологическое поведение суспензий.

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01121.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ломоносов И.В[1]

[1] *ИПХФ РАН, Черноголовка, ivl143@yandex.ru*

Знание термодинамических свойств полимерных металлов в условиях экстремально плотностей энергии имеет фундаментальный интерес и целый ряд важных практических приложений. К их числу следует отнести многочисленные проблемы высокоскоростного удара, воздействия концентрированных потоков лазерного излучения, пучков заряженных и нейтральных частиц, ударных волн, задачи управляемого инерциального термоядерного синтеза. Особенностью данных явлений являются сложный 3-х мерный характер течения и большие градиенты физических параметров. Численное моделирование сопровождает экспериментальные исследования в этой области и также используется в прогностических целях. Уравнение состояния (УРС), замыкающее систему уравнений газовой динамики, в существенной степени определяет надежность и точность получаемых при численном моделировании результатов.

Представлены модели УРС типа Ми-Грюнайзена полимерных материалов [1-4], примеры построения УРС и результатов сопоставления с экспериментальными данными ударному сжатию веществ нормальной и пониженной плотности (пористых) в основной и отраженной ударных волнах, изоэнтропическому расширению ударно-сжатого вещества, скорости звука в ударно-сжатом веществе для полиметилметакрилата, полистирола, тефлона и пр.

Рассмотрены вопросы применения построенных УРС при численном моделировании высокоэнергетических процессов, представлены результаты расчетов 2-х и 3-х мерных по пространственным переменным расчетов процессов высокоскоростного удара по преградам из полимерных материалов.

[1] Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н., Фортов В.Е., Хищенко К.В. ДАН. **1993.** Т. 329. № 5. С. 581–584.

[2] Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е., Хищенко К.В. Хим. физика. **1994.** Т. 13. № 1. С. 64–81.

[3] Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н., Фортов В.Е., Хищенко К.В. ЖЭТФ. **1996.** Т. 109. № 5. С. 1662–1670.

[4] Khishchenko K.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V. Intern. J. of Thermophys. **2002.** V.23. No. 1. P. 211-219.

АНТИАДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ФТОРУГЛЕРОДНЫМИ ПЛЕНКАМИ

Елинсон В.М.[1], Лямин А.Н.[1], Андреевская С.Г.[2], Шевлягина Н.В.[2], Жуховицкий В.Г.[2], Щур П.А.[1]

[1] Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3
[2] ФНИЦЭМ им Н.Ф. Гамалеи Министерства здравоохранения РФ, Москва, ул. Гамалеи, 1
E-mail: an_lyamin@inbox.ru

При создании материалов и изделий из них, эксплуатируемых в закрытых экосистемах (отсеках космических станций, «чистых» комнатах для микроэлектроники и медицины, в политронике, фотонике и др.) большое значение имеют процессы биодеструкции и биокоррозии материалов. Эти процессы являются следствием жизнедеятельности (питания, размножения, образования биоплёнок и др.) различных микроорганизмов или продуктов их жизнедеятельности, что особенно актуально для полимерных материалов, т.к. биоплёнки крайне устойчивы к воздействию УФ излучения, дегидратации, антибиотикам и т.д.

Одним из самых эффективных способов борьбы с биоплёнками является создание наноструктурированных поверхностей с антиадгезионными свойствами, препятствующих процессам образования биоплёнок – адгезии на них различных микроорганизмов. С этой точки зрения большой интерес вызывают фторуглеродные материалы, широко используемые в последние годы в различных областях науки и техники. Поэтому целью данной работы является исследование антиадгезионных свойств полимерных материалов, модифицированных наноструктурированными фторуглеродными пленками при помощи ионно-плазменных технологий.

В качестве модельного полимерного материала использовался политетрафторэтилен. В качестве модифицирующего агента выбрана плазмообразующая смесь $CF_4 + C_6H_{12}$, обеспечивающая различное содержания фтора в растущей фторуглеродной пленке при переходных процессах: от процессах нанесения к процессам травления. В качестве микроорганизма биодеструктора был выбран *S. aureus*, обладающий мощным деструктивным потенциалом в отношении полимерных материалов.

В работе показано отсутствие адгезии и формирования биопленок клеток *S. aureus* при их колонизации поверхности образцов, сформированных в различных условиях модификации в области переходных процессов. Установлена зависимость антиадгезионных свойств поверхности модельного полимерного материала от количества фтора в растущей фторуглеродной пленке, геометрических параметров рельефа первого подслоя наноструктур и физико-химических свойств сформированных фторуглеродных плёнок. Показан путь к созданию фторуглеродных многослойных структур, обеспечивающих комплекс оптических, энергетических и антиадгезионных свойств полимерных материалов.

СПЕЦИФИКА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА В ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Марихин В.А., Егоров В.М., Мясникова Л.П.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, г. Санкт - Петербург,
Политехническая ул., дом 26.
e-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru

Впервые выполнен количественный анализ специфики фазовых переходов в гомологических рядах длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) : н-алканов $H_3C(CH_2)_nCH_3$, н-спиртов $H_3C(CH_2)_nOH$, алканодиолов $HO(CH_2)_nOH$, моно-$H_3C(CH_2)_nCOOH$ и дикарбоновых кислот $HOOC(CH_2)_nCOOH$. Изменением длины метиленовых отрезков варьировали объемную энергию кристаллов. Тип и количество концевых групп влияло на поверхностную энергию кристаллов, особенно при образовании водородных связей между гидроксильными или карбоксильными группами.

На ДСК термограммах при нагревании ДМК наблюдаются два эндо-пика. Показано, что первый, низкотемпературный пик относится к твердофазному переходу I рода; пик при более высокой температуре – к переходу II типа, порядок – беспорядок.

Впервые проведен анализ формы пиков теплоемкости для ФП-I на основе теории размытых фазовых переходов, что позволило определить объемы ω гетерогенных нанозародышей новой фазы, флуктуационно возникающих на дефектах исходной фазы и обеспечивающих постепенное распространение межфазной границы за короткие промежутки времени в узком интервале изменения температуры. Найдено, что для всех исследованных ДМК объемы зародышей зависят прежде всего от четности n числа C – C связей в молекулах и группируются около двух значений объемов зародышей: ω_1 (2n) = 200 nm^3 и ω_2 (2n+1) = 100 nm^3. Сопоставление этих величин с объемами соответствующих молекул показывает, что в зародышах находится от 200 до 400 молекул, т.е. область превращения охватывает весьма большой домен. Найдено, что анизотропия формы (габитус) домена определяется соотношением торцевых и боковых поверхностных энергий кристаллов. В образовании зародышей в н-алканах участвуют 2 соседние ламели, тогда как в дикарбоновых кислотах домен распространяется на 15 ламелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-03-00493.

СЕТЧАТЫЕ СТРУКТУРЫ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Мещанкина М.Ю.[1], Щербина М.А.[2], Чвалун С.Н.[1]

[1] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182 г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
[2] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.
117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70
E-mail: meshchankina.marina@gmail.com

Смеси полимеров –системы, содержащие макромолекулы двух и более типов; к ним системам относят как простые механические смеси полимеров, так и привитые сополимеры, блок-сополимеры и взаимопроникающие сетки. Основное преимущество смешения полимеров, нивелирующее все трудности разработки композиций – возможность расширения ассортимента выпускаемой продукции за счет сочетания уже существующих полимерных химических структур. Важно, что можно получать композиции на основе различных термопластов, реактопластов или эластомеров, как друг с другом, так и внутри одной группы. При это возможен подбор их реакционной способности от полностью инертных до реагирующих спонтанно, а также варьирование структуры исходных компонентов (и соответственно, конечного материала) от полностью аморфной до высококристаллической. Помимо расширения ассортимента, смешение позволяет снизить себестоимость конечного продукта за счет введения более дешевого компонента или удешевления технологии. Кроме того, возможно создание новых материалов с уникальным комплексом необходимых эксплуатационных и технологических свойств, за счет чего происходит адаптация исходных полимеров для применения в областях с более жесткими условиями использования, хранения и переработки. Немаловажным аспектом разработки композиции является возможность варьирования срока службы полимерных материалов за счет сочетания в композиции с биоразлагаемыми компонентами, позволяющая утилизировать промышленные и бытовые отходы.

Целью настоящей работы является разработка комплексного подхода к получению полимерных термоэластопластичных смесей на основе крупнотоннажных и биоразлагаемых полимеров путем улучшения фазовой совместимости компонентов. Важным аспектом для решения поставленных задач является формирование в полимерном материале сеток связей различной природы. Поэтому будут изучены структура и свойства трех различных термоэластопластичных систем: 1) реакционноспособная смесь на основе ПА-6 и ПЛА, с сильным физическим взаимодействием компонент смеси; 2) смесь, содержащая пластикаты ПВХ и компоненту, обладающую сродством к обеим фазам (ПБТ-со ПТМГ); 3) сополимеры этилена с α-олефинами, имеющие сетку физических связей, а также эластомерный полиэтилен, сшитый несколькими типами сшивающих агентов.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (номер проекта 14-13-01402).

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТОВ РАЗНЫХ КАУЧУКОВ,НАПОЛНЕННЫХ ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (ОУНТ)

Мухтаров А.Р.[1], Дорожкин В.П.[2], Мохнаткин А.М.[3], Мурадян В.Е.[2], Мохнаткина Е.Г.[2]

[1] ООО «НТЦ «КАМА», г.Нижнекамск
[2] Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
[3] ООО «УК «Татнефть-Нефтехим», г.Нижнекамск
[4] ООО «ОКСиАл.ру», г.Новосибирск
E-mail: mukhtarovar@gmail.com

Методом динамического механического анализа (ДМА) были изучены серные вулканизаты ряда каучуков, сильно отличающихся своей природой: натурального каучука (SMR CV60), гидрированного бутадиен-нитрильного (HNBR Therban 3496) и бутадиен-стирольного (Sprintan SLR 4502). Наполнение серных вулканизатов ОУНТ в количестве 0,05; 0,1 и 0,3 % масс осуществлялось на стадии приготовления резиновой смеси путем ввода в смесь заранее приготовленной композиции на основе натурального каучука, поливинилпиролидона и ОУНТ [1]. Температурные зависимости модулей сдвига G’ и G” и тангенса механических потерь вулканизата были сняты в диапазоне -80 - +80°С. Для расчета фазового состава вулканизатов использовалось уравнение Кернера [2] и его модернизированный вид.

Установлено, что введение в вулканизаты HNBR и Sprintan ОУНТ в столь малых количествах заметно влияет на их температуру стеклования за счет появления граничного слоя из макромолекул этих каучуков. Доля граничного слоя составляет около 20 и 50% при наполнении ОУНТ 0,05 и 0,1%масс соответственно [1].

[1] Дорожкин В.П., Мурадян В.Е., Мохнаткин А.М., Мухтаров А.Р., Мохнаткина Е.Г., *Каучук и резина,* **2016 г.**, *№5*, с. 40-45
[2] Kerner E.M., Proc. Phys.Soc.,1956, V1369, P.808

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСЛОЯХ n-АЛКАНОВ

Мясникова Л.П. , Соловьева О.Ю. , Марихин В.А.

ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург, 194021, Политехническая 26,
E-mail: Liuba.Myasnikova@mail.ioffe.ru

Полиморфные превращения в гомологическом ряду n-алканов (парафинов) изучаются давно и детально с использованием методов рентгеноструктурного анализа, ИК- спектроскопии, ДСК, ЯМР и др. Известно, что их нагревание сопровождается фазовыми переходами в состояния, которые различаются формой теплового движения молекул вокруг их длинных осей и зависят от числа углеродных атомов в парафиновой цепи. Однако, мало что известно о низкотемпературных релаксационных переходах в n-алканах. В то же время исследование динамики размораживания молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях может внести существенный вклад в понимание процессов, происходящих при полиморфных превращениях. Возможность проведения такого рода исследований дает уникальный прибор Нанолюминограф (PlasmaChem, GmbH, Germany), который позволяет записывать кривые свечения плазмоиндуцированной термолюминесценции, вызванной рекомбинацией зарядов, освобожденных из электронных ловушек, разрушаемых микроброуновским тепловым движением в областях релаксационных переходов.

На рис. 1 приведены записи кривых свечения от трех *n*-алканов с различным четным числом атомов углерода. Видно, что зависимости интенсивности свечения от температуры не монотонны. Причем интенсивность свечения от всего образца в целом возрастает с уменьшением числа атомов углерода в материале. Сложная форма кривых свечения, в особенности у парафина с $C_{18}H_{22}$, позволяет предполагать наложение нескольких релаксационных процессов. Обсуждается природа электронных ловушек в исследуемых н-алканах и связь их с дальнейшими полиморфными превращениями.

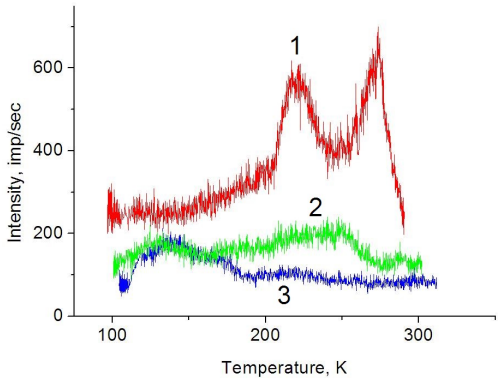


Рисунок 1. Плазмоиндуцированная термолюминесценция *n*-алканов: октадекан $C_{18}H_{38}$ (1), эйкозан $C_{20}H_{42}$ (2) и тетракозан $C_{24}H_{50}$ (3). Время возбуждения низкотемпературной высокочастотной плазмой Ar 1 сек. Скорость нагрева 10К/мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-03-00493).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ, ПОРИСТОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПВС

Я.Б. Никитина[1,2], Е.А. Подорожко[1], Л.Ф. Клабукова[2],
Ю.Г. Кондрашов[3], Н.К. Васильев[3], В.И. Лозинский[1]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова 28; e-mail: yanny.nik@mail.ru
[2] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
[3]АО ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева

В районах Крайнего севера традиционные строительные материалы труднодоступны, поэтому в таких регионах прибегают к использованию мерзлых грунтов. В случае инженерных сооружений типа насыпных дамб и плотин на основе таких материалов проблемы заключаются в том, что под воздействием положительных температур мерзлые грунты резко теряют несущую способность и имеют высокую водопроницаемость. Для предотвращения этих нежелательных эффектов перспективно использование композитных (наполненных) криогелей поливинилового спирта (КГПВС) как материала, который препятствует процессам размывания указанных строительных сооружений. В свою очередь, физико-механические и теплофизические свойства КГПВС зависят от состава исходной смеси (концентрация полимера, содержание и природа наполнителя, его пористость, наличие модифицирующих добавок) и условий криогенной обработки (температура, режимы замораживания и оттаивания, количество таких циклов). В этой связи целью данной работы было изучение влияния перечисленных факторов на свойства композитных криогелей ПВС.

В качестве наполнителей были использованы дисперсии минеральных (мрамор, ракушечник) и органических (крупнопористая и микрокристаллическая целлюлоза) частиц. Изучено влияние природы, концентрации и пористости этих наполнителей на вязкость их суспензий в растворе ПВС, физико-механические (модуль упругости), теплофизические (температуры размягчения и плавления) и гидромеханические (коэффициент фильтрации) характеристики композитных криогелей ПВС, получаемых после криогенной обработки исходных суспензий. Показано, что жесткость композитов и их теплостойкость повышаются с ростом содержания дисперсной фазы, причем в большей степени этот эффект проявляется при использовании более пористых наполнителей. В результате стендовых испытаний указанных композитов на водопроницаемость показано, что наполненные криогели ПВС, содержащие как кальций-карбонатные, так и целлюлозные дисперсные наполнители, относятся к практически водонепроницаемым материалам. Это подтверждает перспективность их применения для создания противофильтрационных экранов и других водоупорных элементов плотин талого или мерзлого типов, укрепление различных земляных оснований автомобильных и железных дорог в условиях вечномерзлых, а также сезоннопромерзающих грунтов, в северной строительно-климатической зоне.

ДЕНДРИМЕРЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕРХЪЯРКИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пахомов А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук
117997 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10, alpah@mail.ru

Флуоресцентные методы широко используются как в фундаментальных исследованиях, так и в различных тест-системах, а с недавнего времени и в медицинских устройствах для детекции паталогических очагов. В качестве примеров можно привести флуоресцентное мечение клеточных структур; флуоресцентные биосенсоры pH, ферментативной активности, редокс-потенциала, различных низкомолекулярных соединений; ПЦР в реальном времени; варианты иммуноферментного анализа, детекция опухолевых образований и фотодинамическая терапия с использование порфиринов. Несмотря на то, что флуоресцентные методы являются одними из самых чувствительных, проблема увеличения яркости и фотостабильности флуоресцентных меток стоит довольно остро. Увеличение яркости зондов позволит с одной стороны детектировать процессы на более ранних стадиях, с другой стороны может перевести существующие технологии на новый уровень.

В данной работе для получения соединений с высокой яркостью были использованы дендримеры – сверхразветвленные полимерные соединения, – модифицированные несколькими флуоресцентными группами. За счет увеличения количества хромофоров в одной молекуле увеличивается экстинкция соединения. Если обеспечить при этом сохранение квантового выхода на достаточно высоком уровне, то можно получать флуоресцентные соединения с высокой яркостью. С использованием этого подхода нами получены соединения с яркостью на порядок выше, чем у коммерчески доступных в настоящее время соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-01478).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ МЕТОДАМИ КР СПЕКТРОСКОПИИ

Прохоров К.А.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, 119991, ул. Вавилова 38
E-mail: cyrpro@gpi.ru

Известно, что полимерные материалы являются сложными по структуре высокомолекулярными соединениями, которые могут состоять как из кристаллических, так и некристаллических областей, при этом макромолекулы, формирующих эти области, представляют собой сегменты различной конфигурации и различной длины. Для подобных материалов диагностика их молекулярной и надмолекулярной структуры классическими методами, такими как рентгеноструктурный анализ или термоанализ, часто оказывается неполной или затруднительной. На таких объектах наиболее полно раскрываются уникальные возможности КР спектроскопии – неразрушающего и высокоинформативного метода диагностики молекулярного строения вещества и его структурных особенностей как в кристаллическом, так и в некристаллическом состояниях.

В докладе представлены экспериментальные результаты исследования методами КР спектроскопии структуры ряда полимерных материалов, широко востребованных на практике – полимеров, сополимеров, смесей и нанокомпозитов на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида. Оказывается, по КР спектрам можно определить многие важные структурные параметры полимеров. Рассмотрены способы определения таких характеристик, как химический состав, фазовый состав, включая степень кристалличности и наличие различных кристаллических модификаций, ориентационный порядок макромолекул, конформационные состояния отдельных сегментов макромолекул. Весьма эффективным оказалось исследование по спектрам КР структуры нанонаполнителей и модификаторов, используемых при создании современных полимерных композитов. Сравнение со спектрами низкомолекулярных органических соединений позволило более полно интерпретировать КР спектры изучаемых материалов и дало дополнительную информацию, полезную для построения и уточнения моделей строения этих материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-02-00808-а).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ СМЕШЕНИЕМ В РАСПЛАВЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ *IN SITU*

Седуш Н.Г.[1], Демина В.А.[1], Колпачков Е.Д.[2], Калинин К.Т.[1,2], Крашенинников С.В[1], Чвалун С.Н.[1]

[1] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, 1
[2] Московский технологический университет, Москва, пр-кт Вернадского, 78
E-mail:
nikita.sedush@phystech.edu

В травматологии и ортопедии на смену металлическим крепежным изделиям постепенно приходят биоразлагаемые аналоги. После восстановления перелома или травмы такие изделия деградируют, не требуя проведения повторной операции для их извлечения. В качестве материалов для производства биоразлагаемых винтов и пинов наибольшее распространение благодаря отличной биосовместимости и возможности регулирования характеристик получили полимеры и сополимеры на основе лактида. Однако физико-механические характеристики полилактида не достаточно высоки для изготовления винтов, несущих высокую нагрузку в организме. Также в некоторых случаях кислые продукты деградации полилактидов могут вызвать воспалительную реакцию. Решить указанные выше проблемы позволяет введение в полимерную матрицу биоактивных кальций-фосфатных наполнителей.

Целью данной работы является разработка методов получения композиционных материалов на основе полилактида и кальций-фосфатов с высокой степенью диспергирования наполнителя и улучшенными физико-механическими характеристиками. Для получения композитов использовали два подхода: смешение полилактида с наполнителем в расплаве и проведение полимеризации лактида в присутствии фосфатов кальция. Исследовано влияние условий получения на структуру и физико-химические свойства материалов. Определены оптимальные условия смешения композиционных материалов в двушнековом экструдере, позволяющие добиться высокой степени диспергирования наполнителя в полимерной матрице. Показано, что максимальная прочность при изгибе (141 МПа) достигается при введении 5 вес.% гидроксиапатита, а модуль упругости – при 20 вес.% (6,3 ГПа). Для ненаполненного полилактида эти значения составляют 102 МПа и 3,8 ГПа соответственно. Исследования *in vitro* позволили установить, что наполненные материалы обладали более высокой биосовместимостью. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что изделия на основе материалов с 5 и 20 вес.% наполнителя характеризуются высокой степенью кристалличности – до 42 и 54% соответственно. На основе полученных композиционных материалов изготовлены винты с различными сроками биодеградации.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60414X0081)

МАГНИТОАКТИВНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ: МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ТЕРМИНАХ ПЛОТНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Сорокин В. В.[1], Belyaeva I. A.[2], Shamonin M.[2], Крамаренко Е. Ю.[1]

[1] Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
[2] East Bavarian Centre for Intelligent Materials (EBACIM), Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg, Germany, Regensburg, Seybothstr. 2
E-mail: v_sorokin@polly.phys.msu.ru

В данной работе исследовались амплитудные зависимости динамического модуля сдвига (модуль накопления, модуль потерь) магнитоактивных эластомеров (полимерная сетка + магнитный наполнитель) при различных значениях внешнего магнитного поля. Данные зависимости были представлены в терминах плотности механической энергии и проанализированы в рамках классической модели Крауса.

Было показано, что магнитореологический отклик материала зависит от фрактальной размерности β агрегатов магнитного наполнителя, которую можно изменять под действием магнитного поля и механической нагрузки.

Была построена диаграмма поведения материала в зависимости от внешних параметров. При малых магнитных полях поведение магнитоактивного эластомера определяется составом композита, в то время как в сильном магнитном поле наблюдается универсальность реологических свойств. Можно выделить две области механической нагрузки: при малых деформациях β зависит от величины магнитного поля ввиду процесса структурирования частиц наполнителя; в области больших деформаций β не зависит от магнитного поля и состава материала.

Границей этих режимов является величина критической механической энергии, которая определяется балансом упругих взаимодействий полимерной матрицы и магнитного взаимодействия ферромагнитных частиц наполнителя. Проведена аналогия между процессом структурирования/разупорядочения магнитного наполнителя под одновременным действием магнитного поля и деформации, а также динамикой гранулярных сред.

Благодарность
Работа была выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 16-15-00208).

АДГЕЗИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

Стоянов О.В.[1], Темникова Н.Е.[1], Русанова С.Н.[1]

[1] *ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, г. Казань, К. Маркса 68.*
E-mail: ov_stoyanov@mail.ru

Все стальные трубы и аппараты подвержены атмосферным и грунтовым воздействиям. Основной способ борьбы с коррозией достигается за счет создания на поверхности трубопроводов специальной оболочки, называемой изоляционным покрытием. Изоляционное покрытие, как правило, многослойное и может состоять из слоёв различных материалов или слоёв одного материала. Тип и общая толщина изоляционного покрытия зависят от коррозионной активности окружающей среды, а также от назначения трубопроводов. Изначально в качестве адгезионных материалов применялись покрытия на основе порошкового полиэтилена. Однако со временем получили распространение многослойные покрытия следующей структуры: эпоксидный праймер – адгезив на основе сополимера этилена – полиэтилен. Одним из требований к адгезионному слою является высокий уровень стойкости и долговечности соединения. Этот уровень может быть обеспечен при высоких прочностных характеристиках граничного слоя адгезива и одновременно сильного межфазного взаимодействия. С развитием технологий изменялись и требования к прочности и долговечности адгеионного соедиения и как следствие изменялся состав адгезинного слоя. В качестве адгезивов разработаны композиции на основе силанольномодифицированных сополимеров этилена и винилацетата, а также композиций на основе смесей сополимер этилена с винилацетатом при различном содержании винилацетата. В качестве алкоксисиланов были использованы этилсиликат (ЭТС-32), а также предельные алкоксисиланы, содержащие аминогруппы (γ-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) и N – [3-(триметоксисилил)пропил]-этилендиамин (ДАС)). По результатам исследований модифицированных образцов сополимеров этилена и винилацетата установлено, что при модификации сополимеров этилена алкоксисиланами, содержащими аминогруппы прочность по отношению к исходному сополимеру увеличивается в 1,5 раза, при модификации этоксисиланом – 1,2 раза. На адгезионную прочность таких композиций существенное влияние оказывает обогащение поверхностных слоем силоксановой фазой, что приводит к возрастанию адгезионной прочности к различным видам подложек, в частности к стали. При этом по мере увеличения концентрации модификатора происходит возрастание адгезионной прочности к стали в 1,5 – 4 раза (в зависимости от содержания винилацетата в сополимере и модификатора) по отношению к немодифицированным образцам, максимум наблюдается при концентрации модификатора 3 % масс. Таким образом, если направление модификации алкоксисиланам только развивается, то композиции на основе смесей сополимеров нашли широкое практическое применение в качестве двухслойной заводской изоляции стальных труб, а также термоусаживающихся манжет для изоляции стыков труб.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ (МУЛЬТИБЛОЧНЫХ СОПОЛИУРЕТАНИМИДОВ) С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Суханова Т.Е.[1], Светличный В.М.[1], Диденко А.Л.[1], Гофман И.В.[1], Вылегжанина М.Э.[1], Волков А.Я.[1], Кутин А.А.[1], Якушев П.Н.[2], Берштейн В.А.[2]

[1]ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, 199004, В. О. Большой пр., 31
[2]ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., 26
tat_sukhanova@mail.ru

Мультиблочные (сегментные) сополимеры, содержащие жесткие имидные блоки и гибкие блоки полиуретанов – сополиуретанимиды (соПУИ), представляют интерес для современной науки и техники, нуждающейся в термостойких и высокотеплостойких эластичных материалах, сохраняющих работоспособность при больших внешних нагрузках и перепадах температуры. Изменяя химическое строение и соотношение жестких и гибких блоков в соПУИ, можно в широких пределах менять структуру, морфологию, механические и термические свойства этих полимеров.

В работе оригинальным одностадийным методом осуществлен синтез новых пленкообразующих соПУИ на основе 1,3-бис(3′,4-дикарбокси-фенокси)бензола и 4,4′-бис-(4″-аминофенокси)дифенилсульфона) с различными эфирными фрагментами, а также алифатического сополиэфира, вторично терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом, и получены нанокомпозиты, содержащие углеродные наночастицы различной морфологии – одностенные углеродные нанотрубки, нановолокна и графен. Наноструктуру синтезированных материалов изучали методами атомно-силовой и электронной микроскопии (АСМ и ПЭМ), переход стеклования, локальную динамику, релаксационные, термические и механические свойства - с помощью методов ДСК, ДМА, ТГА, лазерно-интерферометрической спектрометрии по скоростям ползучести (СПП) и механических испытаний. Показано, что введение сульфоновой группы в диаминную составляющую гетероароматического фрагмента элементарного звена позволяет повысить жесткость материала на ~ 20 % по сравнению с пленками, не содержащими этой группы. Такая вариация структуры звена приводит к заметному (в 4-5 раз) повышению деформационного ресурса материала, что может быть связано с аморфизацией структуры полимера. К повышению жесткости материала приводит также увеличение длины гетероароматического фрагмента звена, однако при этом снижается деформируемость пленок соПУИ. Обнаружены эффекты расширения температурной области реализации основного релаксационного перехода в исследованных термоэластопластах и значительное влияние строения матрицы, вводимых наночастиц и характера подложки на эти характеристики и морфологию поверхности пленок и композиций на их основе, содержащих от 1 до 10 вес. % углеродных наполнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-53-00178.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА В ПРОЦЕССЕ КРЕЙЗИНГА

Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Гроховская Т.Е., Москвина М.А., Никонорова Н.И.

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы 1-3*
E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru

Полилактид (ПЛ) – промышленно получаемый биополимер, алифатический сложный полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Он представляет собой экологически чистый и не токсичный материал, может подвергаться разложению самыми различными видами микроорганизмов, а также обладает способностью постепенно биорезорбироваться в организме живого существа до полной диссимиляции. Однако при всех своих достоинствах – достаточно высокий модуль упругости, возможность переработки традиционными методами литья и экструзии, прозрачность и др. – ПЛ при температурах ниже температуры стеклования (50-70ºС) является достаточно хрупким, и максимальная степень его деформации обычно не превышает 10-30%. Известно, что ориентационное упрочнение – один из широко используемых методов для повышения механических характеристик полимерных материалов.

В настоящей работе было предложено процесс ориентационной вытяжки полимера проводить в жидких средах различной природы (алифатических спиртах, водно-спиртовых средах, предельных углеводородах, кремнийорганических жидкостях) при комнатной температуре, что может стать эффективным способом регулирования структурно-механических характеристик пленок и волокон на основе ПЛ. Действительно, в подобных условиях значительно увеличивается деформируемость аморфного стеклообразного ПЛ: вплоть до 500% в спиртах. При этом развитие больших пластических деформаций протекает по механизму крейзинга и сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры с диаметром фибрилл около 17 нм. Впервые показано, что данный процесс, проводимый в условиях значительно ниже (на 35-40ºС) температуры стеклования ПЛ, сопровождается спонтанной кристаллизацией полимера независимо от природы жидкой среды. Методом ДСК было определено, что степень кристалличности ПЛ практически линейно возрастает до 42-45% с увеличением степени деформации. Рентгеновскими методами исследования подтверждено, что кристаллизация в процессе крейзинга сопровождается формированием α'-кристаллической фазы ПЛ с размером кристаллитов 3-5 нм. Выдвинуто предположение, что подобная «холодная» кристаллизация затрагивает только нанофибриллы, соединяющие стенки крейзов, не захватывая блочные области полимера, что, по-видимому, является результатом повышенной подвижности полимерного материала на границе крейз–блочный полимер. В результате образования кристаллической фазы фибриллы ПЛ становятся более устойчивыми к разрушению, что обеспечивает стабильность развития фибриллярно-пористой структуры полимера вплоть до ее коллапса.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (номер проекта 16-03-00504).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ И ВЕРИФИКАЦИИ ДИАГРАММ «ТЕМПЕРАТУРА-ВРЕМЯ-ПРЕВРАЩЕНИЕ» ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Хасков М.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, ул.Радио, д.17
E-mail:
khaskov@mail.ru

Роль полимерных композиционных материалов (ПКМ) в современной технологии и промышленности достаточно трудно переоценить [1]. ПКМ используются в различных отраслях как добывающей, так и обрабатывающей промышленностях, причём основная доля приходится на композиты на основе термореактивных матриц. В процессе отверждения термореактивных композиций полимерная матрица претерпевает различные структурные преобразования, в частности, витрификацию, гелеобразование, микрофазовое разделение и др. [2], причём оптимальный температурно-временной режим отверждения (ТВРО) и, соответственно, последовательность данных превращений, является ключевым фактором для получения материалов с заданными свойствами. В основе выбора оптимального ТВРО лежит реакция отверждения, при этом её реокинетические характеристики являются краеугольным камнем, определяющего изменение степени превращения термореактивной матрицы от температуры и времени. Одним из достаточно удобных способов предоставления реокинетических данных отверждения термореактивных композиций являются диаграммы изотермических превращений или диаграммы «Температура-Время-Превращения» [3].

В работе, на примере эпоксидно-аминной композиции, модифицированной термопластом, показано использование изотермических методов термического анализа для построения и верификации диаграмм изотермических превращений с кривыми витрификации, гелеобразования и микрофазового разделения. Полученные с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) кинетические параметры реакции отверждения могут быть использованы для предварительного построения диаграммы изотермических превращений. Для верификации кривой витрификации и определения областей микрофазового разделения рассмотрено использование частотно-зависимых методов термического анализа, таких как ДСК с температурной модуляцией и диэлектрического термического анализа. Для верификации кривой гелеобразования рассмотрено использование чувствительных к изменению механических свойств методов, таких как динамического механического анализа и метода гель-таймера с учётом методом математического моделирования теплопереноса в больших навесках образца.

[1] Chawla K.K., *Composite Materials: Science and Engineering. New York: Springer,* **2012**, 585 p.
[2] Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J., *Thermosetting polymers. New York: Marcel Dekker AG.,* **2002**, 477 p.
[3] Хасков М.А., *Высокомолекулярные соединения Серия Б,* **2017**, *Т.59*, №1, Принята в печать

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОТИВОСПАЕЧНЫХ БАРЬЕРНЫХ МЕМБРАН

Ходыревская Ю.И., Кудрявцева Ю.А.

Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний, 650002, Россия, г. Кемерово, Сосновый бульвар, 6.
E-mail: aiger2350@yandex.ru

Введение. Выполнение оперативных вмешательств на различных органах зачастую сопровождается повреждением тканей и стенок органов, что вызывает образование спаек. Одним из наиболее известных противоспаечных барьеров является КолГАРА – мембрана из ренатурированного лошадиного коллагена. Однако в ряде случаев применение данного средства запрещено: коллаген может вызывать свертывание крови; при повышенной чувствительности к продуктам крупных животных и др. В связи с высокой подвижностью внутренних органов важным моментом является оценка физико-механических характеристик разрабатываемых барьеров, чтобы они выдерживали необходимую нагрузку.

Материалы и методы. Полимерные мембраны изготавливали методом электроспиннинга. Экспериментальные образцы противоспаечных мембран были представлены следующими группами: PHBV+PLGA в соотношении 70:30, PHBV+PLGA+ДМ (ДМ – дексаметазон). В качестве контроля для оценки физико-механических свойств выбрали противоспаечный барьер КолГАРА. Механические свойства полимерных и противоспаечной мембран оценивали в условиях одноосного растяжения образцов на универсальной испытательной машине «Zwick/roell»-2.5N.

Результаты и обсуждение. Предел прочности при растяжении экспериментальных образцов PHBV+PLGA и PHBV+PLGA+ДМ достоверно ниже прочности мембраны КолГАРА, составляющей 155,68 МПа, в 41,2 ($p=0,04$) и 55 ($p<0,01$) раза соответственно. Добавление ДМ, как жидкой фазы, в состав полимерного матрикса статистически незначимо снижает прочность с 3,78 до 2,83 МПа, и в то же время повышает эластичность материала, увеличивая способность к растяжению. При этом эластичность мембраны PHBV+PLGA+ДМ статистически незначимо превышает эластичность КолГАРА в 1,6 раз. КолГАРА обладает большим модулем упругости, равным 1275 МПа, достоверно превышающим аналогичный показатель мембран PHBV+PLGA (200 МПа) и PHBV+PLGA+ДМ (120,5 МПа) в 6,37 ($p=0,04$) и 10,58 ($p<0,01$) раз соответственно. Высокий предел прочности барьера КолГАРА при малом растяжении дает большую жесткость в сравнении с полимерными мембранами, и соответственно меньшую деформационную способность.

Заключение. Коллаген придает прочность материалам, в состав которых он входит. Однако возрастание характеристик продольной упругости влечет за собой увеличение жесткости, что может негативно сказываться на применении таких материалов в сердечно-сосудистой хирургии. Таким образом, использование полимерных матриксов, обладающих лучшими упруго-эластичными характеристиками, в качестве противоспаечных барьеров является перспективной альтернативой.

ПОИСК ОПТИМАЛЬНОГО ДИЗАЙНА НОВЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОБЪЕМИСТЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ ИЛИ ЖЕСТКОСТЬ ЦЕПЕЙ

Ямпольский Ю.П.[1], Banerjee S.[2], Белов Н.А.[1], Никифоров Р.Ю. [1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр. 29*
E-mail: Yampol@ips.ac.ru
[2] *Indian Institute of Technology, 721302 Kharagpur, India,*
E-mail:susanta@matsc.iitkgp.ernet.in

Направленный синтез полимерных материалов для газоразделительных мембран начался примерно 50 лет назад. Результатами этих работ явилось создание большого разнообразия полимерных структур, как стекол, так и каучуков. В частности, База данных ИНХС содержит транспортные параметры почти 1000 стеклообразных гомополимеров.

Для придания необходимой газопроницаемости чаще всего вводили объемистые $SiMe_3$ группы, от количества и положения в структуре которых зависели свойства образующихся полимеров [1]. В последние годы ассортимент вводимых заместителей расширился: Банерджи и соавторы синтезировали и изучили большое число полиамидов и полиимидов, содержащих в качестве заместителей такие группы как трет-бутильную и адамантильную. [2]. В принципе возможно введение и других групп, например, фуллереновых и карборановых.

В то же время наметился и альтернативный подход для получения высокопроницаемых и селективных мембранных материалов: получение материалов с особо жесткими цепями, имеющими высокие барьеры внутреннего вращения, что затрудняет плотную упаковку цепей. Примерами таких полимеров могут служить аморфные Тефлоны AF или полимеры с внутренней микропористостью [3,4].

В докладе планируется сравнить достоинства и недостатки обоих подходов и привести примеры полимеров, выглядящих привлекательными с точки зрения диаграмм Робсона.

1. Yuri Yampolskii, Gas and vapor transport properties of Si-containing and related polymers, in: Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-containing Polymers, Yu. Yampolskii, E. Finkelshtein, Eds., Wiley, Chichester, 2017.
2. Susanta Banerjee, Debaditya Bera, Polycondensation materials containing bulky side groups: synthesis and transport properties, in: Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-containing Polymers, Yu. Yampolskii, E. Finkelshtein, Eds., Wiley, Chichester, 2017.
3. A.V. Tokarev, G.N. Bondarenko, Yu.P. Yampolskii, Polymer Science, 2007, 49, 909.
4. P.M. Budd et al. J. Membr. Sci., 2008, 325, 851.

Данная работа была частично поддержана грантом РФФИ – Индия.

Стендовая сессия

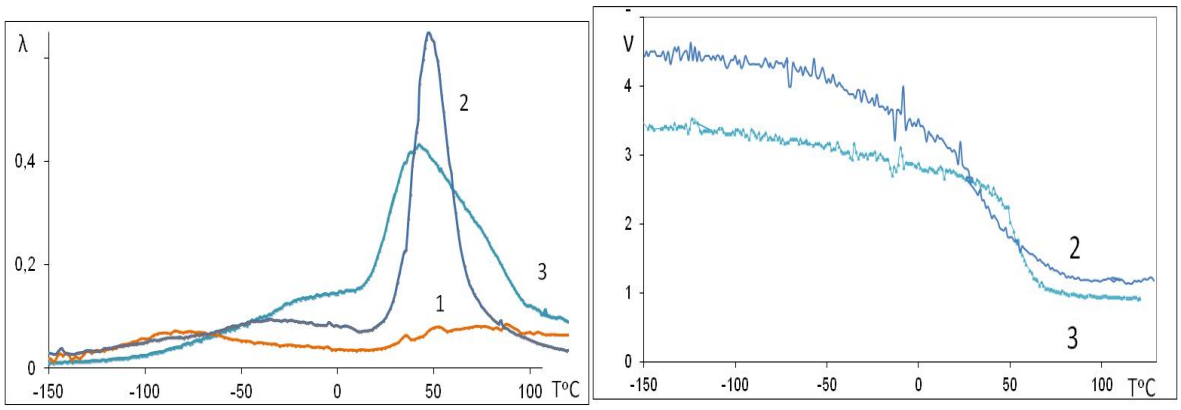
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ХИТОЗАНА

Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б. Саков Д.М.

ФАНО России Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4 e –mail: Lomovskoy@phyche.ac.ru

Пленки получали из смеси растворов поливинилового спирта (ПВС) в воде и хитозана в 2% уксусной кислоте, при этом образцы содержали одинаковое количество компонентов. Релаксационные характеристики изучались путем регистрации спектров внутреннего трения в режиме свободно затухающих крутильных колебаний консольно закрепленных образцов при изменении температуры от -1500С до 1200С. Наряду с рассмотренными величинами $\lambda=tg\,\delta$, регистрировалась частота свободно затухающих колебаний (модуль упругости пропорционален квадрату частоты . Механические испытания таких смесевых пленок подробно описаны в работах Г.А. Вихоревой с коллегами. Однако изучение релаксационных характеристик позволяет получить дополнительную информацию о структуре и свойствах таких материалов.

Сопоставление спектров внутреннего трения чистого ПВС и композитного материала демонстрирует существенные различия между динамической структурой таких материалов. Обращает на себя внимание различие формы α – пика, хотя абсолютное температурное положение его практически не меняется. В композитном образце релаксационные процессы плавно начинаются уже при температуре 10^0С , достигают максимума потерь, а затем также плавно спадают. По-видимому, это обусловлено образованием сетки межмолекулярных водородных связей между хитозаном и ПВС. В композитном материале наблюдается вырождение низкотемпературного γ-пика. Температурно - частотная зависимость обнаруживает значительный рост частоты затухающих колебаний в смесевых пленках в области ниже α – пика, а в области стеклования наблюдается аналогично декременту затухания более плавный процесс.



Спектры внутреннего трения хитозана (1) ПВС (2) и композитной пленки (3) и температурная зависимость частоты свободно затухающих колебаний соответственно.

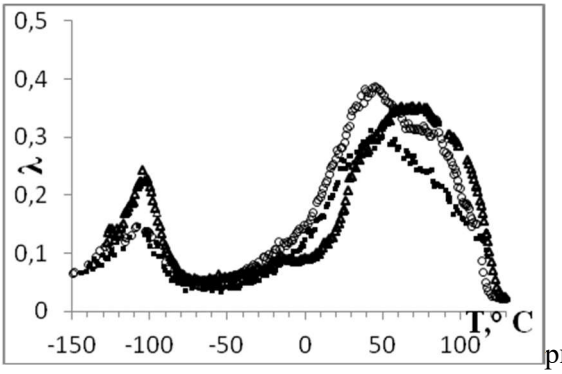
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Константинов Н. Ю.[2], Мазурина С. А. [1], Некрасова Н. В.[2], Абатурова Н.А.[2]

[1] ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (Институт тонких химических технологий) svetlanka.mazurina@mail.ru

[2] ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр-т,31 корп.4, Москва 119071

Исследование диссипативных процессов (спектры внутреннего трения) и изменений в физических характеристиках (модулей упругости при сдвиге) проводилось в режиме свободно затухающих крутильных колебаний в интервале температур от -170 ˚С до +150˚С. На спектрах релаксации (рис.1,2), полученных для образцов полиэтилена различных марок отчетливо наблюдаются две области локальных диссипативных процессов. На основании проведенных исследований установлено, что все полиэтилены ПЭВП 277-73 (Казаньоргсинтез), PE4PP-25B(Ставролен), СВМП PE HMG 10000 (SIMONA) характеризуются интенсивными процессами βk- релаксации, проявляющимися в области температур 20-130˚С, и связанными с движением групп CH_2 в кристаллической фазе. Рассмотрено влияние молекулярной массы ПЭ на спектры внутреннего трения и установлено, что при сохранении энергии активации для основных групп релаксационных процессов в ПЭ наблюдается зависимость времени релаксации диссипативных центров от молекулярной массы полимера. Пластификатор, введенный в ПЭ, приводит к заметному ускорению релаксационных процессов для низкотемпературного β(γ) и α- переходов и практически не оказывает влияния на высокотемпературные βk переходы в области температур 40-90˚С, что свидетельствует о внутрикристаллитной локализации релаксаторов, ответственных за переходы данного типа. PE4PP-25B (Ставролен), содержащий пластификатор - технический углерод в количестве 2%масс, дает занижение обсуждаемой величины τ_i для всех температурных областей, за исключением области, соответствующей βк-переходам, где его влияние практически не проявляется. Таким образом, βк –процессы хорошо экранированы от действия пластификатора и, следовательно, локализованы в объеме кристаллитов и наибольшее влияние пластификатор оказывает на β и α – процессы, определяемые подвижностью внекристаллитных структурных элементов в составе полимера.



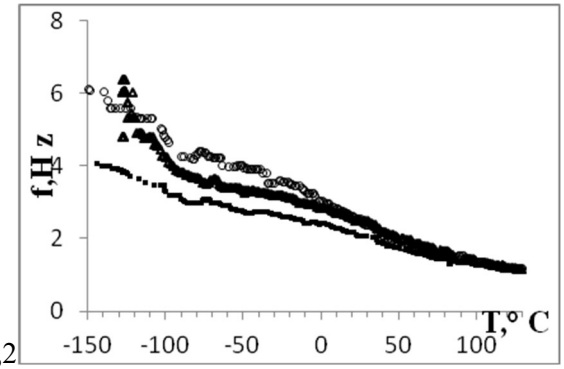


рис.1,2

КЛЕЕВЫЕ МАСТИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И КАУЧУКОВ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Абдикаримов М.Н.[1], Тургумбаева Р.Х.[2], Толендина А.К.[1]

[1]Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева (КазНИТУ), Республика Казахстан, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22, m.n.abdikarimov@mail.ru, tolendinaa@mail.ru

[2]Казахский национальный педагогический университет им. Абая (КазНПУ), Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, пр. Достык, 13, rturgumbayeva@mail.ru

Разработка клеевых мастик для рулонной кровли и спортивных покрытий, а также для других подложек представляется актуальной и значимой в практике устройства кровельных и спортивных материалов в Республике Казахстан. Изучены физико-механические параметры полимерных связующих: эпоксидной смолы ЭД-20 и синтетических каучуков: бутилкаучука (БК) и силоксанового (СКТ) с модифицирующими глинами, содержащими 45-55 % оксида кремния и других оксидов, добавками и наполнителями, разработка технологии получения клеевых мастик, прочно склеивающих битумно-рубероидное или синтетическое кровлю или спортивное покрытие к бетонному или другому основанию, а также возможность замены дорогостоящего каолина из России и Украины на глины местных регионов Казахстана. Исследовано влияние природы наполнителей: глин Тургайского месторождения Казахстана с высокими вязко-упругими и вяжущими свойствами, которые применяются для изготовления гончарных изделий. В работе применены в качестве связующего – бутилкаучук, добавок - эпоксидная смола ЭД-20, отходы кожи и резины, природные киры, наполнителей - различные глины Ашутского (Тургайского) месторождения (г. Аркалык) желтая, зеленая и бокситоподобная (красная) и каолин, природные киры-нефтебитуминозные породы. растворителя - бензин “Галоша”. Отвердителем служил полиэтиленполиамин (ПЭПА) и вулканизующим агентом - сера. Готовили 10 %--ный раствор бутилкаучука (БК) в бензине “Галоша”. На 100 вес. ч. раствора БК брали каолина 70 вес. ч., ЭД-20 - 30 вес. ч., ПЭПА- 3 вес. ч. Полученный раствор наносили на некондиционный отход - прокладочный нетканый материал Кзыл-Ординской фабрики нетканых материалов, артикул 9355141, слой нанесения - 2 мм. Через 48 часов готовили стандартный образец в виде лопаток и испытывали на разрывной машине Р-500 по ГОСТ 2678-87 для определения физико-механических свойств и водопоглощения. Показано, что данный образец имеет следующие физико-механические свойства предел прочности на разрыв - 6,92 МПа, относительное удлинение - 20 %, остаточное удлинение - 12 %. При уменьшении содержания каолина до 20 вес. ч. предел прочности на разрыв составил - 5,14 МПа, относительное удлинение 140 %, остаточное удлинение - 32 %. Увеличение содержания каолина до 130 вес. ч. обуславливает снижение прочности до 2,34 МПа, относительное удлинение равно - 120 %, остаточное удлинение соответствует 20 %. Установлено, что с увеличением содержания каолина с 20 до 130 вес. ч. прочность покрытия проходит через максимум, приходящийся на 70 вес. ч. каолина. Относительное удлинение также проходит через максимум. Предел прочности на разрыв мастик, содержащих в составе желтую и зеленую глины, практически совпадают и равны, соответственно, 3,8 и 4,2 МПа, относительное удлинение - 120 %, остаточное удлинение - 30 %. Состав, содержащий бокситоподобную глину имеет прочность 1,11 МПа, но более высокие значения относительного и остаточного удлинений 160 и 80 %, соответственно. Установлено, что измельченные отходы кожи и резины, одинакового содержания обуславливают следующие физико-механические свойства клеевых мастик: предел прочности при разрыве соответственно составляет 2,98 и 2,28 МПа, относительное удлинение 40 и 70 %, остаточное удлинение - 24 и 12 %. Адгезия клеев к бетонной поверхности хорошая 1-3 МПа.

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД

Абдикаримов М.Н.[1], Тургумбаева Р.Х.[2], Толендина А.К.[1]

[1]Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева (КазНИТУ), Республика Казахстан, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22, mn.abdikarimov@mail.ru, tolendinaa@mail.ru

[2]Казахский национальный педагогический университет им. Абая (КазНПУ), Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, пр. Достык, 13, rturgumbayeva@mail.ru

В Западном Казахстане имеются огромные запасы нефтебитуминозных пород (НБП) (950 –1000 млн. т.), содержащие в своем составе природный битум, которые могут найти применение в различных отраслях народного хозяйства. Широкое применение битумов обусловлено их высокими технологическими, эксплуатационными и экономическими показателями. Получены композиционные материалы реакцией литификации с модифицирующими добавками нефтебитуминозных пород с неорганическими минералами при комнатной температуре. Для изучения механизма был проведен рентгенофазовый анализ. Из сравнения ИК-спектров видно, что у образцов битумов в области 400-2200 $см^{-1}$ полосы поглощения (п.п.) наблюдаются при 425 и 426,9, 471,2 и 485,3, 537,5 и 559,5, 618,9 и 646,8, 705 и 726,8, 882, 911,8 и 925,7, 986,1, 1032,3 и 1042,2, 1070,1, 113,5 и 1125,6, 1218,8, 1236, 1282,6 1375 и 1376,3, 1453,9 и 1457,7, 1486,4, 1557,9, 1581,7, 1598,3, 1641,6, 1699,3, 1721,5, 1958,1, 2108,2 и 2149,6 $см^{-1}$. Весьма интенсивные п.п. при 1375-1376,3 и 1453,9-1457,7, 1486,4 $см^{-1}$ в масляных фракциях относятся к валентным и деформационным колебаниям CH_2- и CH_3-групп в парафиновых и циклопарафиновых углеводородов. В спектрах всех компонентов четко видна п.п. при 726,8 $см^{-1}$, которая соответствует деформационным колебаниям CH_2-групп в свободных парафиновых цепях. В исходном битуме отсутствует п.п. при 3071,9 $см^{-1}$. Изменение содержания полимеров полученной композиции приводит к получению композиций различной консистенции: от мастик до твердого материала.

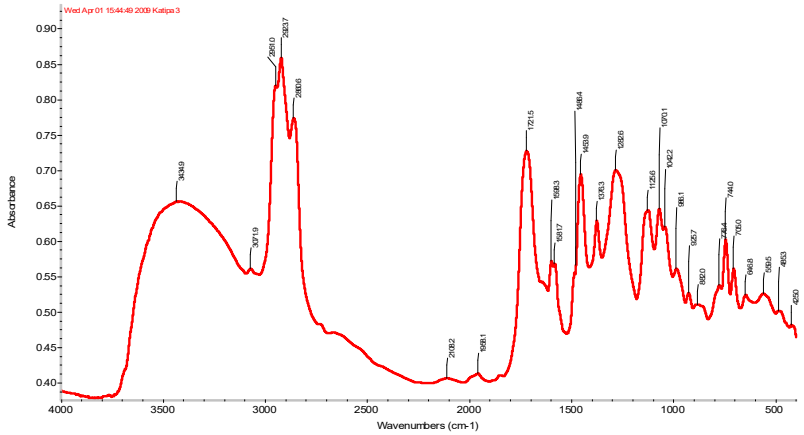


Рис. ИК-спектры продукта взаимодействия битума с полиэфиром

Изучены методом ЭПР радикалы, которые являются инициаторами процесса модифицирования и формирования микрогетерогенной вулканизационной структуры композиционного материала, обеспечивающей получение композиций с заданными свойствами.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЗОНДЫ В ИЗУЧЕНИИ ЛОКАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Камалова Д.И., Абдразакова Л.Р.

Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Кремлевская, 18
E-mail:Dina.Kamalova@kpfu.ru

Одним из методов регулирования свойств полимерных материалов является использование смесей полимеров. Этот метод позволяет формировать уникальные микро- и наноразмерные структуры, недоступные в случае использования однокомпонентных систем. Направленное изменение состава полимерной смеси является эффективным методом регулирования пористой структуры, морфологии, кристалличности и других характеристик полимерного материала. На данный момент различные смеси индивидуальных полимеров широко изучаются, поскольку из них могут быть изготовлены новые мембранные материалы различного назначения.

С помощью конформационных зондов исследовалось влияние различных концентраций поливинилбутираля (ПВБ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) на внутреннюю структуру и локальную молекулярную подвижность полученной бинарной полимерной смеси. При этом используются введенные в полимерные смеси низкомолекулярные конформационно-неоднородные соединения (зонды), изучение конформационного поведения которых позволяет определять температуры вторичных релаксационных переходов и распределение свободного объема в полимерах.

Смеси полимеров ПВБ/ПЭГ составов 80:20, 60:40, 40:60 и 20:80 получали методом физического смешивания. В качестве конформационно-неоднородных зондов использовались этанозамещенные соединения, которые находятся в двух конформациях (транс и гош) в жидкостях и растворах, а именно, 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ), 1,2-дифенилэтан (ДФЭ). Объемы активации молекул зондов составляли 24, 42, 57 и 86 $Å^3$.

Температурные зависимости логарифма отношения интенсивностей конформационно-чувствительных ИК-полос поглощения зондов в смесях полимеров показали наличие температур T_f замораживания конформационных равновесий молекул зондов в исследованном диапазоне температур от 300 до 100 К. Для смесей полимеров значения температур замораживания T_f конформационной подвижности молекул зонда ДХЭ оказались выше, чем для индивидуального ПВБ. Для зондов ТХЭ и ТБЭ температуры T_f в этих смесях близки к значениям для ПВБ. Что касается зонда ДФЭ, то температура T_f понижается с уменьшением содержания в смеси аморфно-кристаллического ПЭГ.

Выполнено отнесение температур T_f к типам подвижности фрагментов полимерных цепей, в том числе к подвижности типа «коленчатый вал». По корреляционным зависимостям, связывающим температуры T_f с объемами активации молекул зондов, определены эффективные объемы подвижных нанополостей в бинарных смесях полимеров.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ОРГАНОФИЛЬНЫМИ СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ

Чутаев Б.Р., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.

Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, 420043, ул.Зеленая, д.1
E-mail: laa@kgasu.ru

Слоистые силикаты являются эффективными наполнителями полимерных материалов. В зависимости от химической природы полимеров и строения силикатов возможно образование, как микрокомпозитов, так и интеркалированных и эксфолированных структур. Для достижения полной эксфолиации (разделения силикатов на единичные слои) в расплав термопластов при переработке вводят поверхностно-активные вещества. Однако, эффективность такой модификации недостаточна. Поэтому широко используется технология предварительной органофилизации поверхностно-активными веществами слоистых силикатов для последующей модификации ими полимеров. В случае использования органосиликатов при хорошей степени распределения возможно образование эксфолированных структур, однако в получаемых композитах присутствуют чаще всего все виды структур, что зависит, как от степени распределения органоглины в полимерной матрице, так и концентрации органоглины. .Органоглины в полимерных матрицах повышают термостойкость, газонепроницаемость, придают высокую механическую прочность.

Для ряда термореактивных полимеров, в частности, эпоксидных, а также некоторых термопластов (полиолефины, нейлон, эластомеры и т.д.) такие композиции разработаны, и наиболее распространенные поверхностно-активные вещества – это четвертичные соли алкиламмония. Однако, наполнение такими органоглинами поливинилхлорида (ПВХ) оказалось неэффективным, т.к. выявлено снижение показателя термостабильности, что является основным препятствием в случае ПВХ-материалов. Для проведения модификации бентонитовой глины нами использованы следующие виды ПАВ - смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислоты (сульфанолы), а также дисперсии однослойных углеродных нанотрубок TUBALL в 2%-ном растворе сульфанола. Оптимальное количество ПАВ подобрано с учетом содержания в глине минералов группы смектита (монтмориллонит и хлорит). Для этого предварительно были определены химический и минеральный состав глины. Структуру модифицированной глины исследовали методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии для оценки изменения межплоскостного расстояния слоев.

В ПВХ-композициях содержание модифицированной глины варьировалось от 1 до 10 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера. Для сравнительного анализа влияния органофилизации глины на свойства ПВХ-композиций рассмотрены различные варианты совмещения с ПВХ: введение модифицированных образцов глин, а также совместное введение немодифицированной исходной глины и ПАВ в количестве, соответствующей количеству поглощенного ПАВ глиной при предварительной функционализации.

Авторы выражают благодарность компании OCSiAl за предоставленные образцы однослойных углеродных трубок TUBALL.

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ СОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕЛЛАНА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Агибаева Л.Э.[1], Мангазбаева Р.А.[1], Мун Г.А.[1], Фаррелл С.[2]

[1] Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71
[2] Университет Роуэна, г. Глассборо, шт. Нью-Джерси, 201 Маллика Хилл Роуд
E-mail: laura.agibayeva@mail.ru

В данной работе были получены полимерные композиционные гидрогелевые материалы на основе полисахарида геллана и синтетических неионных полимеров – поливинилпирролидона (ПВП) и поливинилового спирта (ПВС). Методика получения гидрогелей геллан-ПВП и геллан-ПВС была основана на уникальном свойстве геллана структурироваться в трехмерную пространственную сетку при повышении температуры до точки золь-гель перехода. Процесс гелеобразования геллана представляет собой конверсию полимера из конформации беспорядочного кольца в форму двойной спирали и ассоциацию двойных спиралей в устойчивые агрегации. При этом присутствие катионов соли приводит к экранированию электростатического отталкивания между спиралями геллана и способствует их дополнительной агрегации. При получении гидрогелей концентрация геллана составила 1 и 2 масс. %, ПВП и ПВС - 3, 5 и 7 масс. %, солей [NaCl] = 0,1 и 0,5 М и [$MgCl_2$] = 0,1 М. Синтез гидрогеля представляет собой поэтапное растворение соли, неионного полимера и геллана с последующим постепенным нагреванием и перемешиванием смеси при температуре 80°С – температура золь-гель перехода макромолекул геллана. По достижению данной температуры смесь выдерживали при постоянном перемешивании 10 мин и оставляли остывать до комнатной температуры. В результате смесь теряла текучесть, приобретая гелеобразную эластичность. Влияние присутствия соли было исследовано путем изучения физико-химических свойств полученных гидрогелей. Установлено, что сорбирующие свойства гидрогелевых материалов в присутствии соли относительно снижаются в сравнении с набухающими свойствами тех же гидрогелей, но не содержащих растворенную соль в своем составе. При этом чем выше концентрация и валентность катионов соли, содержащихся в гидрогелевом образце, тем больше проявляется снижение степени набухания полимерного материала. При изучении механических свойств на сжатие исследуемых материалов показано, что гидрогели, полученные в присутствии соли, являются недостаточно прочными и в то же время теряют свою эластичность. Однако значения предела прочности гидрогелей, полученных в присутствии хлорида натрия в 2,5 раза, а в присутствии хлорида магния в 4 раза выше значений предела прочности на сжатие гидрогелей, не содержащих в своем составе соли. Текстура пор гидрогелей, изученная методом оптической микроскопии с увеличением в 20 раз, разнородна. Размеры пор гидрогелей геллан-ПВС больше, чем размеры пор гидрогелей геллан-ПВП. Наблюдается уменьшение размера пор гидрогелевых образцов при увеличении концентрации синтетического полимера и геллана, содержащихся в композиционном материале. Таким образом, присутствие соли способствует уплотнению сетки гидрогелей геллан-ПВП и геллан-ПВС.

МЕТОД АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ ОБЛЕГЧЕННОГО ТРАНСПОРТА ГАЗОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

Алентьев А.Ю.

ФГБУН ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29.
E-mail: alentiev@ips.ac.ru

Явления облегченного транспорта в связи с мембранным разделением газов известны уже свыше 40 лет [1]. Достоинства этого подхода при реализации с подвижными носителями или с фиксированными центрами связаны с тем, что он позволяет увеличить селективность сорбции и проницаемости для определенных типов пенетрантов. Основные задачи, которые пытаются решать методом облегченного транспорта, это извлечение CO_2 из смесей газов и разделение смесей олефинов и парафинов. В последние годы для решения подобных задачи используют в качестве жидкой фазы ионные жидкости (ИЖ) с низким давлением паров, особенно эффективные при выделении CO_2 [1, 2]. Некоторые ИЖ показали интересные результаты и при разделении олефинов и парафинов, особенно, в сочетании с традиционным комплексообразователем для олефинов – ионами Ag^+ [1, 3]. Во многих работах пользуются различными моделями для описания процесса облегченного транспорта [1]. Однако в большинстве этих работ параметры этих моделей определяются на основании сложных дополнительных экспериментов.

В настоящей работе на основании исследований транспорта взаимодействующих с ИЖ газов (CO_2, C_2H_4) и невзаимодействующих (H_2, He, O_2, N_2, Ar, CH_4, C_2H_6, C_3H_8) газов для гибридных мембран с добавками ИЖ [2] и перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, импрегнированных ИЖ [3], предложен простой способ анализа транспортных параметров, позволяющий в рамках формализма модели двойной сорбции оценить вклады пассивного и облегченного транспорта. Показано, что предложенный вариант метода газопроницаемости может быть использован как для установления механизма транспорта газов в мембранах, так и для оценки параметров облегченного транспорта и объяснения закономерностей изменения транспортных параметров от содержания ИЖ в различных гибридных материалах.

1. R.D.Noble, C.A.Koval, Review of facilitated transport membranes, in: Materilas Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, Yu.Yampolksii, I.Pinnau, B.D.Freeman, Eds., Wiley, Chichester, 2006, p. 411.
2. Э.М. Эрдни-Горяев, А.Ю. Алентьев А.С. Шаплов, Д.О. Понкратов, Е.И. Лозинская // Высокомол. Соед. Б, 2014. Т. 56. №6. С.567
3. Э.М. Эрдни-Горяев, А.Ю. Алентьев, Г.Н. Бондаренко, А.Б. Ярославцев, Е.Ю. Сафронова, Ю.П. Ямпольский // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. №3. С. 167.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Андрианова К.А.[1], Мусагитова М.И.[2], Амирова Л.М.[1]

[1]Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева - КАИ, Казань, К. Маркса, 10
[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, К. Маркса, 68
E-mail: tina_a@mail.ru

Разработка функциональных материалов является актуальной задачей. Такие материалы находят успешное применение в роли оптических пленок и волокон, материалов для электрической промышленности и инженерной механики. Непрерывное изменение концентрации наполнителя позволяет получить градиент свойств, необходимый для конкретного применения. Постепенное распределение наполнителя или армирующего элемента в матрице градиентных композитов позволяет избежать резких границ раздела между поверхностями, а также снизить термические, механические и внутренние напряжения в изделии.

Ранее в работе [1] был предложен оригинальный метод получения градиентных полимерных материалов на основе ограниченно совместимых эпоксидианового олигомера ЭД-20 и триглицидилфосфата. Градиент структуры в таких системах образуется в результате самопроизвольного расслоения компонентов за счет разности плотностей фаз. В работе [2] была разработана теоретико-экспериментальная модель для определения распределения модуля упругости и коэффициента термического расширения по толщине градиентного полимерного материала.

Целью данной работы являлась разработка технологических приемов получения функциональных градиентных полимерных покрытий на основе наполненных систем ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров.

В качестве высоковязкого эпоксидного олигомера использовали фенол-новолачную эпоксидную смолу NPPN-638. В роли низковязкого активного разбавителя использовали триглицидилфосфат. Для функционализации градиентных материалов и покрытий в эмульсионную систему вводили различные типы наполнителей (графит, стеклянные и полимерные микросферы, фторопластовый порошок).

В зависимости от типа наполнителя было показано, что полученный материал обладает необходимыми свойствами (низкий коэффициент трения, высокая износостойкость, теплоизолирующие свойства), при этом градиент свойств обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности металла и высокую адгезию покрытия, которая сохранялась при воздействии высоких температур.

Ссылки

[1] Amirova, L.M.; Andrianova, K.A.; *J. Appl. Sci.* **2006**, *102, 1*, 96-103.
[2] Sidorov I.N., Andrianova, K.A.; Rybakov, V.V.; Amirova, L.M. *Materialovedenie*. **2011**, *7*, 5-13.

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Шеленков П.Г.[1], Пантюхов П.В.[1, 2], Попов А.А.[1, 2], Анпилова А.Ю.[1]

[1] ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
[2] ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова», г. Москва, Стремянный переулок, д. 36
E-mail: shell1183@mail.ru

Суперконцентраты – полимерные композиционные материалы с высоким содержанием наполнителя. Они предназначены для добавления в чистый полимер в процессе изготовления готовых изделий с целью придания определенного цвета или улучшения функциональных характеристик изделия. На сегодняшний день наиболее широко распространены суперконцентраты красителей – мастербатчи. Также изготовляют суперконцентраты оксоразлагающих добавок, УФ-стабилизаторов, антистатиков, антиоксидантов, ароматизаторов и др. При этом, мало изучен вопрос создания суперконцентратов биоразлагаемых композиций на основе синтетических полимеров с биоразлагаемыми наполнителями.

Наиболее широко распространенным биоразлагаемым наполнителем для полимерных композитов является крахмал. Известно множество работ, в которых изучали такие композиции с содержанием крахмала до 25 мас.%. Эти материалы имеют широкий спектр применения, однако вопрос создания суперконцентратов таких композиций изучен слабо. Подобный суперконцентрат содержит крахмал и линейный ПЭНП в соотношении 45/55, который затем смешивали с ПЭНП в соотношениях: 100/0, 80-20, 70/30, 60/40 (DOI 10.1007/s13369-014-1467-y). В другой публикации (DOI 10.1063/1.4949698) изучали композиции на основе сополимера этилена и октена с двумя наполнителями – древесной мукой и стеблями масличного льна и были получены композиции с содержанием наполнителя 30, 40, 50, 60, 70 мас.%; композиции с содержанием наполнителя выше 50% можно отнести к суперконцентратам. В следующей работе (DOI: 10.1063/1.4966533) был охарактеризован процесс биоразложения этих композиций. Однако вопрос взаимодействия данных суперконцентратов при смешении с традиционными синтетическими полимерами (ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПЭТФ, ПС, ПВХ) остается неизученным. Таким образом, неизвестны свойства материалов, из которых возможно получать готовые изделия. Особенно важно изучить биоразлагаемость полученных материалов, которые будут состоять из основного полимера, полимера-связующего и биоразлагаемого наполнителя. Подобная система является довольно сложной для исследования, вопрос взаимодействия полимеров друг с другом и твердыми частицами наполнителя представляет собой серьезную научную задачу, а полученные материалы – высокий потенциал реального практического внедрения. Таким образом, вопрос создания и всестороннего изучения биоразлагаемого суперконцентрата на основе отечественного сырья является одним из наиболее актуальных на сегодняшний день.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Апрятина К.В., Саломатина Е.В., Маркин А.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5
E-mail: smirnova_la@mail.ru

Многочисленные исследования разнообразных композиций, содержащих наночастицы (НЧ) Ag, Au или фуллерена (C_{60}), в подавляющем большинстве случаев направлены на изучение их оптических, каталитических, фармакологических и токсических свойств. Практически неизученными остаются теплофизические и физико-механические свойства материалов, важные для определения границ температурного интервала их эксплуатации, термостабильности и способа переработки.

Целью данной работы явилось исследование влияния НЧ различной природы − Ag, Au и C_{60} − на теплофизические и физико-механические свойства полимеров − хитозана (ХТЗ), сополимеров полититаноксида (ПТО) с гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА), полиметилметакрилата (ПММА).

Для композитов ХТЗ, содержащих НЧ Ag, отчетливо наблюдается смещение температур расстеклования (T_g) и начала термической деструкции (T_d) в сторону меньших значений (табл.1) – на 20 и 38°С, соответственно. По-видимому, это связано с участием функциональных групп ХТЗ в стабилизации НЧ Ag, что препятствует образованию водородных связей между цепями полимера и, соответственно, формированию упорядоченных структур.

Таблица 1. Теплофизические характеристики ХТЗ и его композитов с НЧ Ag

№	Концентрация НЧ Ag в композите, моль·л$^{-1}$	T_g, °С	T_d, °С
1	0	170.3	298
3	$1.8\cdot10^{-4}$	150.2	280
3	$8.8\cdot10^{-3}$	150.0	260

Еще более существенное изменение теплофизических свойств наблюдается для органо-неорганических композитов на основе ГЭМА и ПТО, содержащих незначительные количества НЧ Au или Ag. Выявлено, что даже незначительные концентрации (до 0.8 ммоль·л$^{-1}$) НЧ Au или Ag драматически понижают T_g образцов на 60 – 70 ºС. Этот эффект усиливается с увеличением концентрации НЧ в материалах до ~ 4 ммоль·л$^{-1}$, после чего температура стеклования сополимеров остается практически постоянной.

Введение небольших количеств ковалентно-связанного C_{60} в ПММА резко уменьшает T_g полимера почти на 40 °С. НЧ C_{60}, введенные в матрицу ХТЗ путем смешения реагентов и комплексносвязанные с полимером, также значительно понижает его T_g.

Таким образом, введение НЧ различной природы в состав полимерных материалов не приводит к изменению физического состояния композитов, но смещает их температурные переходы в область более низких значний, что необходимо учитывать при практическом использовании этих материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП (базовая часть) 2017-2019 гг.

АНОМАЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР ДЕФОРМАЦИОННОЙ КРИВОЙ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Кечекьян П.А.[1], Кечекьян А.С.[1], Аржакова О.В.[2], Волынский А.Л.[2]

[1]НИИ ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова, Москва, Профсоюзная улица, д. 70
[2]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы
E-mail: p.kechekyan@yandex.ru

При растяжении стеклообразных полимеров на воздухе классический вид деформационной кривой включает в себя линейный начальный участок упругой деформации, острый ярко выраженный пик текучести, резкий спад напряжения при формировании шейки и участок стационарного деформирования (рис. 1, кривая 1). Обнаружено, что при длительном выдерживании исходного волокна ПЭТФ толщиной 700 мкм при постоянном напряжении ниже предела текучести последующее деформирование сопровождается резким изменением характера деформационной кривой: предел текучести из острого пика преобразуется в своеобразный "горб" (вплоть до 70%) (рис. 1, кривая 2). На данном протяженном участке деформирование образца протекает однородно без формирования классической шейки. При дальнейшем увеличении степени вытяжки происходит резкое падение напряжения, которое соответствует "отложенному" формированию классической шейки, и выход кривой на стационарное плато, значение которого практически совпадает с аналогичным участком обычной деформационной кривой.



Рис. 1. Деформационные кривые волокна ПЭТФ при растяжении на воздухе: исходное волокно (кривая 1) и волокно после предварительного зарождения структурных неоднородностей (кривая 2) и его оптическая микрофотография (вставка).

Обнаруженное аномальное поведение связано с тем, что при длительном выдерживании под нагрузкой в образце происходит формирование многочисленных структурных дефектов (крейзов и полос сдвига) (рис. 1). Следует отметить, что предварительное зарождение поверхностных дефектов при обработке поверхности шлифовальной шкуркой не приводит к появлению аномальной деформационной кривой. Таким образом, показано, что для реализации аномальной деформационной кривой при растяжении волокон ПЭТФ на воздухе и "отложенного" появления шейки необходима инициация особого рода структурного отклика полимера на упругом участке деформационной кривой и формирование ансамбля многочисленных структурных неоднородностей (в виде крейзов и полос сдвига). Разработаны новые способы инициирования структурных дефектов в полимерном образце (кручение, модификация поверхностного слоя и пр.) для реализации аномального вида деформационной кривой при растяжении ПЭТФ образцов на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №17-03-00882-а)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ GLUCONACETOBACTER XYLINUS И НАНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРОКСИАПАТИТА

Архарова Н.А.[1], Северин А.В.[2], Хрипунов А.К.[3], Клечковская А.В.[1]

[1] *Институт кристаллографии им А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», г. Москва, Ленинский пр., 59, Россия*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы 1-3, Россия*
[3]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31, Россия*
E-mail:
natalya.arkharova@yandex.ru

Полимеры природного происхождения, а также композиты на их основе, представляют большой интерес для медицины в связи с их способностью к биомимикрии живых тканей организма. В зависимости от структуры и свойств такие материалы могут использоваться в широком спектре медицинских задач: от раневых покрытий и искусственных заменителей кожи до восстановителей и заменителей хрящевой и костной тканей.

Среди природных целлюлоз целлюлоза Gluconacetobacter xylinus (ЦGX) может служить идеальной основой композита, поскольку является полимером, образующим нано-гель-пленку с 3D структурой из сетки кристаллических микрофибрилл и лент и содержащую до 98% воды. Так как гель-пленка ЦGX обладает достаточно прочными механическими характеристиками, композиты на основе ЦGX и гидроксиапатита (ГАП), как основной минеральной составляющей костной ткани организма, перспективны в качестве заменителей костной ткани. Широко распространенным и подробно описанным методом получения композита ЦGX/ГАП является метод биоминерализации: последовательным опусканием нано-гель-пленки ЦGX в жидкость, близкую по составу к плазме крови человека. В таких композитах наночастицы ГАП располагаются преимущественно на поверхностных фибриллах гель пленки ЦGX, проникая внутрь в небольшом количестве. Этого эффекта удается избежать при уменьшении толщины нано-гель-пленки ЦGX и соответственно размеров самого композита. Однако придать образцу необходимую форму из такого материала достаточно сложно.

В данной работе в качестве основы композитного материалы была использована суспензия ЦGX, полученная методом дизентеграции нано-гель пленки ЦGX. Пленки ЦGX/ГАП были получены двумя способами: 1- совместной дезинтеграцией водных суспензий нанокристаллов гидроксиапатита и макрофрагментированной нано-гель-пленки ЦGX; ii- синтезом нанокристаллов гидроксиапатита в суспензии дезинтегрированной ЦGX. Проведен анализ влияния способа получения и концентрации компонентов на структурные характеристики и свойства композитных пленок ЦGX/ГАП.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Атаханов А.А.

Научно-исследовательский Центр химии и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана
Ташкент, Узбекистан, ул. А.Кадыри, 7б
E-mail: a-atakhanov@yandex.ru

Проведены сравнительные исследования структуры, физико-химических свойств и реакционной способности хлопковой целлюлозы (ХЦ), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и наноцеллюлозы (НЦ).

Рентгенографическими исследованиями выявлено увеличение степени кристалличности в ряду ХЦ<МКЦ<НЦ (66%<72%<83%), что объясняется удалением аморфных участков при кислотном гидролизе целлюлозы.

Исследования сорбционных свойств и капиллярно-пористой структуры показали обратную зависимость ХЦ>МКЦ>НЦ (4,3%>2,6%>1,5%), т.е. в случае ХЦ интенсивность сорбции выше по сравнению с образцами МКЦ и НЦ, что согласуется с общепринятыми представлениями количества связанной воды, определяющаяся долей аморфной части структуры.

Термическим анализом ХЦ, МКЦ и НЦ установлено, что снижение термостабильности при переходе к наноразмерным частицам целлюлозы связано с их молекулярной массой и увеличением содержания в них свободных активных функциональных групп.

Сравнительные исследования реакционной активности ХЦ, МКЦ и НЦ методом периодатного окисления показали, что скорость образования промежуточных комплексов на начальных стадиях достаточно велика в случае НЦ и МКЦ и, следовательно, скорость образования диальдегидных звеньев возрастает в ряду ХЦ – МКЦ – НЦ, что можно объяснить повышением их поверхностной площади в том же ряду. Кроме этого функциональные группы, образующиеся при гидролизе целлюлозы, повышают реакционную активность МКЦ и НЦ, что позволяют проводить реакции окисления, этерификации и др. при более мягких условиях.

Проведены исследования по определению времени предельного окисления образцов ХЦ, МКЦ И НЦ, подвергнутых периодатному окислению и выявлено, что образцы МКЦ практически количественно подвержены периодатному окислению за 7-8 часов, а образцы НЦ подвержены окислению за 0.5–1 час.

Сравнительные исследования карбоксиметилирования ХЦ, МКЦ и НЦ показали, что при одинаковых условиях реакции алкилирования свойства получаемых образцов карбоксиметилцеллюлозы имеют прямолинейную зависимость от природы исходного сырья. Степень замещения (0,35<0,48<0,53) и растворимость в воде (23,1<83,6<99,7) увеличиваются при переходе от макро к микро и наноразмерным частицам целлюлозы. Граница полной растворимости для образцов КМЦ, полученной из ХЦ, устанавливается в среднем при СЗ=0,85, для МКЦ при СЗ=0,48 и для НЦ при СЗ=0,15.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГУАНИДИНА КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ахмедов О.Р., Шомуротов Ш.А., Тураев А.С.

Институт Биоорганической химии АН Республики Узбекистан, г. Ташкент
ул. М. Улугбека 83, 100125
E-mail:
Oliy86@bk.ru

В настоящее время возрастает интерес к получению новых антимикробных полимеров, обладающих широким спектром активности, малой токсичностью, пролонгированным действием и хорошей растворимостью. Исходя из этого, нами были получены водорастворимые гуанидин содержащие производные карбоксиметилцеллюлозы. Получение гуанидин содержащих производных карбоксиметилцеллюлозы осуществлялось в несколько этапов: периодатное окисление карбокметилцеллюлозы, реакция конденсации гуанидина с диальдегид производными полимера и восстановление образовавшейся азометиновой связи с помощью $NaBH_4$.

Проведенные микробиологические и фармакологические исследования показали, что данные соединения обладают антибактериальным и противомикробным действием, малотоксичные (IV-класс), растворы не проявляют раздражающего действия на кожу, коэффициент кумуляции равен 0,9.

Для изучения структуры и состава, полученных гуанидин содержащих производных карбоксиметилцеллюлозы, нами использовались различные физико-химические методы исследований.

В данной работе представлены некоторые результаты физико-химических методов анализа гуанидина карбоксиметилцеллюлозы. Для исследования структуры и состава гуанидина карбоксиметилцеллюлозы, были использованы методы УФ, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа, термогравиметрии и ацидиметрии.

Количественное содержание гуанидина в карбоксиметилцеллюлозе вычисляли по содержанию азота (метод Кьельдаля), ацидиметрически и методом УФ-спектроскопии (при λ=530 нм). Проведенные исследования показали, что максимальное содержание гуанидина в карбоксиметилцеллюлозе составляет 15,0 %, степень замещения 60 моль%.

В ИК-спектре гуанидина карбоксиметилцеллюлозы присутствовали полосы поглощения в областях 3180–3423 $см^{-1}$ (-OH); 2923 $см^{-1}$ ($-CH_2-$); 1695 $см^{-1}$($-COO^-$); 1615 $см^{-1}$ (-NH-); 1660 $см^{-1}$ (-C=N- связь в гуанидиновом фрагменте).

Методом термоаналитического исследования было выявлено, что деструкция гуанидина карбоксиметилцеллюлозы происходит при температуре выше 196 ^{0}C.

Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили, что гуанидин содержащие производные карбоксиметилцеллюлозы являются аморфными соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований АН Республики Узбекистан (проект № Т.1-16, 2016 г.).

НАНОКОМПОЗИТЫ СВМПЭ-SiO_2

Г.А.Ахундова[1],М.М. Кулиев[2],А.М.Магеррамов[2], Р.С. Исмайилова[2]

[1]*Азербайджанская Государственная Морская Академия*
Az 1000, ул.З.Алиева 28
[2]*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*
Az1143, Баку, ул.Б.Вахабзаде, 9
gulshen84@rambler.ru, rafiqa55@rambler.ru

Из гомогенной смеси порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и нанодисперсного диоксида кремния (α-SiO_2) методом горячего прессования получены и исследованы композиты СВМПЭ+α- SiO_2. Изучены частотные зависимости (25-10^6Гц) вещественной (M′) и мнимой (M″) частей комплексного электрического модуля M. Из полученных результатов следует, что M′ и M″ характеризуются малым значением в области начальных частот измерения. С ростом частоты поведение дисперсионной характеристики M′(*f*) отвечает возрастающей функции, что связывают с подвижностью носителей заряда в пределах коротких дистанции. С увеличением частоты значение M′ нанокомпозитов увеличивается и на высоких частотах в зависимости M′(*f*) наблюдается размытый максимум, более заметный для образцов СВМПЭ+3%SiO_2 и СВМПЭ+5%SiO_2. Реальная часть электрического модуля (M′) уменьшается с ростом объемного содержания SiO_2 в исходной смеси как результат увеличения вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости. Для всех исследуемых образцов нанокомпозитов наблюдается переход от низких значений до высоких, что подразумевает релаксационный процесс. В случае чистого СВМПЭ до частоты $2\cdot10^4$Гц значение M′ остается постоянным, а после незначительно уменьшается. На дисперсионной зависимости M″(*f*) СВМПЭ при низких частотах наблюдается сравнительно резкий рост M″ до частоты $2\cdot10^3$Гц, а затем такой же резкий спад до конца частотной шкалы. Поведение функции M′(*f*) и M″(*f*) для нанокомпозитов идентичны.

Изучены также функции M′(*f*) и M″(*f*) для нанокомпозитной структуры СВМПЭ+1%SiO_2 до и после γ-облучения. После γ-облучения дозой до 200кГр наблюдается уменьшение значений M′ и M″. Поведения M′(*f*) после облучения практически не меняется, но происходит незначительное уменьшение значений M′ при частоте 25Гц. Что касается поведение M″(*f*) следует отметить, что с ростом дозы облучения до 200кГр значение M″ увеличивается более, чем в два раза, а высокочастотный максимум M″ сдвигается в сторону более высоких частот (от $1\cdot10^5$Гц до $5\cdot10^5$Гц). Это поведение подразумевает самого медленного процесса-межфазную поляризацию, связанную с формированием поверхностных зарядов на межфазных границах электронами проводимости, т.е. явление Максвелла-Вагнера, что согласуется с теорией и нашими предыдущими экспериментальными результатами в подобных структурах.

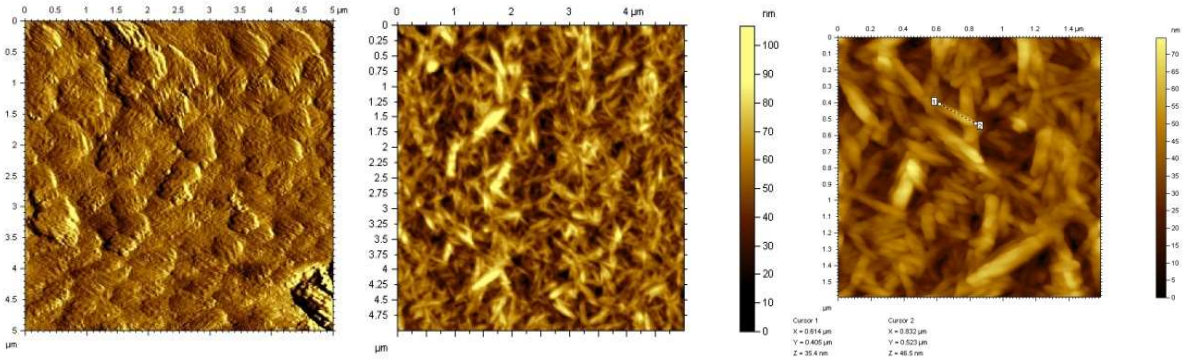
Анализ зависимостей M′(γ) и M″(γ) показал, релаксационный характер в нанокомпозитах СВМПЭ+α-SiO_2, обусловленный эффектом Максвелла-Вагнера.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Ашуров Н.Ш., Югай С.М., Атаханов А.А.

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУз, 100128, г.Ташкент, ул. А.Кадыри 7б, e-mail: carbon@uzsci.net

Наноцеллюлоза является новым классом производных целлюлозы, которая характеризуется высокой кристалличностью, высокой развитой поверхностью, высокой степенью дисперсности и благодаря этих свойств она находит широкое применение при получение нанокомпозиционных материалов [1]. При этом немаловажную роль играет структура наноцеллюлозы, которая изменяется в зависимости от условий ее получения. В данной работе проведены структурные исследования наноцеллюлозы методом атомно-силовой микроскопии (Agilent 5500), полученные в различных условиях и определены ее размер и форма. Как видно из экспериментальных данных, переход целлюлозы в наноцеллюлозу при кислотном гидролизе можно описать известной моделью, предложенной Долметчем [2], которая объясняется явлением, наблюдаемым при деструкции целлюлозы, а также сочетанием ее высокой кристалличности с некоторыми дислокациями. Согласно этой модели, макромолекулы (также как и в модели Ниссана) являются сложенными, которые называются мицеллярными макромолекулами (рис.1а).



а б с

Рис.1. Топография поверхности образцов наноцеллюлозы, полученных при различных условиях

Ужесточение условий гидролиза с дальнейшим ультразвуковым диспергированием приводит к образованию иголчатых нанокристаллитов целлюлозы (рис.1б), имеющие размеры 50-500 нм по длине и 10-40 нм по ширине (рис.1с).

Таким образом, варьированием условий кислотного гидролиза целлюлозы можно получить наноцеллюлозы сферической и игольчатый формы.

Список литературы

1. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose nanocrystals chemistry, self-assembly, and applications// Chem. Rev. - USA, 2010. - №110, pp. 3479-3500.

2. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Ленинград: Изд-во Наука, 1988. – 300 с.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ КАПРОНА, ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИЛЛОВЕРА ТРИТИЯ

Разживина И.А., Бадун Г.А., Жирнов А.Е., Чернышева М.Г.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический Факультет, Москва
E-mail: irina.razjivina@yandex.ru

Спилловер водорода играет значимую роль в каталитических системах в ходе реакций гидрогенолиза. В настоящей работе исследовали перемещение активированного водорода от катализатора на основе переходного металла к полимерным пленкам пкапрона (ПА), полиэтилена (ПЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) по их поверхности или через газовую фазу. По результату реакции активированного водорода с добавлением трития с пленками делали выводы о закономерностях спилловера в системе. В работе использовали катализаторы: 5 % Pd/C (активированный уголь), 10 % Pd/C (активированный уголь), 10 % $PtRu_5$/MCM-41, 7 % Pt/МСГ (малослойный графит).
Для проведения реакции 5 мг катализатора помещали на дно стеклянного реакционного сосуда, а пленки длиной 12 см подвешивали вдоль оси реактора на расстоянии от края до катализатора 1 см. В сосуд напускали смесь водорода и трития до давления 5,9±0,2 Па. Реакцию проводили нагреванием системы до 335 К в течение 25 минут. Реакцию при непосредственном контакте катализатора с пленкой проводили в аналогичных условиях. После реакции пленки очищали от лабильного трития выдерживанием в дистиллированной воде от двух до трех недель. Радиоактивность пленок контролировали при помощи цифровой авторадиографии и жидкостного сцинтилляционного счета.
Предварительная обработка катализаторов в водороде при нагревании влияла лишь на изменение радиоактивности пленок ПА: после обработки 5 % Pd/C содержание трития в полимере увеличилось на порядок, при обработке 10 % Pd/C и 7 % Pt/МСГ в мягких условиях радиоактивность падала вдвое. Пленки ПЭ и ПЭТФ оказались равномерно меченными, распределение трития на ПА было неравномерным, и радиоактивность при удалении от источника активированного трития снижалась в 2-4 раза. При активации трития на палладиевых катализаторах в оптимальных условиях предварительной обработки значения $A_{уд.}$ для ПА лежали в диапазоне значений от 0,62 до 2,1 мкКи/см^2, для ПЭ – от 0,01 до 0,1 мкКи/см^2, для ПЭТФ – от 0,004 до 0,04 мкКи/см^2. При активации на 7 % Pt/МСГ радиоактивность ПА составила от 0,27 до 1,3 мкКи/см^2, для ПЭ достигала 0,001 мкКи/см^2, для ПЭТФ была на порядок ниже. То есть очищенные пленки ПА всегда имели радиоактивность в 10-1000 раз выше, чем ПЭ и ПЭТФ. 10 % $PtRu_5$/MCM-41 оказался наименее активным и позволил получить материалы с радиоактивностью от 0,001 до 0,002 мкКи/см^2. На пленках ПЭТФ показано, что спилловер по поверхности от 5 % Pd/C и 10 % $PtRu_5$/MCM-41 на расстояние до 3 мм протекает в несколько раз эффективнее, чем через газовую фазу.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00589).

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ДРЕВОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Беззаметнов О.Н.[1], Штель И.О.[1], Амирова Л.М.[1,2]

[1] Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева, Казань, ул. К. Маркса, 10
[2] Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, ул. Кремлевская, 18
E-mail:bezzik_@mail.ru

В настоящее время термопластичные связующие широко применяются в различных отраслях промышленности. В первую очередь это связано с рядом преимуществ данных материалов (высокая ударопрочность, стойкость к трещинообразованию, низкое водопоглощение и др.) по сравнению с термореактивными связующими. Полипропилены и сополимеры пропилена с этиленом вызывают особый интерес благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам и невысокой стоимости. Важное значение имеют теплофизические свойства полимеров пропилена и композиций на их основе, а также теплофизические процессы при их переработке. Следовательно, их изучение является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение теплофизических свойств древопластиков на основе полипропиленов и факторов, влияющих на данные параметры. Основные задачи исследования: определение температур плавления, кристаллизации, теплоемкости, коэффициента линейного расширения и различных эксплуатационных свойств в широком интервале температур и состава композиций.

В качестве объектов исследования был выбран ряд промышленных гомополимеров пропилена, статистических сополимеров и блок-сополимеров пропилена и этилена. В качестве наполнителя использовали древесную муку различной природы и дисперсности. В качестве модификаторов и антипиренов выбраны фосфорорганические соединения различной природы.

Гомогенизацию и грануляцию компонентов проводили на двухшнековом экструдере Scientific LabTech LTE 20-44. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии в режиме термомодуляции на приборе Netzsch DSC 2014F1 Phoenix определены температуры стеклования, плавления, текучести и деструкции полученных композиций. Измерение коэффициента линейного термического расширения проводили на термомеханическом анализаторе Netzsch TMA 402 F3 Hyperion.

На основе полученных данных выявлено влияние типа связующего и размер частиц наполнителя на теплофизические свойства композиций. Проведена оценка роли наполнителя и модификаторов на улучшение термостабильности и усадки полученных материалов в широком интервале температур. Предложены технологические приемы и составы, обеспечивающие наилучшие эксплуатационные свойства. Разработанные композиции предложены для получения различных изделий в строительстве и других отраслях промышленности.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Труфакина Л.М.[1], Березина Е.М.[2]

1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Институт химии нефти СО РАН, 634021 г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

2. Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,36. E-mail emberz@yandex.ru

Полимерные гелеобразные составы в последнее время все чаще используются в трубопроводном транспорте в качестве разделителей различных сортов нефти, для очистки полостей труб от парафиносодержащих отложений, мусора, продуктов коррозии, вытеснения скопившегося конденсата и других операций. Одним из доминирующих факторов, определяющих реологические свойства гелевых поршней, является температура. Изучение влияния температуры актуально также в связи с тем, что на большей части территории России значительную часть года сохраняются отрицательные температуры, в некоторых случаях требуется подогрев нефти в связи с добычей тяжелых и высоковязких нефтей. Зависимость свойств полимерных композитов от температуры существенно влияет на их технологические характеристики, поскольку чувствительность вязкости к изменению температуры определяет не только выбор режима переработки, но и зачастую качество поршней и требования к контрольно - измерительной аппаратуре.

Изучено влияние температуры на реологические и поверхностные свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида с тетраборатом в качестве сшивающего агента. Известно, что снижение температуры обычно приводит к монотонному повышению вязкости. Однако эта общая закономерность может нарушаться в случае фазовых переходов в системе, происходящих с изменением температуры. Полимерные композиты получены смешиванием водных растворов полимеров критической концентрации с водным раствором тетрабората натрия. Свойства композитов изучались в температурном интервале от -20 ºС до +60 ºС. Показано, что структурообразование во всех случаях характеризуется изменением эффективной вязкости, модуля упругости и работы адгезии. Наибольшая эффективная вязкость, модуль упругости и наименьшая работа адгезии наблюдалась при температурах 0 °С – (-20 °С). С уменьшением температуры растет время, необходимое для формирования геля. Проведена сравнительная оценка свойств и возможность применения исследуемых полимерных композитов. Установлено, что эти смеси обладают совместимостью во всем изученном интервале температур. Взаимодействие компонентов данной полимерной композиции может изменять химический состав и структуру полимеров. В отличие от исходных полимеров, их полимерные композиты нерастворимы в воде. Полученные результаты свидетельствуют о том, что специфичность структуры систем концентрированных растворов полимеров различающихся по своей природе (молекулярной массе, строению мономерного звена и т.д.) в полярном растворителе отражается на особенностях изменения термодинамических функций системы. Параллельно идут два процесса - структурообразования и деструкция.

ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФОРМАЦИИ НИЗКО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Бессонова Н.П.[1], Крашенинников С.В.[1], Щербина М.А.[2]

[1] АО НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, ул. Воронцово поле, 10
[2]ИСПМ РАН, Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail:
besson@cc.nifhi.ac.ru

Достижения в области синтеза олефиновых полимеров (ОП) позволяют получать композиционно однородные системы с хорошо регулируемым числом молекулярных дефектов и молекулярной массой , что дало возможность расширить спектр ОП в низко кристаллическую область. Метод деформационной калориметрии [1], основанный на одновременной прецизионной регистрации механических и тепловых эффектов, позволяет не только оценить изменение термодинамических параметров при деформации, но и выявить вклад отдельных компонентов в деформационные свойства гетерогенной системы, оценить свободную энергию деформации, ее внутри – и межмолекулярные составляющие, определить температурный коэффициент невозмущенных размеров молекул. На основании результатов, полученных методом деформационной калориметрии, проведено исследование механизма одноосной деформации низко кристаллических сополимеров этилена с октеном (СЭО), характеризующихся каучукоподобным поведением и высокими деформационно-прочностными свойствами. Определены изменения энтропии и внутренней энергии при деформации, оценены внутри- и межмолекулярные вклады в формирование отклика на растягивающее напряжение. Установлено, что в исследуемых полиолефинах на начальном этапе деформации происходит разрушение исходной сетки кристаллитов, а область больших деформаций контролируется изменениями, происходящими в аморфных областях (внутрицепными конформационными переходами). Показано, что термомеханическое поведение СЭО аналогично поведению типичных термоэластопластов и растяжение сопровождается дополнительным обратимым структурированием невысокого порядка. Обнаружено, что энергетическая составляющая - доля внутримолекулярных энергетических изменений резко возрастает с понижением плотности, свидетельствуя о повышении конформационного барьера с увеличением октеновых разветвлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00722)

Ссылки

[1] Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия. 1982

ИЗМЕНЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЛЕНОК ПЭТФ ПРИ ВЫСОКИХ СКОРОСТЯХ РАСТЖЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОКАТКИ

Бобров А.В.[1], Баженов С.Л.[2], Ефимов А.В.[3], Гроховская Т.Е.[3]

[1] *МПГУ, Москва, ул. Малая Пироговская, 1/1*
[2] *Институт химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН, Москва, ул. Косыгина 4*
[3] *МГУ им. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д. 1*
E-mail: bobrov-andrei@yandex.ru

Исследовано влияние малых степеней прокатки на распространение шейки и механические свойства пленок аморфного ПЭТФ в области высоких скоростей растяжения.

Известно, что термопластичные полимеры при высоких скоростях растяжения демонстрируют особое механическое поведение, связанное с эффектами разогрева. В непрокатанном ПЭТФ при низких и высоких скоростях растяжения напряжение распространения шейки (σ_d) возрастает при увеличении скорости (V). При промежуточных скоростях 20–100 мм/мин σ_d снижается вследствие увеличения температуры переходной зоны с ростом скорости V (переход к адиабатическим условиям растяжения). Другим следствием разогрева при высоких скоростях растяжения является интенсивное порообразование в шейке ПЭТФ. Плотность ПЭТФ, вытянутого в шейку при скоростях 500 и 1000 мм/мин падает до значений меньших 1 г/ см^3 (плотность недеформированного ПЭТФ 1.34 г /см^3)

Было установлено, что предварительная прокатка полимера оказывает существенное влияние на характер зависимость напряжения вытяжки от скорости растяжения. Для образцов со степенью прокатки Λ = 1.25 минимум напряжения на зависимости σ_d от V менее глубокий, чем для неориентированных образцов. При Λ = 1.5 минимум практически исчезает и напряжение вытяжки σ_d монотонно возрастает с увеличением скорости

В работе было также показано, что растяжение прокатанных образцов ПЭТФ с образованием шейки даже при высоких скоростях растяжения (вплоть до 1000 мм/мин) не сопровождается существенным развитием пористости. Уже небольшая предварительная прокатка ПЭТФ (до Λ = 1.25) приводит практически к полному подавлению образования пор при растяжении полимера с высокими скоростями.

В работе установлено, что эти эффекты обусловлены уменьшением степени разогрева при распространении шейки в прокатанных образцах ПЭТФ по сравнению с исходным полимером. Показано, что снижение разогрева связано в первую очередь со значительным уменьшением степени вытяжки в шейке ПЭТФ в результате предварительной прокатки полимера.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК БИНАРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ СОМОНОМЕРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Богданова Ю.Г.[1], Баскаков А.А.[2], Должикова В.Д.[1], Костина Ю.В.[2], Харлов А.Е.[1], Райтман О.А.[3], Шапагин А.В.[3], Щербина А.А.[3,4], Плуталова А.В.[1]

[1]*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет*
Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.3
[2]*ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 29*
[3]*ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 29*
[4]*РЭУ им. Г.В. Плеханова, Москва, 117997, Стремянный пер., 36*
E-mail: yulibogd@yandex.ru

Впервые изучено влияние порядка чередования (градиентный, блочный, статистический) и относительного содержания сомономеров на поверхностные свойства пленок бинарных сополимеров стирола (СТ) с акриловой кислотой (АК) или н-бутилакрилатом (НБА). Все сополимеры были синтезированы методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи, обеспечивающей требуемый порядок чередования звеньев в макромолекулах, однородность макромолекул по составу и молекулярной массе.

Выявлено определяющее влияние микроструктуры полимерной цепи на чувствительность энергетических характеристик поверхностей пленок сополимеров к природе растворителя, из которого они сформированы. Предложен новый методологический подход к изучению влияния микроструктуры цепи и природы растворителя на адгезионные свойства пленок бинарных сополимеров. Подход основан на комплексном анализе величин работы адгезии в модельных системах «полимер-жидкость», результатов механических испытаний и ИК-НПВО-спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами. В рамках этого подхода предсказаны, экспериментально подтверждены и теоретически обоснованы различия адгезионных свойств пленок СТ/НБА, сформированных из различных растворителей. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность регулирования энергетических характеристик поверхностей и адгезионных свойств пленок бинарных сополимеров СТ/НБА путем изменения микроструктуры сополимера и термодинамического качества растворителя по отношению к одному из сомономеров.

Показано, что микроструктура и состав полимерной цепи определяет вид изотерм сжатия монослоев не растворимых в воде сополимеров СТ/АК и СТ/НБА на границе «вода-воздух». Полученные результаты позволяют предполагать две модели структурных перестроек макромолекул сополимеров в монослоях: образование глобулярных структур псевдофазы полистирола и образованием складчатых структур при высоком содержании полярного сомономера.

ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛАСТИЧНЫХ МИКРОКАПСУЛ

Борисов К.М.[1,2], Бокова Е.С.[2], Калинина А.А. [1,3], Казакова В.В.[1], Оболонкова Е.С.[1], Музафаров А.М. [1,3]

[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Профсоюзная 70
[2] Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Садовническая, д. 33, стр.1
[3] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Вавилова, 28
E-mail: bora.91@mail.ru

Микрокапсулы обладают высоким потенциалом использования в ряде технологических процессов, связанных с инкапсулированием и получением рецептур интеллектуальных («умных») покрытий. Применение микрокапсул связано с доступными и недорогостоящими методами их получения, позволяющими управлять такими характеристиками, как толщина стенки оболочки, её жесткость, пористость, а также химический состав, что имеют важное значение для контролируемого высвобождения инкапсулированных веществ.

В литературе большое внимание уделено коллоидосомам (микрокапсулам), оболочка которых представляет собой кремнеземную структуру [1,2]. Одним из вариантом формирования эластичных кремнеземных микрокапсул является подход, заключающийся в сорбировании диметилдиэтоксисилана и тетраэтоксисилана на межфазной поверхности эмульсии с их последующей гидролитической поликонденсацией [3-5].

Целью данной работы является развитие идей по получению эластичных микрокапсул путем формирования оболочки смешанной структуры из алкоксисиланов с различными функциональностью и органическими заместителями и исследование физико-механических и структурных характеристик полученных коллоидосомов.

В докладе будут представлены результаты по исследованию подхода к формированию коллоидосомов с оболочкой на основе продуктов гидролиза тетраэтоксисилана, диметилдиэтоксисилана, метилфенилтриэтоксисилана, метилтриэтоксисилана, результаты физико-химических методов анализа полученных коллоидосомов и их физико-механических свойств.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента (проект № МК- 898.2017.3), РФФИ (проект № 15-03-07718_а).

Ссылки

[1] Shik C. T., Chih H. Y., Xin G., Kin T. // J. Phys. Chem. B 2006, 110, 16914-16922.
[2] Ma D., Kell A., Tan S., Jakubek Z., Simard B. // J. Phys. Chem. C 2009, 113, 15974–15981.
[3] O'Sullivan M., Zhang Z., Vincent B. // Langmuir 2009, 25(14), 7962–7966.
[4] Zoldesi, C. I.; van Walree, C. A.; Imhof, A. Deformable Hollow Hybrid Silica/Siloxane Colloids by Emulsion Templating //Langmuir 2006, 22, 4343–4352.
[5] Elbers N.A., Jose J, Imhof A, van Blaaderen A. Bulk scale synthesis of monodisperse PDMS droplets above 3 μm and their encapsulation by elastic shells // Chem. Mater. 2015, 27 (5), 1709–1719.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗНОГО ТИПА НА ПИРОЛИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

Бревнов П.Н.[1], Крашенинников В.Г.[1], Ломакин С.М.[2], Коверзанова Е.В.[1], Усачев С.В.[1], Новокшонова Л.А.[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждениее науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, e-mail: pbrevnov@rambler.ru*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждениее науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4*

Методом хромато-масс-спектрометрии исследовано влияние наноразмерных наполнителей разного типа (углеродные нанотрубки, нанопластины графита, восстановленный оксид графита, монтмориллонит) на состав продуктов пиролиза полиэтилена. Результаты показали, что введение углеродных наполнителей приводит к заметному повышению в составе продуктов пиролиза фракции тяжелых углеводородов, при этом качественный состав (содержание алканов, терминальных и нетерминальных алкенов, диенов) изменяется незначительно. Наибольшее влияние на процесс пиролиза оказывают нанопластины графита, несмотря на самую низкую среди примененных углеродных наполнителей удельную поверхность.

Вероятно, основной причиной наблюдаемого эффекта является снижение сегментальной подвижности макромолекул (макрорадикалов) в результате их физической адсорбции на поверхности углеродных наполнителей, что приводит к снижению вклада внутримолекулярной передачи цепи в радикально-цепном механизме пиролиза полиэтилена. Снижение вклада внутримолекулярной передачи цепи в процесс термодеструкции приводит к усреднению количественного состава углеводородных продуктов деструкции (широкое распределение), в отличие от термодеструкции исходного ПЭ, с преобладающим низкомолекулярным распределением.

Ранее рядом исследователей был продемонстрирован специфический характер адсорбции алканов и полиэтилена на графите. Специфическая адсорбция полиэтилена также была продемонстрирована нами путем ДСК исследования процесса кристаллизации нанокомпозитов на основе полиэтилена и нанопластин графита, кроме того, было показано значительное различие в действии наполнителей разного типа. Таким образом, наибольшее влияние на пиролиз полиэтилена нанопластин графита обусловлено наименьшей дефектностью их поверхности.

В отличие от углеродных нанонаполнителей слоистый алюмосиликат монтмориллонит повышает содержание легкой фракции углеводородов в продуктах пиролиза полиэтилена, оказывая каталитическое действие на процесс термодеструкции. При этом, в присутствии монтмориллонита существенно меняется качественный состав: в продуктах пиролиза значительно увеличивается количество нетерминальных алкенов и диенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ РАН.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ле Д.М., Брюзгин Е.В., Климов В.В., Навроцкий А.В.

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д.28
E-mail: bryuzgin_e@mail.ru

Гидрофобизация целлюлозных материалов и композитов создает перспективы для получения новых упаковочных, самоочищающихся, фильтрующих материалов, которые могут найти применение, например, в строительстве, для создания непромокаемой одежды и обуви, а также для сбора разливов нефтепродуктов с поверхности водоемов. При этом устойчивость гидрофобных свойств покрытий является определяющим фактором для их продолжительной эксплуатации.

В качестве субстратов использовали хлопчатобумажную ткань (ХБТ) на поверхности которой закрепляли сополимеры глицидилметакрилата и ряда алкилметакрилатов: гексилметакрилата (ГеМА), лаурилметакрилата (ЛМА) и стеарилметакрилата (СМА). В результате модификации поверхность ХБТ обладает супергидрофобными свойствами с углами смачивания до 165°, устойчивыми при длительных контактах с водой (рисунок). Кроме того, модифицированная ХБТ сохраняет паропроницаемость наряду с уменьшением водопоглощения до 11% по сравнению с исходным - 92% (по стандарту AATCC 22-2005). Полученные полимерные покрытия на поверхности ХБТ демонстрируют высокую стабильность контактных углов, когда в качестве смачивающих жидкостей использовались 0,5Н раствор хлорида натрия, кислые и щелочные растворы (pH 1-14). Данные исследования поведения капель тестовых жидкостей на поверхности модифицированных образцов проводили в закрытой ячейке, насыщенной водяными парами. Полимерные покрытия устойчивы к действию ряда органических растворителей, в том числе перхлорэтилену, используемому в химчистке (оценка проводилась по ГОСТ 9733.13-83). Наибольшей стабильностью гидрофобных свойств обладают покрытия на основе сополимеров поли(ГМА-со-ЛМА).

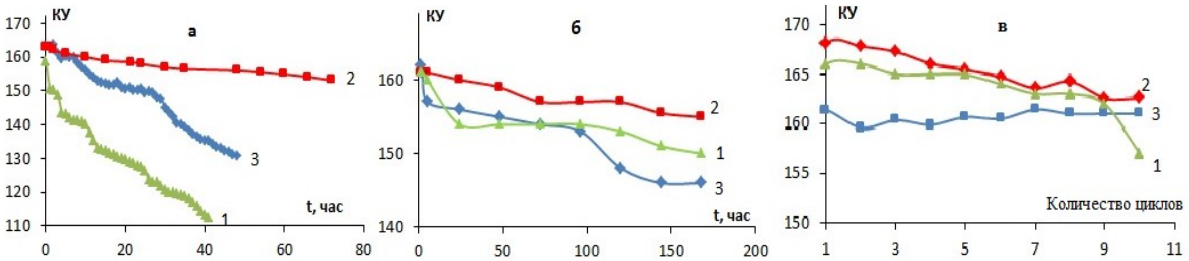


Рисунок. Зависимости контактного угла на поверхности ХБТ: а) от времени контакта с каплей воды в статистических условиях; б) от времени полного погружения образцов в воду; в) от количества циклов химчистки. ХБТ модифицирована в 3% растворах сополимеров: 1) поли(ГМА-со-ГеМА); 2-поли(ГМА-со-ЛМА); 3-поли(ГМА-со-СМА).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-00717, 16-29-05364.

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КАРБОДИИМИДОВ

Валуев И.Л., Ванчугова Л.В., Гундарева В.В., Валуев Л.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, 119991, ГСП-1Москва, Ленинский проспект, дом 29

ivaluev@ips.ac.ru

Одним из подходов к повышению сродства синтетических полимеров к биологическим средам является придание полимерам некоторой биологической активности. Это может осуществляться, например, химической модификацией искусственных полимеров биологически активными соединениями (БАС). Наиболее удобным методом модификации является использование хорошо известных водорастворимиых карбодиимидов, которые могут выступать в качестве конденсирующих агентов и способствовать реакции аминогрупп БАС с карбоксильными группами, расположенными на полимерной поверхности. Однако, многие БАС (особенно белковой природы) содержат в своем составе одновременно и амино- и карбоксильные группы, что может приводить к протеканию внутримолекулярных реакций в процессе модификации. В связи с этим основной целью работы являлось изучение процессов, происходящих при модификации полимерных поверхностей БАС с использованием водорастворимого карбодиимида, а также разработка оптимальных условий процесса с точки зрения сохранения максимальной биологической активности. В качестве синтетического полимера в работе использовали графт-сополимеры акриловой кислоты и полиэтилена, в качестве БАС – овомукоид из белка утиных яиц, в качестве конденсирующего агента – 1-этил-3-(3-диметиламинопроил)карбодиимид. Было установлено, что в процессе модификации происходят 3 типа реакций: взаимодействие карбоксильных групп полимера с аминогруппами БАС (непосредственно модификация), а также реакции внутримолекулярного и межмолекулярного сшивания молекул БАС. Показано, что решающую роль в падении биологической активность вносят реакции внутримолекулярного сшивания. При этом активность падает на 50-60%. Межмолекулярное взаимодействие напротив, практически не приводит к изменению активности. Это связано с тем, что именно внутримолекулярное сшивание существенно изменяет нативную конформацию белковых молекул, что приводит к разрушению их активных центров. В связи с этим было предложено производить модификацию полимерной поверхности по следующей схеме. На первом этапе происходит активация карбоксильных групп полимерной поверхности молекулами карбодиимида. Затем, после удаления из системы растворимого карбодиимида, происходит модификация полимера за счет взаимодействия аминогрупп БАС с активированными карбоксильными группами. Данный подход позволяет исключить внутримолекулярное сшивание молекул БАС и, как следствие, получать модифицированные полимерные поверхности с сохранением более 95% биологической активности.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛА, ПОДВЕРГНУТОГО ФЕРМЕНТАТИВНОМУ ГИДРОЛИЗУ ГЛЮКОАМИЛАЗОЙ

Л.А. Вассерман[1], А.А. Папахин[2], А.В. Кривандин[1], А.И. Сергеев[3], В.Г. Васильев[4], В.Ф. Тарасов[3]

[1] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, ул. Косыгина, 4
e-mail: lwasserma@mail.ru
[2] Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов, МО, п. Красково, ул. Некрасова, 11
[3] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4
[4] Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

Для повышения растворимости крахмалов в воде, оптимизации их механических, реологических и других функциональных свойств, а также производства продуктов питания в промышленности нашел широкое применение ферментативный гидролиз. В связи с этим, целью данного исследования было определение физико-химических и структурных изменений кукурузного крахмала в результате ферментативного гидролиза глюкоамилазой.

Кукурузный крахмал, подвергнутый ферментативному гидролизу глюкоамилазой, был исследован методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского рассеяния, дифференциальной сканирующей микрокалориметрии, ЯМР-спектроскопии и с помощью реологических методов анализа.

Методом сканирующей электронной микроскопией обнаружено, что в результате ферментативного гидролиза на поверхности гранул крахмала образуются поры, размер и количество которых растут с ростом степени гидролиза. Вследствие этого, гетерогенный глюкоамилолиз происходит не только на поверхности гранул крахмала, но фермент проникает также и вглубь гранул через образующиеся поры. Глюкоамилолиз вызывает значительные изменения физико-химических свойств крахмала, таких как температура плавления, его реологические характеристики и образование V_k комплексов. Значения температуры плавления кристаллических ламелей исследованных крахмалов увеличивается с увеличением степени гидролиза, тогда как значения энтальпии плавления уменьшается. Показано, что в результате гидролиза кукурузного крахмала глюкоамилазой образуются более хрупкие структуры, которые характеризуются более низкими значениями характеристической вязкости. Молекулярная подвижность молекул воды в гелях, образованных гидролизованными крахмалами, уменьшается с увеличением степени гидролиза. Вероятно, процесс гидролиза вызывает образование более дефектных структур в крахмале.

КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Виноградов М.И.[1], Макаров И.С.[1], Голова Л.К.[1], Скворцов И.Ю.[1], Беркович А.К.[2], Миронова М.В.[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Ленинский проспект, дом 29
[2] МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы
makarov@ips.ac.ru

На основе твердофазного способа растворения целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО) разработана методология получения композитных волокон целлюлозы с кремнийорганическими добавками с высокой степенью диспергирования кремнийорганических наночастиц в целлюлозной матрице. В качестве добавок были использованы: тетраэтоксисилан (ТЭОС), бис(триметил-силил)ацетилен (БТМСА) и триэтоксивинилсилан (ТЭВС).

Получены 18%-ые смесевые растворы целлюлозы в ММО с кремнийорганическими добавками и исследовано их фазовое состояние и реологические свойства. Установлено, что все исследуемые растворы во всем изученном интервале концентраций (5-20%) представляют собой эмульсии. Реологическое поведение исследованных смесевых растворов определяется природой, вводимой в целлюлозный раствор добавки. Так, если введение ТЭОС приводит к снижению вязкости, то присутствие в растворах до 10% БТМСА и ТЭВС практически не влияет на величину вязкости. Для оценки вязкоупругих свойств систем на основе целлюлозы были получены зависимости модулей упругости G' и потерь G" от частоты деформирования.

На лабораторном стенде сухо-мокрого формования из исследуемых смесевых растворов были сформованы волокна. Исследование механических характеристик композитных волокон позволило выявить оптимальную концентрацию вводимых добавок, равную 5%, дальнейшее увеличение добавки в системе приводит к падению прочностных характеристик.

Изучение структуры методами РСА и ИК-спектроскопии показало, что введение добавки в целлюлозную матрицу приводит к снижению доли кристаллической фазы и увеличение аморфной. СЭМ и ПЭМ методы позволили оценить морфологию полученных волокон (поверхность ровная, без дефектов) и показать, что распределение добавки в целлюлозной матрице равномерное.

Проведен термолиз композитных волокон и методом ИК-спектроскопии обнаружено формирование карбидных связей. С увеличением концентрации добавки их доля увеличивается и одновременно возрастает углеродный массовый остаток. Впервые определено распределение дискретных частиц кремния на поверхности и поперечном срезе углерод-карбидокремниевых волокон.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-60218 мол_а_дк).

ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДОВ НА СТРУКТУРНЫЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Возняковский А.Р. [1] , Есина А.В. [1], Борейко Н.П.[1],Смирнов А.В. [2] , Федоров Б.А. [2] ,

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В.Лебедева», Гапсальская ул., д.1.
2 Санкт-петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики Санкт-Петербург Кронверкский пр., д.49
E-mail: voznap@mail.ru

Результаты работы многих исследовательских групп демонстрируют, что введение в объем полимера модифицирующих количеств наноуглеродов приводит к значительному эффекту усиления. Между тем механизм достижения эффекта усиления до настоящего времени дискуссионен. В данной работе изложены результаты исследования влияния аллотропных форм углерода различного происхождения на структуру и свойства матрицы полиуретанов. Полиуретаны (ПУ) характеризуются одним из наилучших комплексом упруго-прочностных параметров среди известных в настоящее время полимеров. Имея несомненную практическую ценность, ПУ, между тем, являются удобной моделью для исследования влияния высокодисперсных веществ на свойства полимерной матрицы. В качестве наполнителей использовали: (1) углеродные одностенные нанотрубки (*SWCNT*) (ЗАО «OCSiAl» г. Новосибирск); (2) фуллерены C_{60} (NeoTechProduct, Санкт-Петербург), а также (3) пористый углеродный материал, полученный нами карбонизацией крахмала в процессе «твердопламенного горения» - (SC). Наполнители вводили в форполимер и затем отверждали по стандартной методике. Полученные композиты были изучены методами рентгеновского рассеяния в больших и малых углах, ДСК. Был получен также набор их упруго прочностных параметров. По результатам исследования были сделаны следующие выводы: (1) при введении наноуглеродов в объем полимерной матрицы их частицы распределяются преимущественно в областях свободного флуктуационного объема и областях локального напряжения; (2) сопоставительное изучение теплофизических параметров ненаполненного и наполненного полимера (температура стеклования, теплоемкость) позволило установить отсутствие координации макроцепей полимерной матрицы на поверхности частиц наноуглеродов; (3) дальнейшие успехи в достижении эффекта усиления связаны с более ясным пониманием механизма усиления полимерной матрицы добавками нанодисперсных веществ.

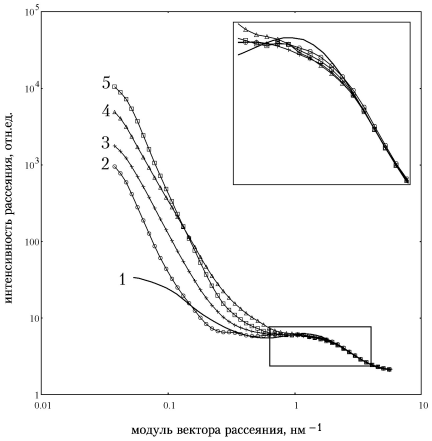


Рис. 1. Интенсивность малоуглового рассеяния для исходного образца полиуретана (1 – сплошная линия) и образцов полиуретана с добавлением, соответственно: 2 – фуллеренов С60 (0,5% по массе, кружки); 3 – фуллереновой сажи (0,1% по массе, крестики); 4 – нанотрубок (0,1% по массе, треугольники); 5 – PSC (0,5% по массе, квадраты).

К ВОПРОСУ О ФЛУКТУАЦИИ РАДИУСОВ ИНЕРЦИИ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В МАТРИЦЕ ПОЛИСТИРОЛА

Вишневский А.С., Писарев С.А., Матвеев В.В., Герасимов В.К.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.
vladger@mail.ru

Современная аналитическая электронная микроскопия позволяет наблюдать и анализировать одиночные макромолекулы. Цель работы – получить электронно-микроскопическое изображение макромолекулярных клубков статистических сополимеров СКС-96 (M_w=100 кДа) и СКС-45 (M_w=100 кДа), содержащих 96 и 45% стирольных звеньев соответственно, в матрице полистирола (M_w=230 кДа) и описать их конформационное состояние.

Пленки смеси сополимера и гомополимера получали смешением в общем растворителе, поливом на дистиллированную воду с последующей сушкой и отжигом при температурах, близких к температуре стеклования ПС. Для повышения амплитудного контраста изображений сополимеров их контрастировали четырехокисью осмия. Съемку проводили на электронном микроскопе ЕМ-301 (Phillips, Голландия), разрешение 0,5 нм. Радиусы инерции конкретных макромолекул и их молекулярные массы рассчитывали, анализируя амплитудный контраст (степень почернения) изображений.

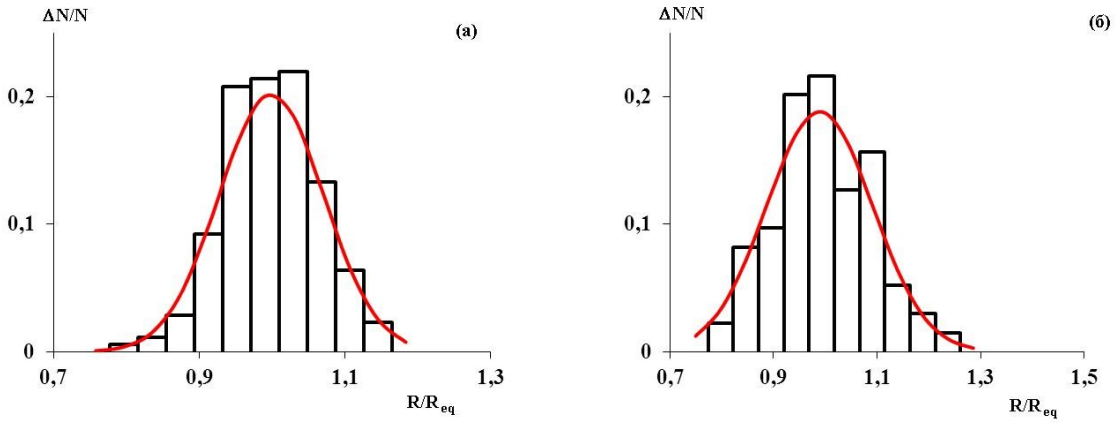


Рис. Гистограммы распределения отношения радиусов инерции конкретных макромолекул к их равновесным радиусам инерции и кривые нормального распределения (непрерывная линия). СКС-96 (а) и СКС-45 (б).

Зависимость радиусов инерции исследованных сополимеров от корня из их молекулярной массы линейна. Клубки слегка сжаты по сравнению с θ-состоянием (СКС-45 значительнее).

Флуктуации радиусов инерции макромолекул сополимеров удовлетворительно описываются нормальным распределением (см. рис.). Флуктуации радиусов инерции имеют размеры значительно меньше размеров клубка. Полученные данные позволяют рассчитать термодинамику взаимодействия сополимеров с полистиролом и выделить равновесную и флуктуационную части.

ПИРОЛИЗ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СО-ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СОВМЕСТНЫХ РАСТВОРОВ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

Голубев Я.В.[1], Беркович А.К.[1], Макаров И.С.[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы д.1, стр.3
[2]Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, Ленинский пр. 29
E–mail: yagolubev@gmail.com

Наиболее популярными полимерами для получения волокон – прекурсоров углеродных волокон (УВ) и нитей являются сополимеры на основе акрилонитрила (ПАН) или целлюлоза. Углеродные волокна из данных прекурсоров различаются по механическим характеристикам (УВ из ПАН более прочные, в то время как УВ из целлюлозы имеет более высокий коэффициент термического расширения) и для них существуют свои области применения. Механизмы пиролиза целлюлозы и ПАН также различны: пиролиз целлюлозы сопровождается разрывом полимерной цепи с образованием низкомолекулярных продуктов, подвергающихся дальнейшему пиролизу; пиролиз ПАН сопровождается внутри и межмолекулярным сшиванием с образованием гетероциклов, без разрушения основной цепи. Отдельный интерес представляет изучение процессов совместного пиролиза, так как ПАН может служить каркасом для продуктов пиролиза целлюлозы, в свою очередь продукты пиролиза целлюлозы могут снижать энергию активации образования гетероциклов при внутри и межмолекулярной циклизации путем образования интермедиатов.

Целлюлозные волокна Лиоцелл получают из растворов в N-метилморфолин-N-оксида (ММО) – донорного растворителя, эффективно растворяющего целлюлозу. В работе [1] было показано, что способом твердофазной активации тройной смеси: целлюлозы, ПАН и ММО удается получить совместные растворы этих полимеров в ММО и сформовать гибридные волокна.

В научной литературе отсутствуют сведения о совместном пиролизе целлюлозы и ПАН и их взаимном влиянии друг на друга, именно этому посвящена данная работа. Проведено систематическое исследование образцов волокон, содержащих целлюлозу и ПАН в различных соотношениях. Изучено влияние состава на процессы пиролиза, состав выделяющихся газов и твердых продуктов. Показано, что даже малые добавки как одного, так и другого компонента существенно меняют характер процесса пиролиза.

Благодарность:
Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ МК 6543.2016.3

Ссылки:
[1] В.Г. Куличихин, Л.К. Голова, И.С. Макарова, Г.Н. Бондаренко, А.К. Беркович, С.О. Ильин // Высокомолекулярные соединения. Серия С, 2016, том 58, No 1, с. 81–92.

САМОСЛИПАЮЩАЯ ЛЕНТА ДЛЯ АВИАЦИОННОЙ И КОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Глухов В.О., Стручков А.В.

ФГУП НИИСК, Санкт-Петербург,198035, ул. Гапсальская,д.1
e-mail: spb594@mail.ru

Самослипающиеся изоляционные ленты (СИЛ), то есть полимерные пленки, которые при наложении одного витка на другой самовулканизуются с образованием монолитного слоя изоляции, востребованы в авиационной и космической промышленности. Нами разработан и внедрен в производство радиационный метод получения самослипающихся лент и адгезизов. Имея существенные преимущества перед системами с применением растворителей, технология радиационного отверждения лент и адгезизов встречается с вызовами технологии получения изоляционных материалов методами горячих расплавов и другими низкоэнергетическими методами.

Радиационная вулканизация более гибка, чем технология горячих (термостойких) расплавов. Эта особенность обусловливает ее существенное преимущество при создании материалов, предназначенных для использования в авиационной промышленности.

Кроме того, радиационное отверждение за счет образования химических сшивок обеспечивает улучшенную термостойкость изделий, сохраняющие свои изоляционные свойства.

Формирование монолита осуществляется при комнатной температуре, длительно Полученная лента стойка к воздействию неполярных жидких сред, включая ароматические и устойчивую в кипящей воде.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ИОНОМЕРНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Голованова К.В., Шилова С.В., Галяметдинов Ю.Г., Зенитова Л.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: k.v.golovanova@gmail.com

Интерес к разработке рецептур водных полиуретановых дисперсий обусловлен не только заботой об окружающей среде (снижение выбросов органических растворителей)[1], но и возможностью производства низковязких полимеров с высокой молекулярной массой (за счет солюбилизации гидрофобной дисперсной фазы в водной среде), которые в зависимости от выбора сырьевых компонентов находят своё применение в качестве клеев, покрытий и пропитывающих составов.

В качестве объектов исследования использовали дисперсии, полученные на основе сложных полиэфиров (ПБА, П6БА, П6), ароматического диизоцио-ната – 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), удлинителя макроцепи – 1,6-гександиола(ГД), ионогенного агента – 2,2-бис-(гидроксиметил)пропионовой кислоты (ДМПК) и нейтрализующего карбоксильные группы диметилэтаноламина (ДМЭА).

Состав и коллоидно-химические свойства полученных дисперсий представлены в таблице.

Состав	Содержание жестких блоков, %	Доля сухого вещества, %	Вязкость, mPa×c	pH	Размер частиц, нм	Угол смачивания Стекло*/ МДФ**/ ПВХ пленка***
П6БА+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	23,8	50±3%	390	7,35	75-110	65,4 / 87,2 / 36
П6+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	23,5	50±3%	293,7	7,42	54-91	63,6 / 75,9 / 54,9
ПБА+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	24,6	50±3%	265	7,5	32-65	38,5 / 79,2 / 51,3

* ГОСТ ISO 9385-2013; ** ГОСТ Р53208-2008; *** ГОСТ 24944-81

Кинетические характеристики водных дисперсий иономерных полиуретанов зависят в большей степени от свойств поверхности контактирующих фаз и pH среды. Известно, что смещение значений pH в кислую область и увеличение размеров частиц >500 нм, снижает устойчивость анионактивных дисперсий [2]. Представленные в таблице показатели характеризуют полученные водные полиуретановые дисперсии как устойчивые. Время жизни составов превышает 6 месяцев.

Ссылки:

[1] Ульрих Майер-Вестус, Полиуретаны. Покрытия, клеи, герметики. - М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 400с. [2] Levchenko N.I, Sukhorukova S.A., Travinskaya T.V. // Partnership of Polymers. Churchill College, Univ. of Cambridge. 1996. P. 195-200.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СМЕСЯМИ ТЕРМОПЛАСТОВ

Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Сопотов Р.И., Костенко В.А., Дорошенко Ю.Е., Тузова С.Ю.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москав, Миусская пл, д. 9
** Фонд информационного обеспечения науки Москва, ул. Пресненский вал., д.19, стр. 1*
giy161@yandex.ru

Во многих отраслях промышленности требуются констукционные материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками. Связующими для армированных пластиков являются различные системы, но наибольшее распространение получили эпоксидные олигомеры. Однако, как известно, отверждённые эпоксидные олигомеры – вещества достаточно хрупкие. В связи с этим они требуют модификации. Модификацию эпоксидных полимеров термопластами обычно проводят с целью повышения ударной вязкости и трещиностойкости связующих и композиционных материалов на их основе. Морфология смесей полимеров определяются их природой (совместимостью и реологическими свойствами) и методом их получения. Методами ротационной вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа исследовано влияние термопластичных модификаторов (полисульфона, полиэфирсульфона, полиэфиримида, поликарбоната и их смесей) на реокинетику отверждения эпоксидного олигомера диаминодифенилсульфоном. В процессе отверждения происходит фазовое разделение для композиций, содержащих полисульфон и полиэфиримид. Ударная вязкость модифицированных эпоксиполимеров зависит от размеров частиц второй фазы. Установлено, что введение термопластичных модификаторов может ускорять процесс отверждения, а также вызывать появление сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры. Начальный этап процесса отверждения описывается уравнением второго порядка, а конечный – уравнением, учитывающим эффект автоторможения. На характерные значения степеней превращения, соответствующие гелеобразованию, фазовому разделению и изменению скорости процесса, оказывает влияние количество и вид термопластичного модификатора.Повышение ударной прочности и трещиностойкости эпоксидных олигомеров может происходить по механизму кавитации, пластического сдвигового течения, изменения пути трещины и остановки трещины. Размер частиц дисперсной фазы определяется особенностями процесса отверждения и соотношением между временем фазового разделения, гелеобразования и, возможно, стеклования. О полноте протекания разделения фаз можно судить по температурам стеклования полимера-матрицы и дисперсной фазы. Показано, что введение смеси термопластов в эпоксидный олигомер приводит к существенному улучшению ударной вязкости связующего, что можно объяснить изменением условий образования второй фазы, что приводит к увеличению размеров ее частиц.

ГЕНЕЗИС ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИПАРААРАМИДНЫХ ВОЛОКНАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Жиженков В.В.[1], Гребенников С.Ф.[2], Квачадзе Н.Г.[1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., 26
[2] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, 18
E-mail: v.zhizhenkov@mail.ioffe.ru

Показано, что сорбционный метод позволяет количественно оценить наличие упорядоченных образований в надмолекулярной структуре частично кристаллических и жидкокристаллических параамидных полимеров. Методами протонного магнитного резонанса и сорбционным проанализирован рост образований жидкокристаллического типа (ЖК) в процессе формования и термообработки полипараамидного (АПА) волокна типа армос (русар).

Сравнение спектров ПМР свежесформованных и термообработанных волокон при низких температурах (110 К – 210 К) в условиях жесткой решетки позволило выявить, что до термообработки в волокне присутствовали «рыхлые» разориентированные микрообласти, их доля в материале составляет 10 – 15 %.

Термообработка при высоких температурах способствует «залечиванию» таких дефектов структуры, а также приводит к появлению и росту образований ЖК типа. Это происходит в результате возникновения крупномасштабного «квазисегментального» движения в жестких макромолекулах при температурах выше T_c.

Образования ЖК типа в небольших количествах присутствуют в твердых полипараамидных волокнах уже на стадии осадительного формования волокон. В свежесформованном материале доля ЖК образований незначительна и составляет менее 0,1.

Термообработка волокна ведет к увеличению доли ЖК фазы (до ≈ 0,80). Улучшение надмолекулярной структуры в процессе термообработки происходит в результате крупномасштабного квазисегментального движения и сопровождается самоориентацией макромолекул.

Высокая степень ориентации (S ≈ 0.93) полимерных цепей и ЖК порядок в термообработанном полимере сохраняется при термовытяжке.

Выявлена взаимосвязь между изменениями надмолекулярной структуры материала и «квазисегментальным» тепловым движением, возникающим в жестких макромолекулах при высоких температурах отжига и вытяжки волокна.

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРУЮЩИХСЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ШЕЙКИ

Гусева М. А.[1], Герасин В. А.[1], Шклярук Б.Ф.[1], Дубинский В.А.[2]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 29,*
[2] *FLUKE Russia, 125993, Москва, Ленинградский пр., 37.*
E-mail: guseva@ips.ac.ru, gerasin@ips.ac.ru

На предыдущем этапе нами была детально изучена деформация и сопутствующие ей тепловые эффекты в ПЭ разной плотности. Установлено, что деформация протекает изотермически только у тонких ПЭ-образцов (толщиной менее 0.2 мм) при медленных скоростях растяжения (менее 50 %/мин). В остальных случаях деформирование нельзя считать изотермическим, при этом наибольшие тепловые эффекты наблюдаются на второй и третьей стадиях растяжения – при возникновении и распространении шейки. Измерение локальных эндо- и экзотермических эффектов было продолжено для других полимеров, деформирующихся с образованием шейки (изотактический и атактический ПП, ПК, ПА-6) и композитов с наполнителем монтмориллонит. Измерения температуры в разных участках образца проводили в широком интервале скоростей нагружения ($V_{деф}$ = 1-1000%/мин) с помощью ИК-тепловизора, одновременно регистрируя диаграммы растяжения полимеров. Структура изученных полимерных материалов и ее изменения в процессе нагружения были исследованы с помощью РСА (в больших и малых углах дифракции), ДСК, ИК и оптической микроскопии.

Обнаружено, что у всех испытанных в работе полимеров температура в ходе растяжения существенно изменяется. Так, у изотактического ПП при скорости деформации 270 %/мин в месте фронта шейки степень разогрева составляет $\Delta T \approx 30^{o}$. При этом в наполненных системах тепловыделение несколько больше, чем у соответствующих чистых полимеров, и увеличивается с ростом концентрации силикатных частиц.

Совокупность использованных структурных методов позволила проследить структурные изменения, возникшие под действием механических напряжений, и установить их взаимосвязь с тепловыми эффектами деформации. Среди физических причин, ответственных за тепловыделение в месте фронта шейки, наиболее важными являются следующие:

- уменьшение энтропии полимерный цепей вследствие ориентации;
- кристаллизация части аморфной фазы при растяжении;
- возникновение и развитие кавитаций;
- вязкоэластичность.

При этом относительный вклад каждого из этих процессов в общий механизм тепловыделения при деформации сильно зависит от типа полимера и его структурных особенностей (размер и форма молекул, взаимодействие между ними, степень кристалличности, наличие наполнителя и его концентрация и др.)

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № **15-03-08483-а)**

ОРИЕНТАЦИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА С ПОЛИМЕРАМИ

Дадиванян А.К.*, Васильчикова Е.Н.*, Соколов А.А.**, Маркова Т.В.*, Барабанова Н.Н.*, Бугримов А.Л.*, Богданов Д.Л.*

**Московский государственный областной университет,*
***Ростехнадзор*
dadivank@mail.ru

Известно, что молекулы мезогенов, соприкасающиеся с полимерами, ориентируются относительно них. Степень ориентации может зависеть от полярности и гидрофобности контактирующих групп. Представляет интерес определение параметра порядка в слое мезогена, ориентированного относительно поверхности полимеров с различной степенью гидрофобности.

Было исследовано двойное лучепреломление растворов лецитина, который в больших количествах содержится в мембранах, додецилсульфоната натрия и пентадецилсульфоната натрия в воде и раствора мезогена Н-2 в бензоле на поверхности раздела с кератином, сополимерами винилацетат – виниловый спирт и полиизопреном.

Ориентационный порядок был исследован относительно цилиндрических и сферических поверхностей.

Показано, что в случае полярных полимеров молекулы мезогенов ориентируются перпендикулярно поверхности, а в случае неполярных – параллельно.

Для всех исследованных систем получены значения параметра порядка *S*, который определяли по соотношению:

$$\delta = \frac{8\pi^2 N}{\lambda n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 (\alpha_1 - \alpha_2) S\, r\, sin2\chi \left\{arccos\left(\frac{r}{R}\right)\right\},$$

где δ – разность фаз, возникающая при прохождении плоскополяризованного света через цилиндрический или сферический слой, N – число молекул мезогена в 1 см^3, λ – длина волны света, n – показатель преломления, $\alpha_1 - \alpha_2$ – анизотропия оптической поляризуемости молекулы мезогена, r – расстояние от исследуемого луча до центра кривизны поверхности, R – радиус кривизны внешней поверхности сферического или цилиндрического ориентированного слоя, χ – угол между плоскостью поляризации и направлением, в котором измеряется разность фаз.

Показано, что величина параметра порядка определяется природой мезогена и ориентирующей поверхности.

Работа поддержана грантами РФФИ 14-07-00574_а, 15-37-50388, 16-57-00089_Бел_а.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА, НАПОЛНЕННОГО ДИСПЕРГИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Девина Е.А., Бокова Е.С., Евсюкова Н.В.

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, ул. Садовническая, д.33
E-mail: leno4kavl@mail.ru

Одной из актуальных задач полимерного материаловедения является разработка радиопоглощающих материалов для изготовления защитных элементов одежды специального назначения, а также маскирующих чехлов для оборудования и техники, способных гасить электромагнитные излучения (ЭМИ). Для создания таких изделий, как правило, используют композиционные полимерные материалы, в состав которых вводят наполнители, придающие им радиофизические свойства.

Цель работы – разработка композиционных радиопоглощающих материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) и исследование их радиофизических свойств.

В работе, по пластизольной технологии, получены материалы, представляющие собой наполненные полимерные пленки монолитной и пористой структуры. В качестве основного пленкообразующего использован ПВХ марки Е-6650-М, в качестве модифицирующей добавки для обеспечения радиофизических свойств – углеродное волокно (УВ) марки УГЦВ длиной 5 мм. Содержание УВ в полимерной композиции составляло от 0,25 до 1,25 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ с шагом варьирования 0,25 мас.ч. Дополнительно полимерную композицию термостабилизировали стеаратом кадмия и силикатом свинца в количестве 0,8 и 1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера соответственно.

Радиофизические характеристики полученных материалов снимали в диапазоне частот от 2,6 до 37,5 ГГц с использованием измерителей коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) панорамных типа Р2 с оконечной нагрузкой волноводного тракта в виде согласующих рупорных антенн.

Установлено, что наполненные монолитные пленки на основе ПВХ, с содержанием УВ до 1,0 мас.ч., обладают наиболее эффективным уровнем поглощения ЭМИ (коэффициент отражения менее 10%) только в узком диапазоне частот от 28,0 до 37,5 ГГц. У пористых полимерных пленок, с содержанием УВ 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ, частотный диапазон эффективного уровня поглощения ЭМИ шире, и составляет от 9,0 до 37,5 ГГц.

Выявлено оптимальное послойное содержание УВ в многослойном композиционном радиопоглощающем материале, полученном на основе наполненных пористых и монолитных пленок, которое составило 0,25 и 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ соответственно. Диапазон рабочих частот такого материала – от 6,0 до 37,5 ГГц.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ

Демидов Е.И., Зорин И.М., Щербинина Т. М., Билибин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
demidov.evg1324@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальным сочетанием электрических, механических и оптических свойств, поэтому на сегодняшний день их считают одним из лучших антропогенных материалов, применяемых для армирования полимеров. Распределение нанотрубок в полимере сильно влияет на механические и электрические свойства композита. Углеродные нанотрубки гидрофобны и очень склонны к агломерации в растворе, что усложняет получение упорядоченного композита. Для их равномерного распределения применяют модификацию поверхности УНТ или используют ПАВ. Существует несколько основных способов получения таких полимерных нанокомпозитов – смешение полимера и УНТ в расплаве, смешение раствора полимера с УНТ, проведение полимеризации в присутствии УНТ. Идея использования полимеризуемых поверхностно-активных веществ для получения полимерных композитов с УНТ была высказана в [1], но информации о таких системах в литературе крайне мало.

В данной работе исследована полимеризация поверхностно-активных алкиламмонийных солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты в присутствии многослойных УНТ [2]. Показано, что наиболее эффективно диспергирование УНТ в растворе мономера происходит в воде, где затем реализуется мицеллярная осадительная полимеризация с образованием полиэлектролит-коллоидного комплекса алкиламмоний-ПАМПС-УНТ. Введение нанотрубок приводит к появлению макроскопически выраженной слоевой упорядоченности по сравнению с полимером без УНТ [3]. Композиты растворимы в органических растворителях с образованием стабильных дисперсий УНТ. В докладе представлены данные исследования полученных композитов методами МУРР, АСМ, СЭМ, ДСК, ТГА.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-03-08690а, 16-03-00803, 16-33-00258) и ресурсных центров СПбГУ: Оптические и лазерные методы исследования вещества, Рентгендифракционные методы исследования, Междисциплинарный ресурсный центр нанотехнологии, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования.

Ссылки

[1] T.-H. Kim et al. // *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3261-3266
[2] E. Demidov et al. // *AIP Conference Proceedings*, **2016**, *art. no. 040008*, 1748
[3]. A.Yu. Bilibin et al. // *Colloid Polym. Sci*., **2015**, *293*, 1215–1225

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОЧАСТИЦ ИЗ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

Сотникова Ю.С.[1], Демина Т.С.[2], Истомин А.В.[2], Акопова Т.А.[2], Зеленецкий А.Н.[2]

[1]Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), МАИ, ул. Оршанская, 3, Москва, 121552, Россия
[2]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ИСПМ РАН, ул. Профсоюзная, 70, 117393, Москва, Россия
E -mail: detans@gmail.com

Твердые высокодисперсные микро- и наночастицы можно использовать вместо обычных эмульгаторов для стабилизации границы масло-вода и такие системы называются эмульсиями Пикеринга. Главным преимуществом этих систем является их высокая эффективность и экологичность, т.к. можно или полностью отказаться от традиционных ПАВ или существенно снизить их концентрацию. Соответственно, эмульсии Пикеринга находят широкое применение в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности.

Цель работы заключалась в получении микрочастиц из поли(L,L-лактида) из эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллическими полисахаридами. Нанокристаллический хитин и целлюлоза являются высококристаллическими анизотропными наночастицами, выделяемыми путем гидролиза аморфных областей этих полисахаридов. Полученные нанокристаллические хитин и целлюлоза были охарактеризованы методами атомно-силовой микроскопии, динамическим лазерным светорассеянием и рентгеноструктурным анализом.

Микрочастицы получали методом испарения растворителя из эмульсий Пикеринга по следующей методике: в качестве дисперсной фазы использовали 6 мас. % растворы поли(L,L-лактида) в смеси CH_2Cl_2;ацетон (9:1), а дисперсионной средой выступали 0.1-1 мас. % суспензии НКХ и НКЦ в воде. Полученные микрочастицы промывали водой и сушили лиофильно. Исследование морфологии поверхности, а также обсчет распределения микрочастиц по размерам проводили на основе данных сканирующей электронной микроскопии.

Выход микрочастиц растет при увеличении концентрации нанокристаллов в дисперсионной среде и превышает выход микрочастиц, полученных с использованием в качестве эмульгатора поливиниловый спирт. Средний размер микрочастиц уменьшается при увеличении концентрации нанокристаллов. Способность нанокристаллического хитина закрепляться на границе масло-вода и стабилизировать эмульсии выше, чем у нанокристаллической целлюлозы. Морфология поверхности микрочастиц при их стабилизации нанокристаллическими полисахаридами более гетерогенная, чем в случае использования классического эмульгатора.

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 15-02-06233-а).

ПОГЛОЩЕНИЕ БЕТА-ИЗЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ И ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАТРИЦ

Бычков А.Н.[1],[2] Соколов Е.А.[3], Фетисов Г.П.[2], Кыдралиева К.А.[2], Джардималиева Г.И.[1]

[1] ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432, проспект академика Семенова, 1

[2] Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993, Москва, А80, ГСП-3, Волоколамское ш., 4

[3] Филиал ФГБУН Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, г. Черноголовка, 142432, проспект академика Семенова, 1

E-mail:dzhardim@icp.ac.ru

Полимерные материалы широко используются для матричной изоляции металлических и полупроводниковых наночастиц [1, 2]. В таких нанокомпозитах полимерная матрица способствует стабилизации и организации металлосодержащих наночастиц, а диэлектрическая среда может оказывать влияние на их оптические и электронные свойства. В свою очередь, имеются многочисленные примеры, свидетельствующие об изменении механических и термических свойств полимеров в присутствии наночастиц. Среди композиционных материалов различного назначения, в том числе и радиационнозащитных, особое внимание уделяется материалам на основе наполненных полиолефинов.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию физико-механических и функциональных (радиационнозащитных, диэлектрических) свойств нанокомпозиционных материалов на основе ЛПЭНП, ПП и наночастиц магнетита или квазикристаллического металлического сплава $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$. Композиционные материалы получали с использованием экструдера HAAKE Minilab и литьевой машины HAAKE MiniJet. Испытания на облучение проводили, используя бета-активный стронций-иттриевый источник. Измерение относительной диэлектрической проницаемости нанокомпозиционных полимерных образцов проводили резонаторным методом на частоте 10GHz на комплексе панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВН), включающего генератор качающей частоты (ГКЧ) Р2-65. Показано, что поглощение бета-излучения и диэлектрические характеристики получаемых нанокомпозитных материалов зависят от концентрации наполнителя в полимерной матрице. Обнаружена удовлетворительная корреляция доли проходящего бета-излучения и относительной диэлектрической проницаемости в полиэтилене с различным содержанием металлосодержащих наночастиц.

Ссылки

[1] А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Москва, Химия, **2000**, 672 с.

[2] А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. *Металлополимерные гибридные нанокомпозиты*. Москва, Наука, **2015**, 494 с.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С КОМПЛЕКСОМ УЛУЧШЕННЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Долгов В.В., Яхёбекова Г.А., Садыков Ш.Г., Усманова М.М., Ашуров Н.Р.

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при Национальном Университете Узбекистана им. М. Улугбека, г. Ташкент, 100128, ул. А. Кадыри, д. 7б
E-mail: dolgov.valentin@gmail.com

В сообщении представлены результаты комплексных исследований, связанных с оценкой эксплуатационных характеристик полимерных нанокомпозитов, содержащих модифицированный P,P′,P″-трифенил-P‴-октадецилфосфонием бромидом (C_{18}P-ММТ), N,N′-диметил-N″,N‴-диоктадециламмонием хлоридом ((C_{18})$_2$N-ММТ) или N-октадециламмонием хлоридом (C_{18}N-ММТ) монтмориллонит.

Введение 3 мас.% монтмориллонита C_{18}P-ММТ (2.1 мас.% – фактическое содержание алюмосиликата) и его последующая эксфолиация в составе полимерной смеси (гомогенная смесь линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и малеинизированного полиэтилена (ПЭМА)) обеспечивает не только увеличение модуля упругости (на 20%), но и приводит к повышению (на 51%) прочности при разрыве. Подобный эффект наблюдается и для нанокомпозита ПЭ/ПЭМА/(C_{18})$_2$N-ММТ (92/5/3 мас.%) модуль упругости которого на 13% выше, по сравнению с микрокомпозитом и на 55% выше относительно ненаполненного полиэтилена. В свою очередь, повышенная термостабильность, по сравнению с ненаполненной полимерной смесью, отмечается для нанокомпозитов, содержащих 5 мас.% (C_{18})$_2$N-ММТ (прирост составляет 101°C) или 3 мас.% C_{18}P-ММТ (прирост составляет 90°C), которые, по стойкости в условиях длительного теплового воздействия, также превосходят составы, содержащие органические термостабилизаторы. Установлено, что в режиме ускоренных испытаний на «старение в печи» (100 ч, при 180°C) для нанокомпозитов, содержащих 5 мас.% (C_{18})$_2$N-ММТ термоокислительная деструкция протекает менее интенсивно (скорость потери массы в два раза меньше, по сравнению с ненаполненным полиэтиленом). Выявлено, что снижение проницаемости паров бензола (с $1.41\cdot10^{-6}$ до $4.80\cdot10^{-8}$ см^2·г/100 г·с·мм рт. ст.) характерно для ПЭ/ПЭМА/C_{18}P-ММТ нанокомпозитов с преимущественно эксфолиированной структурой, в то время как для нанокомпозита ПЭ/ПЭМА/C_{18}N-ММТ с интеркалированной структурой, содержание наполнителя в составе которого не превышает 3 мас.%, отмечается снижение (на 73%) коэффициента дымообразования при горении. Успешно решена задача, связанная с достижением высокой огнестойкости нанокомпозитов при низких концентрациях в их составе антипирена, в качестве которого использовали терморасширяющийся графит, подавляющий горение полиэтилена лишь при концентрации, превышающей 30 мас.%. Среди различных серий составов нанокомпозитов, отличающихся содержанием наполнителя и антипирена, выявлено, что наивысшей стойкостью к горению (категория ПВ-0) и повышенным (до 30 об.%) кислородным индексом обладают такие составы, содержание монтмориллонита (C_{18})$_2$N-ММТ в которых составляет 5 – 7 мас.% и антипирена – 5 – 8 мас.%.

РАВНОВЕСНАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ЖЕСТКОСТЬ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНОВ

Евлампиева Н.П.[1], Ильясова Ю.В.[1], Бермешев М.В. [2], Чапала П.П.[2]

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9*
[2] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991 Москва, Ленинский пр. 29*
E-mail: n.yevlampieva@spbu.ru

Конформационные свойства полимерных цепей оказывают существенное влияние на формирование тонких пленок полимеров. Недавно синтезированные на основе производных норборнена политрициклононены, содержащие боковые триметилсилильные группы $SiMe_3$, показали перспективные для практического применения газотранспортные и газоразделительные пленочные свойства [1, 2]. Пленки политрициклононенов проявили зависимость коэффициентов газопроницаемости от числа и положения боковых заместителей $SiMe_3$. В частности, было установлено возрастание коэффициентов проницаемости при увеличении содержания групп $SiMe_3$ в составе полимеров [2]. С целью объяснения этих особенностей в данной работе было проведено сравнительное исследование молекулярных свойств политрициклононенов, полученных аддитивной полимеризацией мономеров с одним и двумя триметилсилильными заместителями в геминальном/вицинальном расположении (рис. 1).

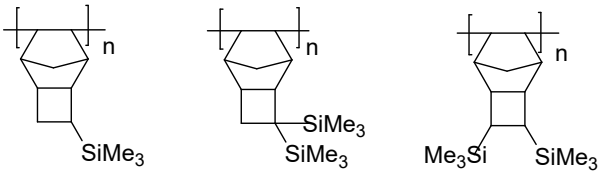


Рис. 1. Структура мономерного звена исследованных аддитивных политрициклононенов.

В качестве методов исследования использовали статическое и динамическое светорассеяние, вискозиметрию, релаксацию ^{1}H ЯМР и электрооптический эффект Керра в разбавленных растворах. Изучали гомологические серии образцов политрициклононенов, структура которых приведена на рис.1. Было установлено, что на формирование пленок этих полимеров оказывают влияние дипольная структура их цепей, равновесная термодинамическая и кинетическая жесткость макромолекул. Исследованные полимеры не относятся к классу жесткоцепных. Результаты изучения конформационных характеристик аддитивных политрициклононенов различного строения частично опубликованы в работах [3, 4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-19-01362).

[1] Bermeshev M., Bulgakov B., Demchuk D., Filatova M., Starannikova L., Finkelshtein E. *Polym J.* **2013**, *45(7), 718.*
[2] Chapala P., Bermeshev M. et al. *Macromolecules*, **2015**, *48, 8055.*
[3] Yevlampieva N., Bermeshev M., Gubarev A., Chapala P. *Polymer Sci. Ser A.* **2016**, *58(3), 324.*
[4] Yevlampieva N., Bermeshev M., Komolkin A., Vezo O., Chapala P., Il'jasova Yu. *Polymer Sci. Ser A.* **2017**, *59 (in press).*

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ С ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Егоров А.С., Возняк А.И., Иванов В.С., Лылина М.М., Жданович О.А.

[1] ФГУП «ИРЕА», г. Москва, Богородский вал, д.3
E-mail: egorov@irea.org.ru

Для защиты от ионизирующего излучения широко применяются композиционные материалы на основе полиэтилена. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) также может быть использован в качестве матрицы для создания подобных композитов. Он обладает высокой износостойкостью, устойчивостью в агрессивных средах, низким коэффициентом трения, высокой ударной вязкостью, низкой температурой хрупкости (до –200°С), что позволяет создавать изделия для эксплуатации в экстремальных условиях.

Редкоземельные металлы такие как гадолиний, самарий, диспрозий, а также их соединения обладают, помимо способности ослаблять потоки электромагнитного излучения, высоким сечением захвата нейтронов. Одним из самых эффективных среди них по отношению к нейтронному излучению является гадолиний и его соединения.

В настоящей работе получен ряд композитов на основе СВМПЭ с оксидами гадолиния, самария и диспрозия с содержанием от 10 до 40 %мас. Для повешения адгезии между матрицей и наполнителем оксиды предварительно аппретировались 3-аминопропилтриэтоксисиланом, а зерна СВМПЭ – хлорсульфоновой кислотой.

Смешение матрицы и наполнителя проводилось в среде изопропилового спирта с дополнительной обработкой ультразвуком. Прессование порошков проводилось по стандартной методике при температуре 200ºС и давлении 10 МПа. Для предотвращения гравитационной седиментации наполнителя, в случае его содержания 40%мас., необходимо свежеполученный порошок композита сразу подвергать термопрессованию. Была измерена плотность полученных композитов, их механические свойства и термостойкость.



Рисунок 1. Образцы композиционного материала на основе оксида самария и СВМПЭ и оксида гадолиния и СВМПЭ

Благодарность

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.625.21.0035 от 27 октября 2015 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62515X0035).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

Ермилова А.И.[1,2], Ушакова О.Б.[1], Калугина Е.В.[2]

[1]Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), г. Москва, Проспект Вернадского, 86
[2]ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, ул. Генерала Дорохова, 14
E-mail: ermilovasandra@gmail.com

В настоящее время наблюдается тенденция замены металлических труб для водоснабжения на полимерные. Однако применение полимерных труб в системе горячего водоснабжения ограничено высокими температурами эксплуатации и диффузией кислорода через полимерные материалы. Для решения данной проблемы применяются многослойные конструкции труб со специальными барьерными слоями.

В работе были использованы композиции полиамид-6 + малеинизированный полиэтилен (ПА-6+МаПЭ), содержащие от 1 до 5 масс. % органомодифицированного монтмориллонита (ОМТ) В качестве объектов сравнения были выбраны сополимеры этилена и винилового спирта СЭВС 32 (32 мол. % этилена), СЭВС 44 (44 мол. % этилена), полифениленсульфид (ПФС), поликетон (ПКн), полипропилен (ПП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП).

Получение композиций ПА-6+МаПЭ+ОМТ проводили на двухшнековом экструдере Werner&Pfleiderer ZSK 25 с соотношением L/D 40. Введение ОМТ в смесь ПА-6+МаПЭ осуществляли через концентрат. Стандартные образцы полимерных материалов диаметром 100 мм и толщиной не более 1 мм для определения коэффициентов проницаемости по O2 и CO2, а также паропроницаемости изготавливали на литьевой машине ARBURG 320 M/ 850-210.

По полученным результатам можно сделать вывод, что полимерные материалы, различающиеся по химическому строению, пропускают разное количество газов и паров воды. Наиболее высокие барьерные свойства по кислороду при 23 °C показывают образцы ПФС и СЭВС 32. Но так как ПФС обладает большой жесткостью, возникают ограничения в его применение в качестве барьерного слоя для гибких труб.

Интересным фактом является то, что для одних полимерных материалов рост температуры в большой степени повышает коэффициент проницаемости по O_2 (ПКн, СЭВС 44), а для других (СЭВС 32, ПФС, ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ) в меньшей степени. СЭВС 32 по сравнению с композицией ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ обладает более высокими барьерными свойствами при низких температурах, но с увеличением температуры во влажной среде его барьерные свойства снижаются. Причиной снижения может быть, описанная в литературе гидролитическая деструкция СЭВС, происходящая в процессе длительной эксплуатации при повышенных температурах.

По результатам проведенного сравнительного исследования можно сделать вывод, что композиция ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ является более перспективной в качестве материала для барьерного слоя труб горячего водоснабжения при повышенных температурах по сравнению с другими полимерными материалами.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА КИНЕТИКУ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ХИТОЗАНА

Малинкина О.Н.[1], Журавлева Ю.Ю.[1], Шиповская А.Б.[1], Шадрина Е.В.[2], Хонина Т.Г.[2]

[1]*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, ул. Астраханская, 83*
[2]*ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22*
E-mail: Olga-Malinkina@yandex.ru

Биосовместимые гидрогелевые материалы на основе солей хитозана и фармакопейных органических кислот перспективны в качестве мягких лекарственных форм и косметических композиций с высокими мукоадгезивными, противовоспалительными, ранозаживляющими, иммунотропными и эксфолирующими свойствами [1, 2].

В работе проведена оценка влияния природы противоиона и условий процесса на кинетику гелеобразования кремнийсодержащих систем на основе моно- и бинарных солей хитозана. Использовали гидрохлорид, гидрохлорид-аскорбат и гидрохлорид-гликолят хитозана с ММ = 38 кДа, аскорбат и гликолят хитозана с ММ = 200 кДа. Полисоли получали комплексообразованием поликатиона с анионом(ами) фармакопейной кислоты (Cl^-, $C_6H_7O_6^-$, $C_2H_3O_3^-$) в водной среде. Выбор органических кислот обусловлен стимулирующим действием аскорбиновой кислоты на синтез коллагена и пролиферацию фибробластов, а также кератолитическим и влагоудерживающим действием гликолевой кислоты. Выбор соляной кислоты обусловлен участием хлорид ионов в регуляции водно-солевого обмена и трансэпителиального транспорта. Водные растворы солей хитозана модифицировали введением глицериновых растворов тетраглицеролата кремния ($Si(OGly)_4 \cdot n\,GlyOH$) с соблюдением массового соотношения хитозан/$Si \sim 1$. Во всех случаях в результате одностадийного бескаталитического золь-гель синтеза в условиях, близких к физиологическим, образовывались кинетически стабильные монолитные хитозансодержащие глицерогидрогели, представленные взаимопроникающими сетками неорганической (дисилоксановые связи) и органической природы (ионные взаимодействия макроцепей).

Установлено, что на время гелеобразования исследуемых систем существенное влияние оказывают условия проведения золь-гель процесса: pH, температура. Время гелеобразования может варьироваться в широком диапазоне: от 0.05 до 4 сут. Выявлено также, что независимо от условий золь-гель синтеза для хитозана с ММ = 38 кДа время гелеобразования системы на основе моносоли существенно меньше, чем на основе бинарной соли. Для образца с ММ = 200 кДа обнаружено замедляющее действие гликолят-аниона на кинетику гелеобразования по сравнению аскорбат-анионом.

[1] Зудина И.В., Фомина В.И., Шиповская А.Б. *Патент РФ № 2535141*, **2014**, 13 с.
[2] Шадрина Е.В., Малинкина О.Н., Хонина Т.Г., Шиповская А.Б. и др. *Изв. Академ. наук. Сер. Химич.*, **2015**, *№ 7*, С.1633-1639.

КОНСТРУКЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗНОГО ТИПА

Заболотнов А.С.[1], Бревнов П.Н. [1], Гринев В.Г. [1], Крашенинников В.Г. [1], Доронин Ф.А.[2], Евдокимов А.Г.[2], Новокшонова Л.А.[1]

[1] ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, 119991, Москва, Россия, E-mail: lnov@chph.ras.ru

[2] Московский политехнический университет , Большая Семеновская, 38, Москва, Россия

Методом полимеризационного наполнения (полимеризации in situ) получены композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наполнителей разного типа, исследованы и сопоставлены комплексы их свойств при близких степенях наполнения. В качестве наполнителей использованы: 1) органомодифицированный слоистый силикат монтмориллонит (ММТ), средний размер исходных частиц 8 мкм; в процессе синтеза СВМПЭ происходит их эксфолиация на слои нанометровой толщины; 2) нанопластины графита (НПГ), средняя толщина 20 нм, средний продольный размер 10 мкм; 3) природный минерал шунгит, средний размер частиц 1,5 мкм; 4) дисульфид молибдена, средний размер частиц 1,6 мкм.

При содержании пластинчатых нанонаполнителей ММТ и НПГ 4 – 8 мас.% композиты имеют модуль упругости при растяжении в 1,5 раза выше по сравнению с СВМПЭ, предел прочности 23-36 МПа, относительное удлинении при разрыве 90-340%. Следует отметить, что ММТ является более эффективным усиливающим наполнителем по сравнению с НПГ при близкой степени наполнения: выше прочность, модуль, относительное удлинение. Снижается газопроницаемость по кислороду композитов: в 2-3 раза при 4 - 8 мас.%, что проявляется в повышении стойкости к термоокислению. Теплостойкость исследованных композитов по данным ДМА увеличивается на 19-26°С.

Композиты с шунгитом (4,2 и 5,3 мас.%) и дисульфидом молибдена (3,0 мас.%) обладают более высокой прочностью при растяжении (σ_{pp} = 42,8 - 47,2 МПа) по сравнению с композитами, содержащими ММТ и НПГ при близких степенях наполнения. Они имеют высокое относительное удлинение при растяжении 245-253%, но более низкий модуль (750-830 МПа) по сравнению с пластинчатыми наполнителями. Все композиты сохраняют высокую стойкость к ударным нагрузкам (не разрушаются при испытаниях по Изоду при 20°С и -70°С).

Полученные композиты имеют коэффициент трения скольжения по стали (кольцевой индентор, сталь, 6 класс чистоты поверхности) порядка 0,17-0,18, что примерно на 15% ниже, чем у СВМПЭ. Наилучшие показатели по износостойкости при трении по стали достигнуты у образцов СВМПЭ с шунгитом: при содержании 4,2 и 7,6 мас.% наблюдается снижение износа на порядок. MoS_2 (3.3 и 4,5 мас.%) снижает износ материала в 1,5 раза..

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки, Соглашение № 14.607.21.0139, уникальный идентификатор RFMEFI60715X0139.

ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМО- И pH- ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА N-(3-(ДИЭТИЛАМИНО)ПРОПИЛ)-N-МЕТИЛАКРИЛАМИДА И N,N–ДИЭТИЛАКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ И pH СРЕДЫ

Захарова Н.В. [1], Симонова М.А. [1], Хайруллин А.Р. [1], Филиппов А.П. [1], Даниловцева Е.Н. [2], Зелинский С.Н. [2], Пальшин В.А. [2], Анненков В.В. [2]

[1] *ИВС РАН, Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31*
[2] *ЛИН СО РАН, Иркутск, ул. Улан-Баторская – 3*
E-mail: Na_Zar@inbox.ru

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водно-солевые растворы статистического сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида с молекулярной массой M = 32000 г/моль.

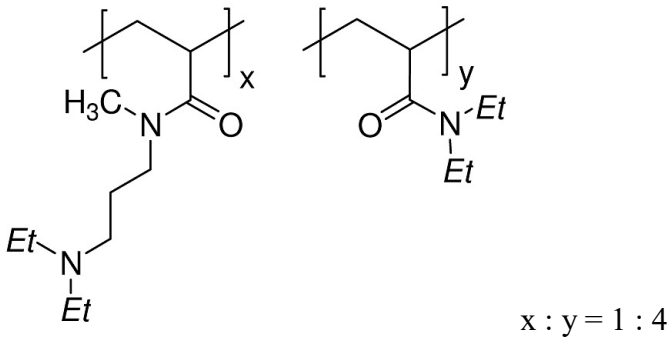


Рис. 1. Структурная формула сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида

Изучены растворы сополимера при концентрациях в интервале от 0.03 до 9 г/дл в буферных растворах (pH = 4.0; 7.0; 9.2; 10; 12.4 и pH = 13). Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов.

С повышением температуры в растворах сополимера наблюдается фазовое расслоение. Температуры начала и конца фазового расслоения уменьшаются с увеличением концентрации сополимера, а ширина интервала этого перехода при этом сужается. При увеличении pH от 9 до 13 при одной и той же концентрации фазовый переход сужается и смещается в сторону меньших температур. При уменьшении концентрации в одном и том же буферном растворе фазовый переход уширяется и смещается в сторону высоких температур.

Список литературы

[1] Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1275.

[2] Kumar A., Srivastava A., Galaev I.Y., Mattiasson B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1205.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И pH СРЕДЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ НОВОГО ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ХИТОЗАНА

Захарова Н.В. [1], Симонова М.А. [1], Филиппов А.П. [1], Анненков В.В. [2]

[1] *ИВС РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. 31*
[2] *СО ЛИН РАН), Иркутск, ул. Улан-Баторская – 3*
E-mail: Na_Zar@inbox.ru

Отличительное свойство «умных полимеров» – нелинейный отклик на незначительные изменения характеристик внешней среды. Благодаря этому материалы на их основе широко применяются в различных областях, например, в нефтедобыче, медицине и биотехнологии. Хитозан обладает антибактериальными, противогрибковыми и антивирусными свойствами. Он способен поглощать биологические жидкости и помогать регенерации тканей, которые дают возможность применять его в разных областях медицины.

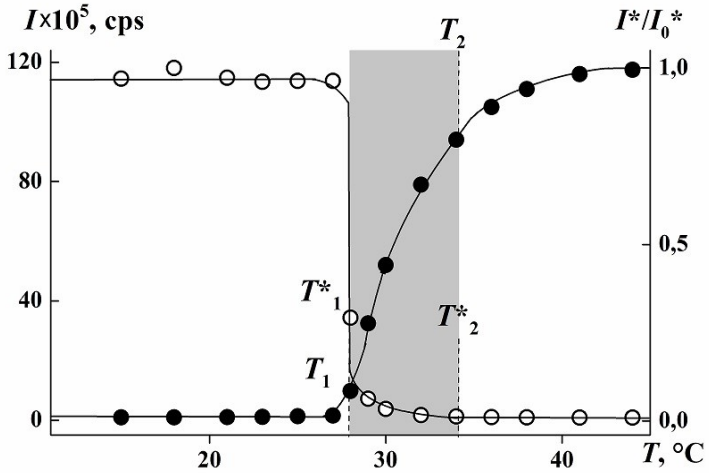


Рисунок 1. Зависимости интенсивности рассеянного света I и величины оптического пропускания I^*/I^{0*} от температуры для раствора модифицированного хитозана при с = 0.2143 г/дл и pH = 4.7. I^{0*} - величина оптического пропускания при комнатной температуре.

В настоящей работе методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные растворы модифицированного хитозана (гидрохлорида сополимера хитозана и N,N-диэтилакриламида) при концентрациях, находящихся в интервале от 0.01 до 0.4 г/дл в деионизованной воде (pH = 4.7), деионизованной воде с добавлением раствора NaOH (pH = 5.8) и в буферных растворах «Hanna» (pH = 1.68 и 4.01). Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. С повышением температуры в растворах модифицированного хитозана наблюдается фазовое расслоение. С уменьшением концентрации в одном и том же буферном растворе температуры фазового расслоения, а также ширина интервала фазового перехода увеличиваются. С увеличением pH водных и водно-солевых растворов при одной и той же концентрации снижаются температуры фазового расслоения, а ширина интервала фазового перехода уменьшается. При этом при вариации pH среды и концентрации раствора температура начала фазового расслоения остается практически постоянной.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН – CdS НА ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Иванова О.П.[1], Криничная Е.П.[1], Завьялов С.А.[2], Морозов П.В.[3], Журавлева Т.С.[1].

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

[2] ФГБУН Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»; 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

[3] Московский Педагогический Государственный Университет МПГУ, физический факультет, г .Москва, ул. Малая Пироговская.,д.29

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

Проведены исследования оптических и ИК-спектров поглощения, темновой и фотопроводимости, топографии поверхности (метод АСМ) пленок полимерных нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена и сульфида кадмия (ППК-CdS) в зависимости от содержания наполнителя (С ~ 5-100 об.%) при комнатной температуре. Пленки получены методом твердофазного криохимического синтеза [1] на подложках из кремния (для АСМ-исследований) и оптического кварца (для электрофизических измерений). Толщина пленок составила d ~ 0.5 мкм. Для проведения электрических измерений на исследуемые поверхности пленок предварительно были нанесены медные электроды методом вакуумного напыления.

С увеличением концентрации наполнителя происходит немонотонный сдвиг полосы оптического поглощения в длинноволновую область с максимумом при концентрации C_0 ~ 30 об./%; наблюдается изменение вида спектров для $C \leq C_0$ и подобие спектров для $C > C_0$. Наблюдаемые эффекты можно объяснить изменением размера наночастиц. Анализ ИК-спектров показал, что сохраняется молекулярная структура полимерной пленки: на всех спектрах имеются полосы *n*-замещенного ароматического кольца (822, 1091,1513, 1612, 3013, 3046, 3087 см $^{-1}$) и насыщенных CH_2 – групп (1419, 1448, 2853, 2922 см $^{-1}$). С увеличением степени наполнения наблюдается изменение интенсивности отдельных полос, появление новой полосы в диапазоне 1250-1450 см $^{-1}$ и ее уширение с увеличением содержания наночастиц CdS. Обнаружена немонотонная зависимость темновой и фотопроводимости с максимумом при концентрации C_0 ~ 30 об./%. Проводимость пленок чистого сульфида кадмия оказалась значительно ниже максимального значения, полученного при C_0. АСМ-исследования показали наличие глобулярных структур на поверхности пленок, которые изменяются при увеличении степени наполнения. Полученные результаты указывают на корреляцию электрофизических свойств нанокомпозитов ППК-CdS с изменениями структуры поверхности и формированием связей наночастиц CdS с полимерной матрицей ППК в зависимости от степени наполнения.

[1] Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J. // *Solid State Ionics*, **2002**, *V. 147*, P. 415

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН – S

Иванова О.П.[1], Криничная Е.П.[1], Озерин С.А.[2,3], Завьялов С.А.[2], Морозов П.В.[4], Кирюхин Ю.И.[2], Журавлева Т.С.[1]

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

[2] ФГБУН Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»; 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

[3]ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, ул. Профсоюзная

[4] Московский Педагогический Государственный Университет МПГУ, физический факультет, г .Москва, ул. Малая Пироговская.,д.29

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

Для пленок полимерных нанокомпозитов на основе поли-n-ксилилена и серы (ППК-S), полученных методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из кремния и оптического кварца, проведены исследования оптических и ИК-спектров поглощения, морфологических особенностей и структуры поверхности методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифракции в больших углах в зависимости от содержания серы (образцы 1-6, содержание серы уменьшается с ростом порядкового номера). Получена немонотонная зависимость сдвига спектров поглощения в коротковолновую область, относительно спектра чистой серы (образец 1), с максимумом для образца 5. Данные ИК-спектроскопии показали, что молекулярная структура полимерной пленки сохраняется: на всех спектрах видны полосы n-замещенного ароматического кольца (820, 1513, 1612, 3013, 3046,3087 $см^{-1}$) и насыщенных CH_2- групп (1419, 1448, 2853 и 2922$см^{-1}$). Наблюдается сдвиг полосы 820 $см^{-1}$ и изменение интенсивности отдельных полос спектра в зависимости от содержания серы. Сравнение ИК-спектров специально приготовленной пленки ППК-S с максимально возможным содержанием серы с пленкой чистого ППК показало, что в спектре пленки ППК-S отсутствуют или очень сильно ослаблены полосы поглощения с максимумами при 1452, 1513, 2981, 3005, 3015, 3046, 3089 и 3127 $см^{-1}$, что свидетельствует о существенных изменениях в ароматическом кольце ППК. Также наблюдаются изменения соотношений интенсивностей полос с максимумами при 2952, 2940, 2871, 2854, 2786 $см^{-1}$, обязанных колебаниям С-Н связей в метильных, метиленовых и метиновых группах полимера. Обнаружено, что для образцов с высоким содержанием серы (образцы 2-4) в рентгенограммах регистрируется только рефлекс 400 β-формы ППК, в образце 5 дополнительно появляются также пики α-формы ППК, а в образце 6 (наименьшее содержание S) - только пики α-формы. Средний эффективный размер кристаллита, оцененный из полуширины этого рефлекса, составил ~17 нм. Кристаллическая решетка серы в нанокомпозитах деформирована, о чем свидетельствует изменение соотношения интенсивностей основных кристаллических рефлексов, характерных для ромбической решетки S. АСМ-исследования выявили наличие в нанокомпозите ППК-S глобулярной поверхностной структуры: в образцах 2 - 5 наблюдается уменьшение размера наноглобул и величины среднеквадратичной шероховатости, в образце 6 появляются крупные сферолиты. Полученные результаты указывают на сложные процессы полимеризации матрицы, агрегирования наночастиц и формирование связей наночастиц серы с полимерной матрицей.

ИССЛЕДОВАНИЕ IN-SITU ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ХИТОЗАНОВЫХ ГУБОК МЕТОДОМ КРИО-СЭМ

Иванькова Е.М.[1], Добровольская И.П.[1], Попрядухин П.В.[1], Юдин В.Е.[1]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31*
E-mail: ivelen@mail.ru

Хорошо известно, что из некоторых полимеров методом лиофильной сушки можно получить губки, имеющие пористую структуру. Хитозан является одним из таких полимеров. Тем не менее, процессы формирования пористой структуры не достаточно изучены и описаны в литературе. Целью настоящей работы было in-situ исследование структуры губок хитозана, образующейся в процессе лиофильной сушки, с помощью крио-камеры в сканирующем электронном микроскопе.

Растворы хитозана (4 мас.%) были подготовлены в 2% уксусной кислоте, а затем очень быстро заморожены в жидком азоте. Аналогично были получены два композитных раствора на основе хитозана с различными нанонаполнителями (хитиновые нанофибриллы и монтмориллинит (ММТ)). После этого небольшой кусочек замороженного раствора хитозана помещали внутрь крио-камеры PP 2000T (Quorum Technologies, Англия), раскалывали специальным ножом и транспортировали внутрь камеры сканирующего микроскопа (SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Германия) при температура около -160°C. Это позволило нам визуализировать процесс лиофилизации и проследить in-situ за образованием пористой структуры в хитозановой губке. Было четко показано, что растворы хитозана сразу же после замораживания обладают очевидной микроструктурой, состоящей из стенок будущих пор и замороженного растворителя, заполняющего пространство между ними. Диаметр пор и толщина их стенок зависит от температуры предварительного замораживания. Включение нанонаполнителей (нанофибрилл хитина и ММТ) в раствор хитозана не влияет на размер пор и толщину стенки. Тем не менее, они могут способствовать образованию слоистой структуры стенок пор [1].

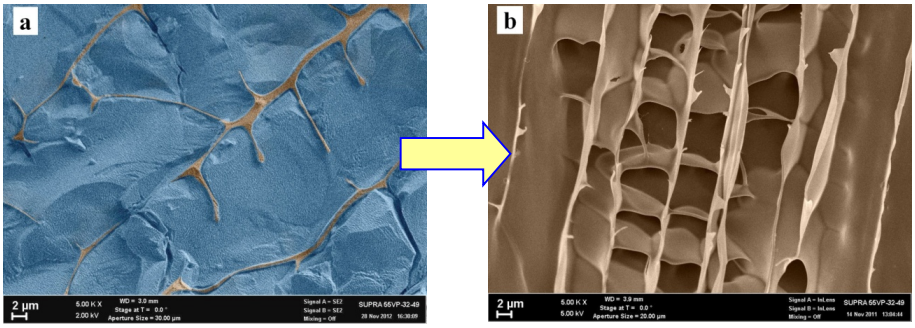


Рисунок 1. Колорированные СЭМ снимки чистого раствора хитозана лиофилизированного in-situ в крио-камере: a – до процесса лиофилизации; b – полностью высушенная губка хирозана; синим цветом выделены области замороженного растворителя, а бежевым стенки пор хитозана.

Ссылки

[1] Ivan'kova E.M., Dobrovolskaya I.P., Popryadukhin P.V., Kryukov A.E., Yudin V.E., Morganti P., *Polymer Testing*, **2016**, *52*, p. 41-45.

ВЛИЯНИЕ ТИПА НАНОЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

Иванькова Е.М.[1], Касаткин И.А.[2], Москалюк О.А.[3], Елоховский В.Ю.[1], Попова Е.Н.[1], Юдин В.Е.[1]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7-9
[3]Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна, 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д.18
E-mail: ivelen@mail.ru

В данной работе проводилось комплексное изучение влияния типа наночастиц наполнителя на надмолекулярную структуру и свойства полимерных нанокомпозитов. Были получены монофиламентные полимерные волокна на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), модифицированные гидросиликатными (галлуазит) и углеродными (VGCF) наночастицами цилиндрической формы. Рассмотрены механизмы взаимодействия наночастиц различного химического строения с расплавами полимера, влияние вида и концентрации нанодобавок на реологические свойства композиционных волокон. Методом сканирующей электронной микроскопии исследовалась надмолекулярная структура полученных образцов, а также распределение вводимых нанокомпонентов внутри полимерной матрицы. С помощью методов рентгеновского рассеяния в больших углах (БУР) детально изучена тонкая структура полимерных образцов и степень ориентации кристаллических областей в зависимости от ориентационной вытяжки нанокомпозитных волокон, типа и концентрации нанофиллеров. Кроме того проводились механические испытания образцов на растяжение, а также исследовались теплофизические свойства методами ДСК и ТГА.

Было отчетливо показано, что тип вводимых наночастиц оказывает существенное влияние на морфологию образцов, их тонкую кристаллическую структуру, теплофизические параметры кристаллизации и плавления, и, как результат, на поведение материала при приложенных механических нагрузках.

Благодарность
БУР эксперименты проводились в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета. Работа проводилась при поддержке научно-исследовательского гранта РФФИ (№ 15-03-06968).

СОЗДАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЭЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Ильясов Л.О., Жирнов А.Е.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, кафедра высокомолекулярных соединений
E-mail:
illeo98@mail.ru

Основной целью нашей работы было создание флуоресцентного материала на основе квантовых точек CdSe (КТ) и полимерной матрицы с контролируемой эластичностью. Мы использовали полиметилметакрилат (ПММА) в качестве основы и полипропиленоксид (ППО) в качестве пластификатора. Мономер ММА и ППО при комнатной температуре находятся в жидком состоянии, соответственно, для создания нанокомпозита мы полимеризовали коллоидный раствор КТ в смеси мономера и ППО. Максимум спектра флуоресценции КТ смещается в коротковолновую область при увеличении содержания ППО в продукте. Была выдвинута гипотеза, что такое смещение происходит из-за изменения свойств полимерной матрицы, а именно диэлектрической проницаемости, однако механизм этого процесса не изучен и сложен. В данный момент задачей нашего исследования является устранение смещения спектра.

Для выполнения поставленной задачи было предложено изолировать КТ от влияния матрицы. Мы достигли этого эффекта путем включения КТ в наночастицы ПММА, после чего эти частицы добавляли в матрицу ПММА-ППО.

Наночастицы ПММА с включенными КТ были получены методом эмульсионной полимеризации. Для этого использовали смесь ММА, КТ и агента сшивки диметакрилат этиленгликоля (12 масс.% по отношению к мономеру). Частицы затем высушивали и охарактеризовали с помощью динамического светорассеяния, средний размер составил 100 нм.

Сначала были исследованы механические свойства образцов, содержащих наночастицы полимера (вплоть до 10 масс.%). Было показано, что ПММА с распределенными наночастицами имеет схожие с чистым ПММА механические свойства. Немного понижается температура стеклования, в то время как модуль Юнга и предел вынужденной эластичности почти не изменяют свое значение.

Затем были исследованы флуоресцентные свойства таких систем. Было обнаружено, что максимум спектра флуоресценции не менялся для образцов с добавлением ППО и без него. Интенсивность флуоресценции оказалась мала, так как было добавлено недостаточное количество КТ. В будущем планируются исследования для образцов с большим количеством КТ и подтверждение полученных результатов.

Таким образом, изолирование КТ в сшитых полимерных наночастицах может привести к получению прозрачных флуоресцентных эластичных материалов без смещения спектра флуоресценции, то есть с предсказуемыми и стабильными флуоресцентными свойствами.

ГЕНЕЗИС СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРНОГО ВОЛОКНА АРМОС: ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ В РАСТВОРАХ ДО НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ В ГОТОВЫХ ВОЛОКНАХ

Иовлева М.М., Бандурян С.И., Мусина Т. К.

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

Волокно Армос принадлежит к семейству отечественных арамидных волокон типа СВМ, Терлон, Русар. Все эти волокна являются аналогами зарубежных волокон, известных под названием Кевлар. Родство отечественных и зарубежных волокон заключается в их химической природе как парароматических полиамидов.

Из названных отечественных и зарубежных волокон, каждое, имея свои особенности, обладает комплексом уникальных свойств, включающим высокие прочности, модули и термостойкость. Структура и свойства отдельных представителей таких волокон изучаются уже десятилетиями исследователями, в том числе нами [1,2]. Однако при этом явно недостаточно внимания уделяется до сих пор вопросу о том, как формируется структура на основных стадиях получения волокон.

В данной работе предпринята попытка, систематизируя накопленные экспериментальные и теоретические представления, рассмотреть вопрос о формировании, т.е. генезисе, структуры волокна Армос, начиная от раствора и заканчивая готовым волокном.

Изучение разбавленных и формовочных (прядильных) растворов показывает, что структурообразование начинается в очень разбавленных растворах на уровне ассоциатов. Это обусловлено высокой термодинамической жёсткостью макромолекул ароматического сополимера: сегмент Куна имеет численное значение 25 нм. Формовочные, т. е. концентрированные, растворы имеют согласно классификации спектра мутности гомогенную структуру.

При переходе от раствора к осаждённому полимеру в виде волокна образуется надмолекулярная структура, визуализирующаяся как сетка переплетённых фибрилл и лент.

Дальнейшие существенные преобразования возникающей при осаждении структуры в аспектах морфологии, фазового и релаксационного состояний, происходят в условиях термо- и ориентационно – деформационных воздействий.

Рассмотренный многостадийный генезис приводит к возникновению в готовом волокне структуры типа сетчатой, состоящей из узлов и участков между узлами, фазовое состояние которых может различаться как аморфное, жидкокристаллическое и локально кристаллическое.

[1] Иовлева М.М., Бандурян С.И., Мусина Т.К., Сб. Волокна и нити специального назначения: получение, структура, свойства, применение, 2010, выпуск 2, с. 83.

[2] Иовлева М.М., Бандурян С.И., Высокомол. соед, 2010, Т52, с.2033-37.

КОМПЛЕКС ПОЛИМЕР-ЧАСТИЦА, ОБРАЗОВАННЫЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДА(I) С ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Исаева И. Ю., Остаева Г. Ю., Полякова Е.В., Стужук А.Н.

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

При синтезе золей меди путем восстановления ионов Cu^{2+} в водных средах в качестве регуляторов размера образующихся наночастиц металла используют полимерные протекторы либо ПАВ, которые к тому же способны защищать эти наночастицы от агрегации и окисления. При этом в растворе подходящего полимера макромолекула взаимодействует с поверхностью частицы формирующейся новой фазы. Это сопровождается прекращением роста частицы из-за ее экранирования вследствие образования комплекса полимер–частица.

Ранее нами были получены устойчивые золи Cu^0 и Cu_2O путем восстановления ионов Cu^{2+} трет-бутиламин-бораном в водных растворах поли-N-винилпирролидона (ПВП) ММ 360000. Так как образование комплекса полимер-частица основное условие получение устойчивого золя (теория псевдоматричного синтеза), возникла необходимость исследования взаимодействия молекул поли-N-винилпирролидона и поверхности частицы. Другими словами встал вопрос об изучении толщины и равномерности полимерного покрытия, а так же количестве и геометрии частиц покрытых полимерной оболочкой.

Полученные методом ПЭМ/ПРЭМ на приборе Titan 80-300 TEM/STEM (FEI,USA) микрофотографии золей Cu^0 и Cu_2O, полученных с ПВП ММ 360000 показали наличие наночастиц сферической формы, а так же агрегированных частиц сложной конфигурации. Толщина полимерного покрытия агрегированных частиц составляет около 20 нм, а средний диаметр частиц золей Cu0 и Cu2O – 6,8 и 7,8 нм, соответственно

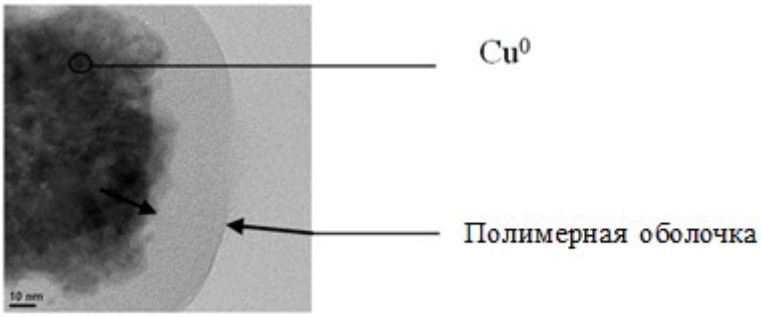


Рисунок 1.Агломерат наночастиц меди, покрытых полимерной оболочкой

Авторы благодарят А.Л. Васильева за помощь при получении микрофотографий ПЭМ/ПРЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00337)

ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН КАК РЕГУЛЯТОР РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (I)

Исаева И. Ю., Остаева Г. Ю., Полякова Е.В., Стужук А.Н.

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

Нами был исследован процесс восстановления ионов Cu^{2+} трет-бутиламин-бораном в водных растворах поли-N-винилпирролидона (ММ 360000, 40000, 10000). Восстановление оксида меди (I) проводили при комнатной температуре, как на воздухе, так и в атмосфере аргона. Была показана возможность получения наночастиц Cu_2O двумя способами.

$$CuCl_2 \longrightarrow [Cu^{2+}] \longrightarrow Cu_2O$$

Рисунок 1. Стадии восстановления Cu_2O (1)

$$CuCl_2 \longrightarrow [Cu^{2+}] \longrightarrow Cu_2O \longrightarrow Cu^0 \longrightarrow Cu^{2+} \longrightarrow Cu_2O$$

Рисунок 2. Стадии восстановления Cu_2O (2)

Установлено, что полимер играет роль не только протектора от агрегации и окисления, защищая частицы макромолекулярными экранами, но и определяет размеры частиц.

Наименование	Концентрации	Средний диаметр частиц (нм)
1. ПВП10000	*0.01 осново-моль/л, ионы меди 0.01 моль/л, ТБАБ 0.01 моль/л*	*7.3*
2. ПВП40000		*6,8*
3. ПВП360000		*6,5*

Рисунок 3. Состав и размерные характеристики наночастиц оксида меди(I)

Ранее нами были получен золь Cu^0. Стадии восстановления показаны на рисунке 4 .

$$CuCl_2 \longrightarrow [Cu^{2+}] \longrightarrow Cu_2O \longrightarrow Cu^0$$

Рисунок 4. Стадии восстановления Cu^0

Наименование	Концентрации:	Средний диаметр частиц (нм)
1. ПВП10000	*0.01 осново-моль/л, ионы меди 0.01 моль/л, ТБАБ 0.013 моль/л*	*6.8*
2. ПВП40000		*5,8*
3. ПВП360000		*6,5*

Рисунок 5. Состав и размерные характеристики наночастиц меди

Состав и размерные характеристики нанокомпозитов, включающих Cu^0 либо Cu_2O и полимер, были исследованы методами, электронной спектроскопии, pH-метрии, просвечивающей электронной микроскопии и РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00337)

ДРЕВЕСНОНАПОЛНЕННЫЕ ПВХ-КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИИЗОЦИАНАТОМ

Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», г. Казань, ул. Зеленая, 1
E-mail: iam16@yandex.ru

Ранее нами были исследованы полимер-полимерные материалы, получаемые в результате объемной, либо диффузионной модификации линейного полимера поливинилхлорида (ПВХ) реакционноспособным олигомером – полиизоцианатом (ПИЦ) [1–2]. Полученные в ходе них результаты показали эффективность использования изоцианатного олигомера. Так, при объемном совмещении в процессе переработки (вальцевание, каландрирование) ПИЦ оказывает «временное» пластифицирующее действие на расплав ПВХ, а при последующем отверждении приводит к упрочнению получаемых композитов. В свою очередь, диффузионный способ, который заключался в пропитке готовых ПВХ-изделий в ПИЦ до определенной степени насыщения с последующим его отверждением, позволяет получать градиентные материалы с усиленными поверхностными свойствами (твердостью, хим. стойкостью, износостойкостью). Улучшение механических и эксплуатационных свойств получаемых ПВХ-композитов связано с образованием структур типа полувзаимопроникающих сеток, в которых сетчатые продукты отверждения ПИЦ распределены в линейных макромолекулах ПВХ. Отличием лишь является характер распределения данных структур – равномерно по всему объему композита или же по градиенту от поверхности вглубь соответственно.

В данной работе для нас актуальным представляется применение этих способов модификации с использованием ПИЦ при получении древеснонаполненных композитов (ДПК) на основе ПВХ. ДПК являются перспективными материалами, сочетающими положительные свойства, как пластмасс, так и органического наполнителя. Основной проблемой при их создании является низкая адгезия между органическим наполнителем и ПВХ, не позволяющая получить композиты с необходимыми технологическими и эксплуатационными свойствами. Использование ПИЦ привело бы к усилению композитов не только за счет образования взаимопроникающих структур, но и ввиду возможной реакции изоцианатов с гидроксильными группами соединений древесной муки с образованием уретановых групп.

Показано, что при объемном введении в ДПК-композиции олигомер играет роль связующего агента, приводящий к повышению прочностных свойств, а также улучшает их перерабатываемость. Диффузионная модификация ДПК-композитов оказалась более эффективной, чем для ненаполненных ПВХ-материалов с точки зрения улучшения комплекса свойств, а также по технологичности.

Ссылки

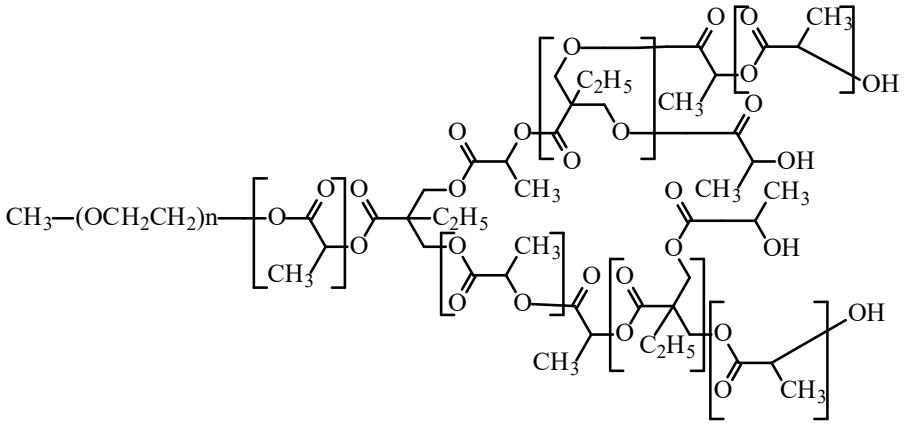
[1] Islamov A.M., *AIP Conference Proceedings,* **2016**, *1698*, 060012-1 – 060012-6
[2] Исламов А.М., *Известия вузов. Строительство,* **2015**, *3*, 28-33

РАЗВЕТВЛЁННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ

В.В. Истратов[1], В.И. Гомзяк[2], Т.В. Крупина[1], В.А. Васнёв[1], С.Н. Чвалун[2]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28.
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, 1.
E-mail: slav@ineos.ac.ru

Синтезированы и охарактеризованы линейно-разветвленные сополимеры, содержащие линейные полиэтиленоксидные и разветвленные полилактидные блоки:



Для синтезированных полимеров были оценены критические концентрации мицеллообразования, агрегативная устойчивость и размер капель эмульсий, стабилизированных синтезированными сополимерами. Методом эмульгирования с последующим испарением органического растворителя были получены полилактидные микрочастицы, содержащие исследованные линейно-разветвлённые сополимеры в качестве матрицы микрочастиц, иммобилизированную ацетилсалициловую кислоту в качестве модельного лекарственного вещества. Для микрочастицы были исследованы такие свойства, как размер, эффективность инкорпорации и *in vitro* высвобождение иммобилизованного вещества. Показана взаимосвязь строения сополилактидов и транспортных свойств микрочастиц образованных этими полимерами.

Благодарности

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (грант РФФИ № 14-03-00521).

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ УГЛЕРОД - КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА)

Калугина А.Д., Скворцов И.Ю., Макаров И.С., Бондаренко Г.Н., Куличихин В.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Ленинский проспект, дом 29
Email: kaluginaanastasiadm@gmail.com

Для решения задачи получения прекурсоров карбидкремниевых волокон был использован кремнийсодержащий поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) – высокоселективный мембранный полимер, обладающий большим свободным объемом и, соответственно, высокой проницаемостью. Проведенный анализ ряда полимеров с различными молекулярной массой и соотношением цис-транс групп, а также их растворителей (толуол, циклогексан, декан, бензин), позволил выбрать оптимальные полимер и состав прядильного раствора, пригодного для формования волокон. Выявлено, что оптимальная концентрация полимера с M_w = 0,95 МДа в растворе толуола, при которой устойчиво формуются волокна, составляет 1,5-2% масс.

Для реализации мокрого формования волокон был произведен ряд экспериментов по подбору состава осадительной ванны. В качестве осадителей были проанализированы системы на основе спиртов, обладающих различной осаждающей способностью по отношению к ПТМСП: метанол, этанол, изопропанол (ИПС), изобутанол, а также пентан, тетраэтоксисилан (ТЭОС), ряд кетонов, а также смеси на их основе. В результате, были выбраны три перспективных осадителя: пентан, ТЭОС и ИПС.

Наработка волокон осуществлялась на лабораторном стенде мокрого формования. Структура и морфология были исследованы методами ИК-спектроскопии и поляризационной микроскопии. Сопоставление ИК-спектров пленок и волокон свидетельствует о сдвиге и изменении относительных интенсивностей полос в областях, ответственных за конформационный набор. Это свидетельствует о более высокой молекулярной ориентации в волокнах. Кроме того, для волокон, полученных с использованием в качестве осадителя ТЭОС, заметно присутствие существенного количества Si-O связей, которые могут быть химически связаны с ПТМСП. В зависимости от природы осадителя, изменяются деформационные свойства волокон. Так, относительное удлинение при разрыве меняется в диапазоне от 4 (ТЭОС, ИПС) до 40% (пентан) при неизменных прочностных свойствах.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА РЕЛАКСАЦИЮ ЗАРЯДА В ПОЛИИМИДНЫХ СТРУКТУРАХ Р-ОДФО.

Борисова М.Э.[1], Камалов А.М. [1], Смирнова В.Е. [2]

[1] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Политехническая 29.*

[2] *Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии наук, Санкт-Петербург, Большой проспект 31.*

spb.kamalov@gmail.com

Исследовано влияние степени кристалличности полиимида Р-ОДФО на релаксацию электрического заряда методом токов термостимулированной деполяризацией (ТСД). Зарядка серии образцов производилась в коронном разряде в нормальных условиях при отрицательной полярности коронирующего электрода. Токи ТСД измерялись при блокирующем контакте пленки с электродом, образованным пленкой Ф-4, которая располагалась со стороны заряженной поверхности образца.

Установлено, что с увеличением степени кристалличности механизм релаксации заряда полиимидных пленок Р-ОДФО усложняется за счет появление в структуре кристаллической фазы. С помощью метода токов термостимулированной поляризации (ТСП) было установлено, что при увеличении степени кристалличности увеличивается проводимость полиимидных пленок. Этот факт может говорить о преобладании электронного типа проводимости. Установлена корреляция между токами ТСП и ТСД.

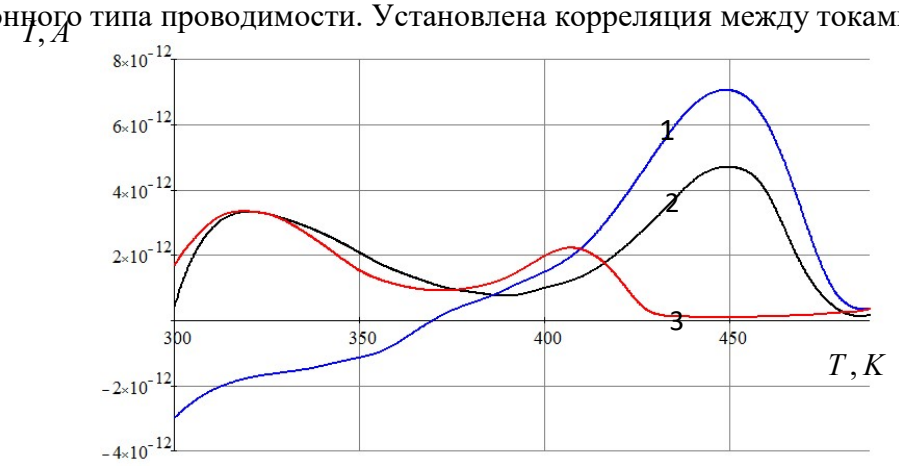


Рис.1. Токи ТСД полиимида Р-ОДФО с разной степенью кристалличности.1- аморфный, 2-20%, 3-40%.

Спектры токов ТСД проанализированы на основе представлений о суперпозиции дискретных максимумов, описываемых кинетикой первого порядка на основе модели Дебая.

Показано, что высокотемпературные максимумы токов ТСД определяются собственной проводимостью полиимида Р-ОДФО. Величина энергии активации, рассчитанная из этих максимумов для пленок с разной степенью кристалличности, составляет 0.8…1*эВ.* Низкотемпературный максимум обусловлен освобождением носителей заряда, захваченных на мелкие ловушки, которые, по всей вероятности, образуются на границе раздела аморфной и кристаллической фазы полиимидной структуры Р-ОДФО.

ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ ЗОНДОВ В БИНАРНОЙ СМЕСИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

Камалова Д.И., Наумова С.Н.

Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Кремлевская, 18
E-mail: dina.kamalova@kpfu.ru

Многие физические и химические свойства полимеров определяются локальной подвижностью макромолекул и распределением свободного объема в полимере. В данной работе методом ИК-Фурье-спектроскопии исследуется конформационное поведение низкомолекулярных соединений в бинарной смеси полиметилметакрилата и поливинилбутираля. Смеси полимеров различных составов получали методом физического смешивания.

Одной из важных характеристик молекулярной подвижности в полимерах являются вторичные релаксационные переходы, проявляющиеся ниже температуры стеклования. Они соответствуют «замораживанию» внутреннего вращения боковых групп и других фрагментов (релаксаторов) полимерной цепи при понижении температуры. Для определения температур замораживания конформационных переходов низкомолекулярных соединений, введенных в исследуемые полимерные смеси в качестве конформационных зондов, были получены ИК-Фурье-спектры бинарных смесей полимеров с зондом при разных температурах в интервале 300-100 К. Исследованы температурные зависимости логарифма отношения интенсивностей конформационно-чувствительных ИК-полос поглощения зондов в смесях полимеров. Определены температуры замораживания конформационных равновесий молекул зондов в смесях поливинилбутираля и полиметилметакрилата в исследованном температурном диапазоне. Изучено конформационное поведение молекул зондов в смесях составов 20:80, 40:60, 60:40 и 80:20. Оценена величина среднего эффективного размера подвижного элемента свободного объема в смеси полимеров, который сравнивается с соответствующим размером в индивидуальных полимерах. С использованием ван-дер-ваальсовых объемов подвижных фрагментов (релаксаторов) полимерной цепи проведено отнесение полученных температур замораживания к вторичным релаксационным переходам и типам локальной молекулярной подвижности в исследованных смесях полимеров.

ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ СОВМЕСТНЫМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И МЕТАЛЛОВ

Квасников М.Ю., Романова О.А., Силаева А.А., Павлов А.В., Антипов Е.М.

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

Предложен новый метод получения металлополимерных лакокрасочных покрытий сочетанием электроосаждения на катоде аминосодержащих олигомерных плёнкообразователей-электролитов и электролитического осаждения металлов – никеля, меди, цинка. При совместном электроосаждении полимерного электролита – эпоксиаминного аддукта и ацетатов указанных металлов в прикатодном слое создаются условия для образования стабильных наноразмерных золей металлов и их совместного электроосаждения на катоде [1]. Покрытия содержат от 3 до 6 масс.% металлов, образующих в полимерной матрице кластеры размером 50-180 нм. Изучены структура, морфология, физико-механические и защитные свойства покрытий [2].

Таблица 1. Свойства полученных покрытий

Свойства покрытия	**Полимерное покрытие**	**Никель-полимерное**	**Медь-полимерное**	**Цинк-полимерное**
Толщина, мкм	23-25	20-22	21-23	20-22
Адгезия, балл, (ISO2409)	0	0	0	0
Сопротивление удару, кг*с*см$^{-1}$(ISO 6272-1)	70	100	100	100
Твёрдость, усл.ед., (ISO15184)	2H	8H	7H	8H
Износостойкость, г*мкм, (ГОСТ 20811)	1540	3450	-	-
Прочность на изгиб, мм (ISO1519)	2	1	1	1
Солестойкость, часы, (ISO 9227)	720	Более 1500	-	-
Водостойкость, часы, (ISO 12944)	1000	1850	-	Более 7000

Видно, что полученные металлополимерные покрытия обладают необычно высокой для полимеров твёрдостью при повышенной эластичности и другими полезными свойствами, применимыми для создания материалов для окраски методом электроосаждения.

[1] Помогайло А.Д., РозенбергА.Н., Уфлянд В.К. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, **2000** – 678с.

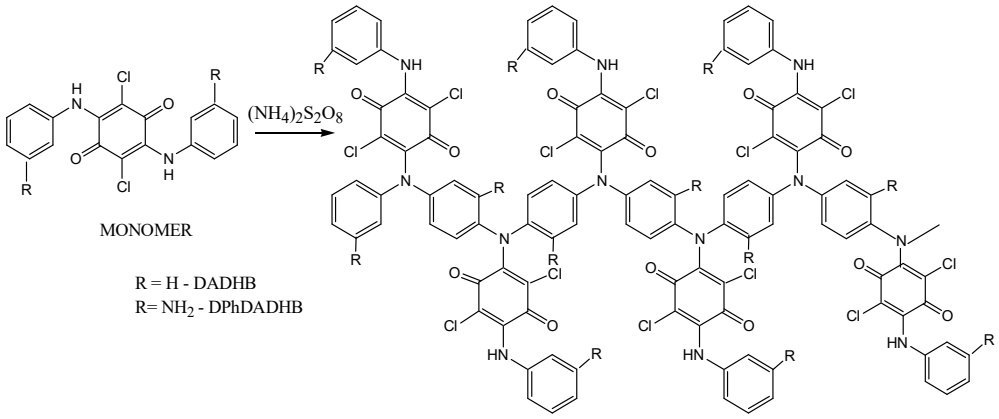
[2] Квасников М.Ю., Павлов А.В., Силаева А.А., Антипов Е.М. и др. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – **2016**.- *т.52* - №6 - С.640-649.

НОВЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Киселева С.Г.,[а] Орлов А.В.,[а] Бондаренко Г.Н.,[а] Карпачева Г.П.,[а] Абаляева В.В.,[б] Ткаченко Л.И.,[б] Ефимов О.Н.[б]

[а] *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, г. Москва.*
[б] *Институт проблем химической физики Российской Академии Наук,142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, проспект ак. Семенова, 1.*
E-mail: skisel@ips.ac.ru

Синтезированы новые бифункциональные мономеры - 2,5-дианилиндихлорбензохинон (ДАДХБ) и 2,5-ди-м-фенилендиаминдихлобензохинон (ДФДАДХБ). На их основе в условиях окислительной полимеризации впервые получены гетероциклические полимеры, содержащие боковые активные редокс-группы, входящие в общую систему полисопряжения. Показано, что процесс полимеризации новых мономеров существенно отличается от окислительной полимеризации анилина. Методами ИК, УФ и H^1ЯМР-спектроскопии подтверждена химическая структура полимеров. Установлено, что они в основном являются продуктами N-C присоединения с участием одного реакционного центра. Показана зависимость структуры полимеров от концентрации мономеров, соотношения мономер/окислитель, а также условия получения мономеров.



В присутствии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) осуществлена in situ окислительная полимеризация поли-ДАДХБ и получен электроактивный гибридный наноматериал поли-ДАДХБ/МУНТ. Поли-ДАДХБ/МУНТ представляет собой полимерную матрицу, «армированную» МУНТ, которые образуют в композите электропроводящий каркас, что обеспечивает хорошую проводимость наноматериала, составляющую 10 См/см. Данные наноматериалы представляются перспективными для создания электродных материалов, эффективно работающих как в водных, так и в органических электролитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН IV.5.7.

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Киченин С.М., Фадеева К.С., Нугманов О.К., Дебердеев Т.Р.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, ул. Карла Маркса 68
E-mail: kichenin@bk.ru

Разработана оригинальная импортозамещающая, экологически безопасная технология получения целлюлозы непосредственно из соломенного сырья (СС) лубяных, злаковых и крестоцветных культур. На основной стадии делигнификации СС используются непрерывно-действующие термомеханохимические активаторы (ТМХА) экструзионного типа. Сущность ТМХА заключается в делигнификации СС, удаления древесной части стебля (костры), спутников целлюлозы, измельчения и фибриллизации целлюлозного волокна [1,2].

В научно-технологическом парке ФГБОУ ВО «КНИТУ» (АО «Технополис «Химград» г. Казань) выпущены малые опытные партии дисперсной, ультрадисперсной (микрофибриллярной) и наноцеллюлозы общей массой 0,8 т. непосредственно из СС с минимальным содержанием лигнина до 0,1-0,3%

Гранулометрический состав:

Дисперсная (до 1 мм); Ультрадисперсная (от 10 до 500 мкм); Наноцеллюлоза (от 20 до 200 нм.).

Физико-химические показатели целлюлозы

Наименование показателя целлюлозы из:	Хлопка	Льна	Рапса	Камыша	Древесины
1. Массовая доля α-целлюлозы, %	96 - 99	94-96	90-94	90-93	92-94
2. Динамическая вязкость, мПа*с	15-650	15-170	15-110	10-100	30-70
3. Массовая доля золы, %	0,1-0,3	0,1-0,3	0,2-0,9	0,2-1	0,2-1,5
4. Смачиваемость, г	130-150	140	100	120	-

Области применения:

1. Нефтепромысловая химия: технология повышения нефтеотдачи пластов, буровые растворы, капитальный ремонт скважин;
2. Медицина: общегигиеническое назначение (пасты, мази, крема), присыпки, основа лекарственных средств;
3. Специальное назначение: нитроэфиры, пороха, твёрдые ракетные топлива;

Ссылки:

[1] Пат. 237843 РФ, МПК7 D21C 5/00, D21C 1/06, D21C 9/16. Способ получения целлюлозы / Нугманов О. К., Григорьева Н. П., Гайнулин Н. И., Лебедев Н. А.; опубл. 10.01.10; Бюл. №1.-6 с

[2] Тарчевский И.А., Марченко Г.Н. /*Биосинтез и структура целлюлозы*/ Академия наук СССР, Секция химико-технологических и биологических наук ; отв. ред. А.Л. Курсанов

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМНОЙ ТКАНИ И ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кичигина Г.А, Кущ П.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В., Кирюхин Д.П.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
г.Черноголовка, Московской обл. пр. ак. Н.Н. Семенова, 1
E-mail:kga@icp.ac.ru

В работах [1-3] предложен новый подход к изготовлению гидрофобных фторсодержащих стеклополимерных материалов, основанный на применении операции пропитки стеклотканого наполнителя радиационно-синтезированными растворами теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ). Исследования проводились с использованием стандартной и карамелизованной алюмоборосиликатной ткани и теломеров тетрафторэтилена, радиационно-синтезированных в ряде растворителей, имеющих общую формулу А(ТФЭ)*n*В, где *n* – длина цепи, А и В – концевые группы, фрагменты молекул растворителей. Отработаны режимы нанесения теломеров на ткань.

В данной работе в качестве наполнителя использована кремнеземная ткань КТ-11-13, отличающаяся от стандартной алюмоборосиликатной химическим составом, термостойкостью, плотностью, а в качестве пропитки - растворы теломеров ТФЭ, синтезированные в ацетоне и пентафторхлорбензоле (ПФХБ), отличающиеся длиной цепи (n) и концевыми группами (А, В). Изучено влияние предварительной обработки ткани для удаления технического замасливателя. Обработка проводилась различными способами (отжиг, раствор аммиака, кислоты). Показано, что лучшей предварительной обработкой ткани является отжиг (600^0C), при котором нанесение 3.5% теломеров ТФЭ в ацетоне, позволяет получить гидрофобный материал. Гидрофобность полученного материала оценивалась экспресс-методом по времени впитывания капли воды. Для достижения аналогичного результата при предварительной обработке ткани NH_4OH, а затем HBF_4 или HF требуется нанесение 10 и 13 % теломеров, соответственно. Сравнение эффективности использования растворов теломеров ТФЭ, синтезированных в ацетоне и ПФХБ, позволяет сделать вывод, теломеры в ПФХБ образуют более качественное покрытие и нанесение ~ 5.5±1.5% теломеров при любом способе предварительной обработки ткани от замасливателя позволяет получить гидрофобный материал. Установлено, что использование исходной ткани КТ-11-13 с замасливателем не целесообразно, поскольку не удается получить гидрофобный материал при нанесении ~ 10% как теломеров ТФЭ в ацетоне, так и в ПФХБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00296).

[1] *Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д. П., Кущ П.П. и др.* Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 1. С. 55
[2] *Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П. и др.* Химическая технология. 2015. № 6. С. 326
[3] *Кирюхин Д.П., Кривоногова Е.А., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В.* Журнал прикладной химии 2016. Т. 89. №5. С. 624

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМООБРАБОТАННОГО СТЕКЛОРОВИНГА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Кузьмин М.Г., Кияненко Е.А., Зенитова Л.А.

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, РТ, г.Казань, ул.Карла Маркса, 68
E-mail: kiyanenko.lena@yandex.ru

В данной работе для повышения прочности полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы используется армирование стеклоровингом. Эпоксидная смола придаёт материалу монолитность, способствует повышению прочности стекловолокна и распределению усилий между волокнами, защищает стекловолокно от агрессивных сред. Изделия из композиционного материала со стекловолокном обладают пониженной теплопроводностью, прочностью стали, долговечностью, биологической и химической стойкостью, является прекрасным диэлектриком, не подвержены гниению. Обладают повышенной огнестойкостью, а при пожаре не выделяют сильнодействующий газ диоксин в отличии, например, от поливинилхлорида.

При наполнении полимерного связующего стекловолокном возможна недостаточная адгезия наполнителя с полимером, которая может привести к расслоению, что негативно отражается на несущей способности готовых изделий.

Для повышения гидрофильности стекловолокна и повышения адгезии с полимерной матрицей использовали обработку высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления [1, 2]. В процессе плазмообработки стекловолокна различными плазмообразующими газами на поверхности материала прививаются различные химические группы, способствующие увеличению адгезии полимер-наполнитель. Это, в свою очередь, способствует повышению сцепления наполнителя с цепочками полимера, увеличивая тем самым прочностные свойства полимерного композиционного материала [3].

Таким образом, исследовано влияние плазмообработки стекловолокна при наполнении им полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы. Показано, что плазмообработка стекловолокна увеличивает физико-механические свойства стеклопластика до 10%.

Ссылки

[1] Абдуллин И.Ш. Исследование высокочастотного диффузионного разряда в процессах обработки поверхностей / НПО «Мединструмент», 1988 , с. 75.

[2] Абдуллин И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения , Вестник Казанского университета, 2000 год, 348 с.

[3] Гороховский, А.В. Композитные наноматериалы, СГТУ, 2008 – 73с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА С ДОБАВКАМИ НАНОЧАСТИЦ

Клименко И.В.[1], Журавлева Т.С.[1], Завьялов С.А.[2]

[1] *ИБХФ РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина 4*
[2] *НИЦ "Курчатовский институт",123182 Москва, ул. Академика Курчатова,1*
E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Наноструктурные композиционные материалы являются предметом пристального внимания исследователей, работающих в области химии и физики низкоразмерных систем. Электрические, оптические и механические свойства композиционных материалов, полученных при введении металлических или полупроводниковых наночастиц в полимерную матрицу, отличаются от объемных свойств компонентов. Наиболее значительные изменения свойств композитов происходят при концентрациях наночастиц, близких к порогу перколяции.

В настоящей работе для пленок полимерных композитов поли-*n*-ксилилена (ППК) с добавками наночастиц Fe, Co, Ni и Sn была исследована зависимость темновой проводимости при комнатной температуре в диапазоне концентраций наночастиц (*C)* от 2 до 100 об. %. Все электрические измерения были проведены двухзондовым методом в криостате фирмы Leybold с помощью автоматизированной лабораторной установки на базе цифровых электрометров SMU 237 фирмы Keithley и TR8652 фирмы Advantest. Пленки нанокомпозитов получали [1] в вакууме соконденсацией паров мономера (*n*-ксилилена) и металла (сульфида металла) на охлаждаемую (77 К) подложку. Для электрических измерений использовали подложку из ситала с вожженными поверхностными электродами типа «гребенка», по 20 зубьев с каждой стороны, расстояние между зубьями 70 мкм. Толщина пленок составляла ~ 0.5 мкм.

В результате исследований было установлено, что с ростом концентрации наночастиц до *C*=8÷14 об. % сопротивление пленок *R(C)* уменьшается для всех нанокомпозитов. Максимальное уменьшение составляет ~10-12 порядков для композитов с наночастицами Fe и Sn. Сопротивление пленок наночастиц (*C*=100 об. %) уменьшается на ~10 порядков в ряду Co>Sn>Ni>Fe и для пленок наночастиц Fe и Ni (*C*= 100 об %) того же порядка, что и сопротивление композитов с содержанием наночастиц металла *C*=10 об. %, а для Sn и Co – больше на 7 и 4 порядков, соответственно.

Полученные результаты могут представлять интерес при создании различных устройств на основе полимерных нанокомпозитов, например, печатных плат, интегральных микросхем, СВЧ – устройств, солнечных ячеек и др.

Ссылки

[1] Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J., *Solid State Ionics,* **2002**, *v.147*, p. 415

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ АНИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИНОВ

Ковригина Т.В., Даулеткулова Н.Т., Мельников Е.А., Чалов Т.К., Ергожин Е.Е.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Республика Казахстан, Алматы, 050010, ул. Валиханова, 106
E-mail:kovriginatat@mail.ru

Сокращение потребления свежей воды для технологических нужд, введение полного водооборота на предприятиях цветной металлургии и очистка всех промышленных стоков перед их сбросом в водоемы является важнейшей и сложной технической задачей. Основной проблемой комплексного использования сульфидных медно-никелевых руд является повышение полноты извлечения меди и никеля, что приведет не только к улучшению экологической обстановки, но и к повышению технико-экономических показателей производства.

Нами поликонденсацией тетраглициловых эфиров 4,4′–диаминодифенилметана (ТГЭДАДФМ) и 4,4′–оксидианилина (ТГЭОДА) с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ) и полиэтиленимином (ПЭИ) или полиэтиленполиамином (ПЭПА) синтезированы полифункциональные новые аниониты. Основные физико-химические свойства полученных ионообменников приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические свойства синтезированных анионитов

Анионит на основе	Соотношение исходных компонентов, масс. ч.	$СОЕ_{HCl}$, мг-экв/г	$V_{уд}$, мл/г	Содержание азота, %
ТГЭДАДФМ:АГЭ:ПЭПА*	1 : 1 : 1	6,8	3,6	9,52
ТГЭОДА:АГЭ:ПЭПА**	1 : 1 : 1	6,2	4	8,68
ТГЭДАДФМ :АГЭ: ПЭИ***	2 : 1 : 1	6,0	2,9	8,40
СОЕ – статическая обменная емкость, $V_{уд}$ – набухаемость. * - Ионит-1; ** - Ионит-2; *** - Ионит-3.				

Методом классической полярографии изучена сорбция ионов меди Ионитами 1, 2 и 3. Установлено, что сорбционная емкость (СЕ) полученных ионитов возрастает с повышением содержания меди в растворах. Максимальная СЕ анионитов по ионам Cu^{2+} коррелирует с их СОЕ и наиболее высока для Ионита-1 (СЕ = 165,2 мг/л).

Установлено, что с увеличением pH растворов $CuSO_4$ СЕ анионитов по ионам Cu^{2+} возрастает, достигая при pH 4,9 максимальных значений и составляет 349,6; 292,2; 222,4 мг/г для Ионитов-1,2,3 соответственно.

Изучение кинетических свойств Ионитами-2,3,4 показало, что быстрее всего сорбция ионов Cu^{2+} происходит на ионитах, полученных на основе ПЭИ. Найдено, что равновесное состояние на Ионите-2 и Ионите-4 достигается за 3 ч, а на Ионите-3 – за 15 ч.

Таким образом, установлено что полученные аниониты обладают достаточными сорбционными и кинетическими свойствами и могут быть использованы для извлечения ионов меди из технологических растворов гидрометаллургического производства.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА С ПОЛИ (2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВЫМИ) БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ И ПОЛИЭФИРНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кудрявцева А.А., Курлыкин М.П., Тарабукина Е.Б., Теньковцев А.В, Филиппов А.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, 199004, Санкт-Петербург
E-mail: alisalisicina@gmail.com

Изучены гребнеобразные полимеры с поли-2-изопропил-2-оксазолином в боковых фрагментах и полиэфирными основными цепями (АПЭ-графт-ПИПОЗ) в водных растворах. Сополимеры были синтезированы с использованием макроинициатора полиэфирного типа. Оценку длины полиоксазолиновых боковых цепей и плотности их прививки проводили по методу, предложенному в [1, 2]. Молекулярная масса сополимера и основной цепи определена методом молекулярной гидродинамики и светорассеяния. Показано, что при определенном соотношении длин главных и боковых цепей привитые сополимеры могут образовывать мицеллярные водные растворы, которые имеют нижнюю критическую температуру растворения.
Методом турбидиметрии и рассеяния света исследованы характеристики водных растворов образца АПЭ-графт-ПИПОЗ при постоянной концентрации. Получены температурные зависимости интенсивности рассеяния света, интенсивности оптического пропускания и гидродинамических радиусов рассеивающих объектов. В широком интервале температур проанализированы значения времени, необходимого для достижения равновесного состояния в растворах АПЭ-графт-ПИПОЗ после изменения температуры. Установлен интервал температур, при котором наблюдается фазовое расслоение раствора. Показана термочувствительность гребнеобразных полимеров с поли-2-изопропил-2-оксазолином в боковых фрагментах и полиэфирными основными цепями.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта *14-13-00231*).

Ссылки
[1] Курлыкин М.П., Бурсиан А.Е., Голуб О.В., Филиппов А.П., Теньковцев А.В., *Высокомол. соед.,* **2016***, т.58,* с.306.
[2] Курлыкин М.П., Бурсиан А.Е., Теньковцев А.В., *Высокомол. соед.,* **2017**, в печати.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

Кузнецов Н.М.[1], Озерин С.А.[1,2], Шевченко В.Г. [2], Столярова Д.Ю. [1,2], Белоусов С.И.[1,3], Чвалун С.Н. [1,2]

[1] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова 1.
[2] ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная 70.
[3] НИФХИ им. Л.Я. Карпова Москва, пер.Обуха, д.3-1/12, стр.6.
E-mail:kyz993@yandex.ru

В последние годы в науке и промышленности возрастает интерес к «умным материалам», одним из которых являются электрореологические жидкости (ЭРЖ). ЭРЖ представляют собой суспензии полупроводниковых частиц в диэлектрической жидкости и способны быстро и значительно изменять свои реологические свойства при приложении электрического поля (ЭП). Такое изменение обусловлено взаимодействием поверхностных электрических зарядов, возникающих в результате поляризации электрическим полем частиц дисперсной фазы, что приводит к формированию агрегатов и колончатых структур из частиц, взаимодействующих между собой. Величина эффектов возникающих при приложении ЭП обусловлена различными факторами, такими как величина ЭП, концентрация и размеры наполнителя, свойства дисперсионной среды, а так же различие в диэлектрических свойствах среды и частиц.
В данной работе рассмотрены различия диэлектрических свойств ЭРЖ на основе полидиметилсилоксана. В качестве наполнителей использованы различные модифицированные марки монтмориллонита: натриевая форма (Cloisite Na+), и органомодифицированные формы с гидрофильным (Cloisite 30B) и гидрофобным (Nanofil SE3010) модификаторами. Данные получены с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha-A и диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 мм. Частотный диапазон - $1 – 10^6$ Гц. Для измерения была использована «плоско – параллельная» жидкостная ячейка BDS1308, состоящая из двух плоских электродов, чашки и фторопластовой прокладки. Образец помещали в чашку между двумя электродами, разделенными фторопластовым кольцом. В результате получены диэлектрические спектры образцов при концентрациях 1, 2, 4 и 8 мас.% наполнителя и чистой дисперсионной среды в интервале температур 0 - 50 ^{0}C. Проведен анализ диэлектрического релаксационного процесса с помощью комбинаций уравнений Гаврилиака-Негами, Кольрауша-Уильямса-Уоттса с проводимостью, определены времена релаксации и оценена энергия активации релаксационных процессов. Проведена корреляция между диэлектрическими характеристиками ЭРЖ и их электрореологическими свойствами.

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01121.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТАХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

Кулагина Т.П.[1], Карнаух Г.Е.[1], Курмаз С.В.[1], Вяселев О.М.[2]

[1]*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, просп. Семенова,1,*
E-mail: *tan@icp.ac.ru*
[2]*Институт физики твердого тела РАН, г.Черноголовка, ул. Акад.Осипьяна, 2,*
E-mail: *vyasel@issp.ac.ru*

Разветвленные поли(мет)акрилаты (ПММА) могут быть весьма перспективными благодаря их способностям служить своеобразными полимерными наноконтейнерами для химических соединений и наноразмерными очагами с повышенной локальной молекулярной подвижностью в стеклообразных полимерных матрицах. Целью работы является получение новых данных об их топологической структуре и молекулярной подвижности методом импульсного ЯМР. В работе использовали линейные и разветвленные ПММА, с различной молекулярной массой, синтезированные с помощью радикальной сополимеризации ММА с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ) в толуоле в присутствии 1-декантиола (ДТ), ограничивающего рост полимерных цепей. Релаксационные измерения проводились на ЯМР спектрометре Bruker MSL-300 в магнитном поле 7 Тл на ядрах ^{1}H.

На основе развитой ранее теории спектров ЯМР в линейных и сшитых полимерах предложен метод определения долей концевых цепей и цепей, соединенных физическими или химическими узлами (эффективная сетка), по спадам свободной индукции (ССИ) и форме линии. [1]. Из совпадения теоретических и экспериментальных ССИ и формы линии для всех образцов при 130°C определены плотность и топологическая структура полимерной сетки, характерные времена корреляции сегментального движения цепей. Впервые проведена количественная оценка увеличения жесткости цепи в разветвленном полимере с ростом разветвителя и ДТ.

В данной работе предложены два метода определения корреляционной функции молекулярной подвижности полимерных цепей непосредственно из ЯМР экспериментов спадов свободной индукции (ССИ) и стимулированного эха без градиента магнитного поля. Показано, что в исследованных сополимерах молекулярно-массовое распределение (ММР) цепей между узлами ветвления является экспоненциальным, и концевые цепи слабо влияют на сигналы ЯМР [2].

[1] Кулагина Т.П., Курмаз С.В., Грачев В.П., Тарасов В.П., *Известия АН, Сер. Хим.*, **2011**, 1475.

[2] Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Курмаз С.В., Вяселев О.М., *Известия АН, Сер. Хим.*, **2016**, 2494.

МОДИФИКАЦИЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАТРИЕВЫМ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

Куренков В.В.[1], Герасин В.А.[1,2], Ильин С.О.[1]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, 29
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9
E-mail: viktorkur@yandex.ru

Экологическая безопасность водно-дисперсионных полимерных систем, в том числе лакокрасочных материалов, в сочетании с улучшением их технических характеристик обуславливают широкое применение таких материалов. Одним из возможных путей дальнейшего совершенствования водно-дисперсионных материалов является их модификация слоистыми алюмосиликатами, в частности монтмориллонитом. Получение полимер-алюмосиликатных нанокомпозитов является эффективным путем улучшения характеристик полимерных материалов [1, 2], при этом в случае модификации водных дисперсий гидрофильных полимеров можно отказаться от поверхностной обработки монтмориллонита катионными ПАВ, что упрощает и удешевляет процессы. Известны положительные результаты введения монтмориллонита в полимерную фазу водных дисперсий (на стадии синтеза) для улучшения характеристик покрытий, однако более простым и универсальным решением является введение монтмориллонита в водную фазу готовой дисперсии.

Для исследований была выбрана пластифицированная поливинилацетатная дисперсия ДФ 51/10С. Многокомпонентный состав этого материала (вода, полимер, стабилизатор, пластификатор) обусловливает сложность структуры нанокомпозитов, формирующихся из модифицированной монтмориллонитом дисперсии: при увеличении содержания монтмориллонита в нанокомпозите наблюдается переход от эксфолиированной структуры наполнителя к сложной интеркалированной, что предположительно обусловлено «конкурентной» адсорбцией компонентов дисперсии на поверхности алюмосиликатных пластин.

Показано, что введение монтмориллонита является эффективным средством для изменения реологических характеристик дисперсии, придания ей тиксотропности и вязкопластичности, повышения седиментационной устойчивости. Кроме того, может быть обеспечено улучшение физико-механических свойств покрытий и снижение их водопоглощения, что актуально для совершенствования полимерных материалов на основе поливинилацетата.

Ссылки

[1] Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др., *Успехи химии,* **2013,** *Т. 82,* № 4, с. 303–332.

[2] Ilyin S.O., Brantseva T.V., Gorbunova I.Y. et al., *International Journal of Adhesion and Adhesives,* **2011**, *V. 61,* p. 127–136.

ЭВОЛЮЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Курмаз С.В., Фадеева Н.В.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, просп. Семенова,1, E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Бурное развитие инноваций в биомедицине и биотехнологиях предполагает синтез полимерных объектов разнообразной структуры для решения многочисленных практических задач. В этой связи безусловный интерес представляют нанопористые сетчатые сополимеры N-винилпирролидона (ВП), синтезированные с помощью темплатного подхода [1, 2]. Высокая степень сшивания обеспечивает их жесткость, механическую стабильность (монолитность) и слабое набухание в водных средах в отличие от традиционных редко сшитых гидрогелей.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния строения/свойств темплатного агента и плотности сшивания, задаваемой концентрацией сшивающего агента, на параметры пористой структуры сополимеров ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ). В качестве темплатных агентов использовали разветвленные амфифильные сополимеры *N*-винилпирролидона [3] известного состава и различной молекулярной массы, образующие в мономерных смесях агрегаты мицеллярного типа. После их экстрагирования из полимерных композитов получали сетчатые полимеры, пористые характеристики которых, по данным диффузионно-сорбционого зондирования парами воды и метода низкотемпературной адсорбции азота, существенно отличались. Различия в пористой структуре сеток ВП−ДМТЭГ связаны с молекулярной массой темплатного агента и образованием линейного ПВП (внутреннего темплатного агента). Он формируется в ходе трехмерной радикальной сополимеризации сильно различающихся по реакционной способности мономеров. Обнаружена зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ полимерных сеток, полученных с использованием темплатного агента с M_w ~20×10^3, от конверсии C=C связей и содержания сшивающего агента. Сополимер, полученный из смеси ВП−ДМТЭГ состава 40:60 мас.%, характеризуется максимальным значением $S_{уд}$ (~26 м^2/г); основной тип составляют мезопоры с диаметром 2−50 нм. Данные СЭМ поверхности полимерных сеток подтверждают наличие в них открытых пор канального типа. Обсуждаются перспективы полученных мезопористых сополимеров в качестве носителей биологически активных веществ и рецепторов высокомолекулярных объектов близкого строения.

[1] Kurmaz S.V., Grubenko G.A., Knerelman E.I., Davydova G.I., Torbov V.I., Dremova N.N., *Mendeleev Commun*., **2014**, *24*, 125.

[2] Фадеева Н.В., Курмаз С.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Торбов В.И., Дремова Н.Н., *Известия АН. Сер. Хим*., **2016**, *8*, 2089.

[3] Курмаз С.В., Пыряев А.Н., *Высокомолек. соед. Б*., **2010**, *52*, 107.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННОЙ ФРАКЦИИ

Курочкин С.А., Махонина Л.И., Васильев С.Г., Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л., Волков В.И., Грачев В.П.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, пр. Ак. Семенова, 1
E-mail: oligo@icp.ac.ru

Высокоразветвленные полимеры – это класс полимеров, которые по топологии макромолекулярной цепи занимают промежуточное положение между линейными полимерами наряду со слаборазветвленными, имеющими единичные ответвления полимерной цепи, и сетчатыми полимерами с формально бесконечным количеством точек ветвления. Наличие большого количества точек ветвления при конечных молекулярных массах обусловило высокоразветвленным полимерам большой практический интерес благодаря их уникальным свойствам: низкая вязкость их растворов и расплавов, а также высокая плотность функциональных групп.

Одним из способов синтеза высокоразветвленных полимеров является трехмерная радикальная полимеризация. При этом образуется продукт, содержащий как высокоразветвленные, так и линейные и слаборазветвленные макромолекулы. Разработанный нами метод увеличения доли высокоразветвленных макромолекул в полимерном продукте позволяет получать разветвленные полимеры, отличающиеся средним количеством точек ветвления в макромолекулах.

В настоящей работе методом радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола с обратимым ингибированием 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом синтезированы разветвленные полимеры с разным содержанием высокоразветвленной фракции. Разветвленные полистиролы исследованы методами эксклюзионной хроматографии в сочетании со статическим светорассеянием, вискозиметрии, ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля, озонолиза. Разветвленные полимеры, полученные методом «живой» радикальной полимеризации, характеризуются пониженными величинами характеристической вязкости и повышенными величинами коэффициентов самодиффузии по сравнению с линейными аналогами. С увеличением содержания высокоразветвленной фракции в синтезированных полимерах вязкостный фактор Зимма в растворе толуола уменьшается до $g' = 0.13$. Параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинка для этих полимеров в растворе толуола (a = 0.43) и тетрагидрофурана (a = 0.29) подтверждают нелинейную архитектуру макромолекул и в совокупности с высоким содержанием «подвешенных» двойных связей свидетельствуют об их разветвленном строении.

Благодарность
Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0013) и Программы Президиума РАН № 1.

МУЛЬТИСЛОЙНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ ГИДРОФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Ливонович К.С., Шутова Т.Г.

ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»,
г. Минск, 220141, Беларусь, ул. Ф. Скорины 36
E-mail:
konstantin.livonovich@yandex.by

Модификация наночастиц (НЧ) гидрофильными полимерными оболочками является одним из способов получения устойчивых коллоидов [1]. Нанокапсулы, сохраняющие высокую агрегативную устойчивость при хранении, в растворах соли, средах для культивирования клеток, сыворотке крови, востребованы в медицине и биотехнологии.
Коллоидные растворы НЧ получены ультразвуковым (22 кГц) диспергированием суспензии магнетита в присутствии поликатиона (ПК): полидиаллилдиметиламоний хлорида (ПДДА, 190 кДа), хитозана (ХД, 60 кДа, χ_{ac}=0,25), синтезированных привитых сополимеров хитозана с декстраном (ХД-Дек) [2] или полиэтиленгликолем (ХД-ПЭГ) [3]. Оболочку, состоящую из 1-3 бислоев ПК и полианиона, декстран сульфата (ДекС, 8 кДа) или полистиролсульфоната (ПСС, 70 кДа), формировали на поверхности наночастиц методом послойной сборки [4]. Средний диаметр (Zav) и ζ-потенциал нанокапсул определяли на приборе Nanosizer ZS, Malvern.
НЧ, модифицированные слоем ПК, имеют гидродинамический диаметр около 100 нм и низкий индекс полидисперсности 0,15-0,2. Для наночастиц с ПДДА и ХД характерны высокие положительные значения ζ-потенциала (30-40 мВ), а для сополимеров его величина снижается до 15-25 мВ. Привитые цепи гидрофильных полимеров обеспечивают дополнительную стерическую стабилизацию НЧ.
Формирование мультислойных оболочек $(ПК/ДекС)_3$ и $(ПК/ПСС)_3$ на НЧ подтверждено изменением их ζ-потенциала. Диаметр нанокапсул по светорассеянию возрастает до 250-300 нм с увеличением числа бислоев в оболочке до 3. Использование сополимеров с гидрофильными привитыми цепями в составе мультислоев увеличивает устойчивость нанокапсул в воде при хранении.
Нанокапсулы $(ПК/ДекС)_3$, независимо от структуры использованного ПК, устойчивы в растворах NaCl с концентрацией менее 0,001 М, а увеличение концентрации соли приводит к их агрегации. Адсорбция бычьего сывороточного альбумина (БСА) на поверхности нанокапсул $(ХД-ПЭГ/ПСС)_n$ с целым числом бислоев n значительно увеличивает устойчивость коллоидных растворов в изотоническом (0,15 М) растворе NaCl. Немодифицированные БСА нанокапсулы практически моментально теряют агрегативную устойчивость в растворе соли.

Ссылки

[1] J.Hu *et.al., Nanoscale*, **2014**, *6*, 65.
[2] U. Janciauskaite *et al., React. Funct. Polym.*, **2008**, *68*, 787.
[3] Т.Г. Шутова, А.А. Мастич, К.С. Ливонович, *Труды БГУ*, **2014**, *9*, 102
[4] T.G. Shutava, R.F. Fakhrullin, Y.M. Lvov, *Curr. Opin. Pharmacol.,* **2014,** *18*, 141 (2014).

РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ МОДИЦИРОВАННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Цивадзе А.Ю.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071Москва, Ленинский пр., 31, корп.4;Lomovskoy49@gmail.com

Исследовано влияние водорастворимого синего красителя индантренового типа, характеризующегося люминесцентными свойствами, на релаксационную структуру стирол-акрилового латекса с температурой стеклования ≤ 5°С, интерес к которому вызван возможностью его использования в качестве полимерного связующего в композициях низкотемпературного применения.

Анализ релаксационной структуры проводили с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии [1-2] и основывался на результатах проведенных ранее исследований релаксационной структуры стирол-акриловых латексов с температурой стеклования до 20°С [3-6]. Последние показали возможность оценки влияние активных модификаторов различной природы на релаксационную структуру и свойства полимерного связующего в широком диапазоне температур.

Для выяснения релаксационных диссипативных процессов в полимерах снимали спектры внутреннего трения $\lambda=f(T,^{o}C)$ в интервале температур от -150° до +100°С в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu\approx1$ Гц на горизонтальном крутильном маятнике [1-2].

На основании анализа интенсивности диссипативных потерь процесса α-релаксации полимера и частоты упругих колебаний показано, что краситель влияет на релаксационные характеристики, изменяя его упругие свойства (рост интенсивности диссипативных потерь и появление локальных диссипативных процессов при низких температурах).

Рост интенсивности диссипативных потерь указывает на рост дефекта модуля упругости полимерного материала. Появление локальных процессов при низких температурах указывает на рост эластичности и уменьшение модуля упругости полимера при введении красителя, что может снижать его растрескивание в экстремальных условиях.

[1] Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю. *Материаловедение.* 2010. № 1. С. 29.

[2] Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. *Изв. РАН. Механика твердого тела.* 2011. № 2. С. 169.

[3] Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.Материаловедение. 2012. №10. С.15-17.

[4] Асламазова Т.Р. , Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Высокомолек.соед. Сер.А.* 2013.*Т.*55. №12. С.1427.

[5] Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю.,Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2014. *Т.* 50. № 5. С. 519–527.

[6] Aslamazova T.R., Lomovskoy V.A. et al. Relaxation inhomogeneity of the structure of latex polymers modified with water-soluble phthalocyanine. *http://link.springer.com/article*/10.1134/S0965545X14050010

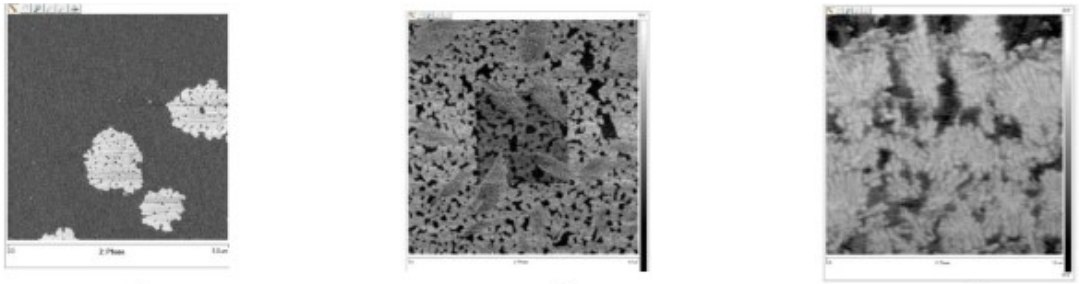
МОДИФИКАЦИЯ ЛАТЕКСНОГО ПОЛИМЕРА ВОДОРАСТВОРИМЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Золотаревский М.И., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071Москва, Ленинский пр., 31, корп.4;Lomovskoy49@gmail.com

Введение модификатора в высокоэластичный полимер может вызвать изменение конформации полимерных цепей в зависимости от его активности к полимеру (процессы α-релаксации). При этом на спектрах внутреннего трения могут наблюдаться локальные диссипативные процессы гораздо более слабой интенсивности как выше, так и ниже $T_{ст}$. Природа локальных диссипативных процессов пока не ясна.

С привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии, позволяющий провести анализ реакции отдельных структурных кинетических элементов системы на внешнее воздействие [1-2], нами обнаружено существенное изменение спектра локальных диссипативных процессов латексного Ст-АК полимера с $T_{ст} \leq 5^oC$ с введением водорастворимого индантренового красителя как выше, так и ниже $T_{ст}$[3]. Для выяснения причин изменения спектра локальных диссипативных процессов в модифицированном полимере исследована топография поверхности пленки методом АСМ, позволяющим характеризовать распределение красителя.



а: -30°C б: +25°C г: +70°C

Как видно на фотографиях модифицированных полимерных пленок, температура существенно влияет на характер распределения красителя, что может отражаться на спектрах внутреннего трения, проявляясь в изменении локальных диссипативных процессов.

[1] Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю. *Материаловедение.* 2010. № 1. С. 29.

[2] Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. *Изв. РАН. Механика твердого тела.* 2011. № 2. С. 169.

[3] Асламазова Т.Р., Аверин А.А., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю.,Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. *Т.* 52. № 6. С.632.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

Лубенцова К.И., Пастухов А.В., Ильин М.М., Даванков В.А.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28;
ksu_lubentsova@mail.ru

Предложен метод очистки сточных вод аммиачных производств от метанола посредством низкотемпературного каталитического окисления с использованием наночастиц платины, серебра и палладия, импрегнированных в матрицу сверхсшитых полистиролов.

Используемая в промышленности технология окисления метанола представляет собой энергозатратный процесс газофазного каталитического дегидрирования (600-900 °С при давлениях, в сотни раз превышающих атмосферное). Традиционными носителями каталитических систем являются оксиды кремния и алюминия, а в качестве активного компонента катализатора используются переходные металлы и их оксиды, при этом на платине окисление метанола проходит наиболее эффективно.

В настоящей работе исследовали окисление метанола в разбавленных водных растворах при помощи каталитически активных полимерных композитов с нанодисперсными металлами – Pt, Ag и Pd (3-5 масс. %). В качестве полимерной матрицы использовали промышленные сверхсшитые полистирольные сорбенты с различной структурой пор [1,2]. Концентрацию метанола в водных растворах определяли методом газовой хроматографии. Окисление метанола в водном растворе с концентрацией 230 мг/л, pH = 6, проводили в статических условиях при температуре от 26 до 70 ºС. Повышение температуры до 70 °С приводит к существенному увеличению конверсии метанола. При использовании бипористого сверхсшитого каталитического сорбента с платиной при 70 °С за 2 часа концентрация метанола снизилась на 84 %, т. е. до 37 мг/л; тогда как при 26 и 50 °С за 2 часа наблюдается снижение концентрации метанола всего на 20 %. Использование микропористого сверхсшитого каталитического сорбента с платиной при 70 °С привело к снижению концентрации метанола в водном растворе на 92 % за 30 мин и на 96 % за 1 ч, т. е. до концентрации метанола 18 и 9 мг/л соответственно. Также было изучено окисление кислородом воздуха метанола в водных растворах в присутствии аммиака (pH = 10). Окисление в таких водных средах проходит менее активно – концентрация метанола при 70 ºС за два часа снижалась лишь на 14-26 % (максимально до 170 мг метанола/л).

[1] Davankov V.A., Tsuyrupa M.P. Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials. Synthesis, properties, structure, and application, Amsterdam: Elsevier, 2011, 648 p.
[2] Hypersol-Macronet™ Sorbent resins, Purolite technical bulletin, The Purolite Company, UK, 1995, 11 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОМАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Луканина К.И. [1], Григорьев Т.Е. [1,2], Антипова К.Г.[1], Крашенинников С.В. [1], Чвалун С.Н.[1,3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия; [2]ИНЭОС РАН, Москва, Россия
[3]ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия; E-mail: lukanina.k@gmail.com

Среди широкого спектра исследований регенеративной медицины существенное место занимают высокотехнологичные биоискусственные системы, содержащие дифференцированные клеточные культуры. Подобные тканеинженерные конструкции способны имитировать архитектуру нативного внеклеточного матрикса. С точки зрения морфологии биоматриксы на основе децеллюляризованных каркасов для выращивания клеточных культур наиболее оптимально подходят для задач тканевой инженерии. Однако существует сложность в удалении клеточных компонентов, не принимающих участия в миграции и росте аутологичных клеток. В связи с этим предложена двухкомпонентная структура биоматрикса на основе волокон диацетата целлюлозы с губчатым наполнением хитозаном и коллагеном, которая аналогична нативному децеллюляризованному матриксу.

Волокнистая основа нетканого матрикса получена методом электроспиннинга из диацетата целлюлозы с молекулярной массой 50 кДа в этилацетате, губчатая компонента сформирована методом лиофильной сушки из растворов хитозана или коллагена с концентрациями от 0,1 до 2,2% вес. Весовая концентрация наполнителя пропорциональна концентрации раствора для пропитывания и изменялась от 0 до 60%.

В работе проведены механические испытания разработанных матриксов. Для большинства исследованных материалов характерен монотонный характер зависимостей напряжения от деформации, и он качественно мало отличается от кривых растяжения волокнистой основы. Однако при увеличении содержания хитозана в материале характер кривых существенно меняется. Незначительное, введение хитозанового наполнителя в структуру матрикса в 1,5-2 раза увеличивает прочность материала $\boldsymbol{\sigma_p}$ и в 2,5-3,5 раза $\boldsymbol{E}$. Снижение относительного удлинения матрикса $\boldsymbol{\varepsilon_p}$ на максимуме нагрузки при небольших концентрациях наполнителя обусловлено влиянием губчатой компоненты. Последующее возрастание относительного удлинения на максимуме нагрузки обусловлено формированием плотной взаимосвязанной непрерывной губко-волоконной структуры материла и, как следствие, росту сопротивления поперечной деформации пор в процессе растяжения. Дальнейшее введение хитозана в структуру матрикса до 20 раз увеличивает модуль Юнга и до 10 раз прочность материала. Таким образом, введение 60% добавки хитозана позволяет получить модуль Юнга до 600 МПа, при том, что это значение для кожи человека варьируется от 30 кПа–1000 МПа.

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-01361

ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Лю Сян Яо[1,2], Панова И.Г.[2], Спиридонов В.В[2].

Северо-Восточный нефтяной университет, Химический факультет, г. Дачин провинции Хэйлунцзян, Китай
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991 Ленинские горы, 1-3
E-mail:15134564468@126.com

Полиэлектролиты широко применяются в качестве флокулянтов для очистки сточных вод и в процессе водоподготовки в технологиях промышленного производства. Подавляющее большинство современных флокулянтов - это синтетические полимеры, содержащие четвертичные аммонийные или пиридиниевые группы и композиции на их основе. Наибольшее распространение получили флокулянты с участием полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ). В настоящее время особенно актуальной является проблема создания экологически безопасных флокулянтов, отвечающих требованиям зеленой химии. В настоящей работе рассмотрена возможность использования для очистки воды природного нетоксичного полианиона, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, и ее нестехиометрических комплексов с ПДАДМАХ. С этой целью изучены особенности связывания полимерными лигандами ионов двухвалентных и трехвалентных тяжелых металлов. Обнаружено, что полисахарид формирует водорастворимые комплексы с ионами Fe (II), Ni (II), Co(II) и водонерастворимые комплексы с ионами Fe (III), Cr (III), Cu(II), Cd (II). Полученные результаты, по-видимому, отражают возможность формирования ионных и координационных связей между функциональными группами полисахарида и гидратированного иона металла. Агрегация и осаждение частиц комплексов происходит в результате нейтрализации заряда и слипания гидрофобизованных полимерных молекул.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИДА МЕДИ (I)

Спиридонов В.В[1], Лю Сян Яо[1,2], Панова И.Г.[1], Зезин С.Б.[1], Ярославов А.А.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991 Ленинские горы, 1-3
[2] Северо-Восточный нефтяной университет, Химический факультет, г. Дачин провинции Хэйлунцзян, Китай
E-mail:15134564468@126.com

Актуальность разработки способов получения водорастворимых нанокомпозиционных материалов с регулируемым комплексом свойств связана с их применением для решения задач химического катализа. Для практического использования представляют интерес материалы с участием наночастиц оксида меди (1). Одним из наиболее эффективных методов стабилизации наночастиц является использование полиэлектролитов.

Композиционные материалы синтезировали путем восстановления сульфата меди боргидридом натрия в водном растворе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы при комнатной температуре. Получены водорастворимые композиционные материалы с высоким содержанием неорганической фазы (5–7масс.%). Для визуализации неорганических частиц, вошедших в состав полимерного композита, и выяснения их природы были использованы методы ТЕМ и РСА. Обнаружено, что размер неорганических частиц варьируется в диапазоне от 5 до 8 нм в диаметре. На дифрактограммах образцов присутствуют четкие рефлексы°, свидетельствующие о наличии кристаллической фазы, образованной Cu_2O. Методом ИК-спектроскопии изучена природа взаимодействий натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с наночастицами закиси меди, обеспечивающих их стабилизацию и агрегативную устойчивость.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА

Малахов С.Н., Чвалун С.Н.

«Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, г. Москва, площадь Академика Курчатова, д. 1.
E-mail: s.malakhov@mail.ru

Полилактид – биоразлагаемый полимер, получаемый из возобновляемого сырья – в последние годы нашел широкое применение: от производства упаковки и одноразовой посуды до создания медицинских изделий и хирургических материалов [1]. Одной из форм, в которую полилактид может быть переработан для дальнейшего использования, являются нетканые волокнистые материалы, получаемые методом электроформования полимера.

При создании изделий медицинского назначения важна химическая чистота получаемого материала и отсутствие остаточного растворителя, поэтому электроформования полилактида зачастую проводят из расплава. При этом для снижения диаметра образующихся волокон производят оптимизацию параметров проведения процесса формования, в т.ч. уменьшение скорости подачи расплава вплоть до 0,3 мл/ч [2] и ниже. С одной стороны, это позволяет получить материалы с достаточно тонкими волокнами (около 1 мкм), с другой – существенно затрудняет получение макроскопических образцов нетканых материалов. В то же время, в ряде случае подобная толщина волокон в конечном изделии не требуется.

В данной работе рассматривается получение нетканых материалов из полилактида электроформованием при высокой скорости подачи полимерного расплава (~70 мл/ч), что позволяет за короткое время получать образцы больших размеров. С использованием ранее разработанной установки [3] были получены микроволокнистые материалы со средним диаметром волокон 8-10 мкм, поверхностной плотностью до 100 г/м^2 и плотностью упаковки 6-9%. Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в больших углах было установлено, что в процессе электроформования происходит изменение надмолекулярной структуры полилактида: если исходный гранулярный полимер характеризуется наличием термодинамически стабильных кристаллов α-формы, то нетканые материалы являются аморфными, что обусловлено высокой скоростью охлаждения полимера в условиях вытяжки в сильном электрическом поле.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00931 мол_а).

Ссылки

[1] L.T. Sin, A.R. Rahmat, W.A.W.A. in: *Handb. Biopolym. Biodegrad. Plast. Prop. Process. Appl.*, Elsevier, **2013**, 11-54.
[2] H. Zhou, T.B. Green, Y.L. Joo, *Polymer*, **2006**, *47*, 7497-7505.
[3] С.Н. Малахов, А.Ю. Хоменко, С.И. Белоусов, А.М. Праздничный, С.Н. Чвалун, А.Д. Шепелев, А.К. Будыка, *Химические волокна*, **2009**, *№ 6*, 17-20.

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6 – ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Малахов С.Н., Чвалун С.Н.

«Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, г. Москва, площадь Академика Курчатова, д. 1.
E-mail: s.malakhov@mail.ru

Электроформование зарекомендовало себя как высокоэффективный метод получения нетканых волокнистых микро- и наноматериалов. В качестве исходных компонентов могут использоваться как растворы, так и расплавы полимеров, причем оба варианта имеют свои достоинства и недостатки.

Доклад посвящен изучению влияния параметров электроформования на структуру и свойства материалов, получаемых из раствора и расплава полиамида-6. Вязкость растворов и расплавов полиамида была определена методами капиллярной и ротационной вискозиметрии, электропроводность – методами кондуктометрии и диэлектрической спектроскопии. Полученные нетканые материалы были исследованы методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, что позволило рассчитать средний диаметр волокон (0,8-4 мкм при формовании из раствора и 2-20 мкм при формовании из расплава) и визуализировать морфологию их поверхности.

В результате исследования образцов методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в больших углах было обнаружено существенное изменение надмолекулярной структуры полимера, обусловленное чрезвычайно высокой скоростью вытяжки волокна и его быстрым отверждением в электрическом поле в процессе электроформования. В грануле чистого полиамида-6 преобладают кристаллы стабильной α-формы, которой соответствуют рефлексы (200) при $2\theta = 20.1°$ и (020)/(220) при 23.7°, но также содержится и небольшое количество кристаллов метастабильной γ-формы. Для нетканых материалов наблюдается существенное изменение картины рентгеновской дифракции, связанное с перераспределением интенсивности наблюдаемых рефлексов, обусловленным ростом содержания γ-формы, которой соответствуют рефлексы (002) при 21.3° и (200) при 21.1° соответственно. Отжиг нетканых материалов в вакууме сопровождается снижением содержания кристаллов γ-формы и увеличением доли α-формы, зависящими от времени и температуры отжига [1, 2].

Полученные нетканые материалы демонстрируют свойства поверхности, близкие к супергидрофобным.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00931 мол_а).

Ссылки

[1] С.Н. Малахов, А.В. Бакиров, П.В. Дмитряков, С.Н. Чвалун. *Журнал прикладной химии*, **2016**, *89(1)*, 140-148.

[2] С.Н. Малахов, С.И. Белоусов, М.А. Щербина, М.Ю. Мещанкина, С.Н. Чвалун, А.Д. Шепелев. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, **2016**, *58(2)*, 169-178.

ЛЕНГМЮРОВСКИЕ ПЛЕНКИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ(2-ОКСАЗОЛИНОВ) НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ: МОРФОЛОГИЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ РЕОЛОГИЯ

Малахова Ю.Н.[1,2], Кадина Ю.А.[1], Махмудова Ж.Г.[3], Миленин С.А.[3], Татаринова Е.А.[3], Курлыкин М.П.[4], Теньковцев А.В.[4], Бузин А.И.[3], Чвалун С.Н.[1-3], Музафаров А.М.[3,5]

[1] Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, пр-т Вернадского, 86
[2] Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, пл. Академика Курчатова, 1
[3] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная, 70
[4] Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр., 31
[5] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail: j.malakhova@mail.ru

Поли(2-оксазолины) обладают комплексом свойств: узкое молекулярно-массовое распределение, биосовместимость, низкая дисперсность, способность к модификации. Кроме того, они перспективны для создания новых полимерных материалов для биомедицинских применений [1]. В данной работе было изучено поведение как звездообразных поли(2-оксазолинов) на основе ядер карбосилановых дендримеров первой, второй и третьей генерации, так и олигомерного поли(2-оксазолинового) аналога одного луча оболочки.

Были получены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала при сжатии и расширении ленгмюровских пленок данных соединений. Морфология поверхности ленгмюровских пленок непосредственно на поверхности воды была исследована методом микроскопии под углом Брюстера, а пленок Ленгмюра-Блоджетт на твердых подложках – методом атомно-силовой микроскопии.

Дилатационная поверхностная реология ленгмюровских пленок на поверхности воды была изучена методом осцилляции барьеров, основанным на измерении отклика системы на возмущение равновесия на межфазной границе при приложении знакопеременной деформации сжатия-расширения с малыми амплитудами и частотами. Величина отклика определяется значением комплексной динамической поверхностной вязкоупругости ленгмюровской пленки. Преимуществом изучения дилатационной поверхностной реологии методом осцилляции барьеров является отсутствие изменения кривизны поверхности и использование малых амплитуд колебаний [2].

Благодарность
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№16-33-60194 мол_а_дк, №16-03-00379 а, №16-33-00955 а) с использованием оборудования ресурсных центров НИЦ «Курчатовский институт».

Ссылки
[1] Hoogenboom R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2009**, *48(43)*, 7978.
[2] Noskov B.A., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *15*, 229.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ КРЕЙЗОВАННОГО ПОЛИАМИДА – 6

Матушкина Н.Н., Струсовская Н.Л.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет. Москва, Ленинские Горы, 1, стр.3, 119991
E-mail: mnn@phys.chem.msu.ru

Механизм испарения жидкостей через полимерную непористую мембрану включает в себя стадии сорбции, диффузии и десорбции, а крейзинг является уникальным методом модификации полимеров, поэтому в работе было изучено влияние процесса крейзования пленок из поли-ε–капроамида (ПА-6) на их набухание и транспортные характеристики массопереноса в системе крейзованный ПА−6–вода–изопропанол.

Объектом исследования были промышленные пленки ПА−6 марки ПК−4, подвергнутые вытяжке в диоксане до 50, 90, 130 и 180 % (λ). В качестве сорбатов использовали воду, изопропанол и диоксан. Сорбцию изучали весовым методом. Эксперименты по первапорации проводили при 20°С в режиме испарения в вакуум. Результаты экспериментов показали, что при крезовании ПА-6 наблюдается некоторое увеличение сорбции воды (с 8,8±0,2 до 10,5±0,5 для λ = 50% и до 9,5±0,5 для λ = 90%) и изопропанола (с 8,8±0,1 до 10,9±0,8 для λ = 50% и до 10±1 для λ = 90%). Следовательно, проницаемость полимера также должна возрасти, что показывают данные, представленные на рисунке 1.

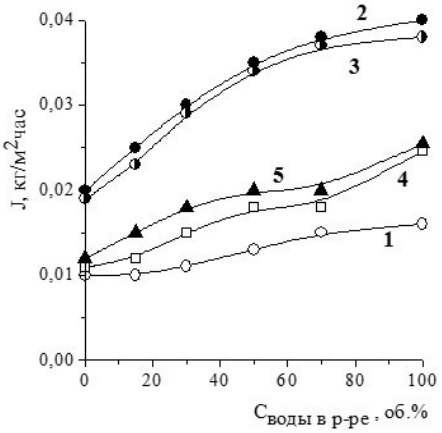


Рисунок 1. Концентрационные зависимости плотности потока J в системе крейзованный ПА−6–вода–изопропанол в процессе первапорации при 20°С, S = 2 см^2. 1 - λ=0%; 2 - λ=50%; 3 - λ=90%; 4 - λ=130%; 5 - λ=180%.

Полученные данные можно объяснить развитием межфазной поверхности при крейзинге, сопровождающимся образованием пор, которые схлопываются при высоких степенях растяжения, что мы и наблюдали в процессе работы. При используемых степенях вытяжки и толщине пленки (100 мкм) не образуется сквозная пористость, т.е. к диффузионному механизму массопереноса не добавляется капиллярное течение. Повышение эффективности первапорационного разделения водно-органических систем происходит без изменения селективности разделения.

ИЗУЧЕНИЕ ФЕНОМЕНА МНОЖЕСТВЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОМОЩИ НАНОКАЛОРИМЕТРИИ И СИНХРОТРОННОЙ НАНОФОКУСНОЙ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Мельников А.П.[1,2], Родыгин А.И.[1,2], Розенталь М.[3], Иванов Д.А. [1,2,4]

[1] *МГУ имени М.В. Ломоносова, ФФФХИ, лаборатория инженерного материаловедения, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва;*
[2] *МФТИ (государственный университет), лаборатория функциональных, органических и гибридных материалов, Институтский переулок, д.9., 141701, г. Долгопрудный, МО;*
[3] European Synchrotron Radiation Facility - *ESRF, 71, Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble CEDEX 9, France;*
[4] *Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse - IS2M, 15 Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France.*
E-mail: melnikov.al.pe@gmail.com

Работа посвящена разработке и применению нового экспериментального метода, сочетающего сверхбыструю in-situ калориметрию на чипе с синхротронной нанофокусной дифракцией рентгеновских лучей. Данный комплексный метод был применен для изучения процессов структурообразования в частично-кристаллических образцах типичного ароматического полиэфира, поли(триметилен терефталата) и объяснения механизмов множественного плавления данного полимера [1-4]. При помощи методов малоуглового рентгеновского рассеяния были проведены исследования эволюции структуры образцов с различными термическими историями. Показано, что при нагреве выше температуры кристаллизации хорошо ориентированные двухточечные дифрактограммы трансформируются в дифрактограммы типа «стрики», что свидетельствует о нарушении дальнего порядка в упаковке кристаллов поли(триметилен терефталата).

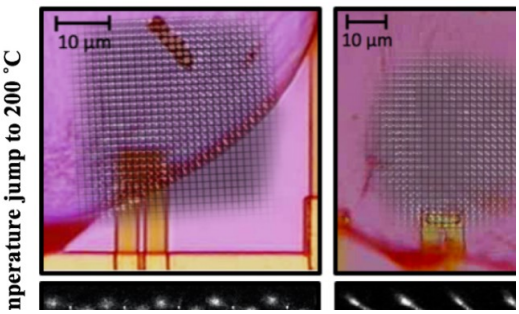


Рисунок 1. Микрофотографии и композитные изображения из двумерных дифрактограмм, полученных при исследованнии образцов поли(триметилен терефталата).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (соглашение № 14.578.21.0190 от 03.10.2016 г. (RFMEFI57816X0190)).

Ссылки
[1] А.П. Мельников, и др., *European Polymer Journal*, **2016**, *81*, 598.
[2] А.П. Мельников, и др., *Applied mechanics and materials*, **2015**, *788*, 136.
[3] А.П. Мельников, и др., *Nanotechnologies in Russia*, **2016**, *11*, NN5-6.
[4] М. Розенталь, и др., in: *"Fast Scanning Calorimetry"*, Springer, **2016**.

НАНОКАЛОРИМЕТРИЯ ВЫСОКОГО ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ И ЕЕ СОЧЕТАНИЕ С МИКРО- И НАНОФОКУСНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мельников А.П.[1,2], Родыгин А.И.[1,2], Розенталь М.[3], Иванов Д.А. [1,2,4]

[1] МГУ имени М.В. Ломоносова, ФФФХИ, лаборатория инженерного материаловедения, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва;
[2] МФТИ (государственный университет), лаборатория функциональных, органических и гибридных материалов, Институтский переулок, д.9., 141701, г. Долгопрудный, МО;
[3] European Synchrotron Radiation Facility - ESRF, 71, Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble CEDEX 9, France;
[4] Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse - IS2M, 15 Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France.
E-mail: melnikov.al.pe@gmail.com

Новый комплексный метод исследований, совмещающий нано- и микрофокусную рентгеновскую дифракцию и сверхбыструю калориметрию (рисунок 1, скорости нагрева/охлаждения - 10^3-10^5 °C/c) [1-4], был использован для исследования формирования микроструктуры и кинетики кристаллизации образцов поли(3-(2'-этил)гексилтиофена) (P3EHT), изотермически кристаллизованных из расплава в широком интервале температур. Кроме того, были поставлены эксперименты по in-situ нанокалориметрии и рентгеновской дифракции с высоким температурным и временным разрешением (нагревы со скоростью до 2000 °C/c, съемка рентгеновских дифрактограмм каждую 1 мс) для исследования фазового поведения закристаллизованных образцов.

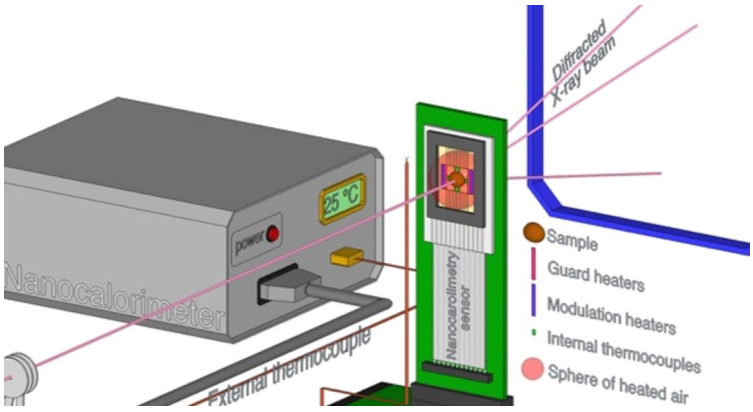


Рисунок 1. Схематическое представление установки, совмещающей нано- и микрофокусную рентгеновскую дифракцию и сверхбыструю калориметрию [1-5].

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (соглашение № 14.604.21.0072 от 28.07.2016 г. (RFMEFI61616X0072)).

Ссылки

[1] А.П. Мельников, и др., *European Polymer Journal*, **2016**, *81*, 598.
[2] А.П. Мельников, и др., *Applied mechanics and materials*, **2015**, *788*, 136.
[3] А.П. Мельников, и др., *Nanotechnologies in Russia*, **2016**, *11*, NN5-6.
[4] М. Розенталь, и др., in: *"Fast Scanning Calorimetry"*, Springer, **2016**.

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОТЖИГА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Мерекалов А.С.[1], Дериков Я.И.[1], Ежов А.А.[1,2], Кудрявцев Я.В.[1]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект 29
[2] Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Ленинские горы
E-mail: alexis@ips.ac.ru

Отжиг с использованием температурного градиента (зонная плавка) представляет собой хорошо известный процесс очистки кристаллических материалов. Установка включает в себя блоки нагревателя и охладителя, создающие температурный градиент, медленно перемещающийся вдоль образца [1]. Такая термическая обработка может быть использована для создания высокоупорядоченных микроструктур в полимерных материалах, в частности, путем направленной самосборки пленок из блок-сополимеров [2]. При так называемой холодной зонной плавке сополимер не нагревается выше температуры перехода порядок-беспорядок, что препятствует термической деструкции. Хотя в работе [3] показана возможность создания упорядоченных доменов микронного размера, механизм этого процесса остается до конца не изучен.

Целью данной работы является разработка универсальной установки для экспериментального исследования процессов, происходящих в полимерных тонких пленках в условиях холодной зонной плавки. На сегодняшний день создан прототип, в котором вдоль кремниевой подложки с полимерной пленкой движется модуль, состоящий из блоков охладитель-нагреватель-охладитель. Система находится внутри герметичного пластикового контейнера, наполненного сухим аргоном. Четыре тепловых датчика используются для контроля температуры, регулируемой от -20°C (охладитель) до +200 °C (нагреватель) с точностью до 0.1 °C. Температурный градиент достигает значения 50 °C/мм. Скорость перемещения тепловой зоны меняется от 0.06 до 4 мкм/сек (предполагается, что размер упорядоченных областей пленки увеличивается со снижением скорости). Структура осажденных полимерных пленок и кремниевой подложки контролируется с помощью атомно-силового микроскопа.

Устройство будет применяться для изучения процессов упорядочения в пленках сополимера различной химической природы, состава и строения, а также в композиционных материалах на основе полимеров, содержащих наночастицы.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00531)

Литература

[1] A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryte. *J. Phys. E: Sci. Instrum.,* **1976**, *9*, 927.
[2] H. Hu, M. Gopinadhan, C.O. Osuji. *Soft Matter,* **2014***, 10,* 3867.
[3] G. Singh, K.G. Yager, D.-M. Smilgies, M.M. Kulkarni, D.G. Bucknall, A. Karim. *Macromolecules,* **2012***, 45,* 7107

АНАЛИЗ ОСТРОВКОВОЙ СТАДИИ РОСТА ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Митько А.С.[1], Завьялов С.А.[1], Несмелов А.А.[1], Стрельцов Д.Р.[2], Чвалун Д.Р.[1]

[1] НИЦ «Курчатовский институт», Москва, ул.ак.Курчатова, д.1
[2] ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова, ул. Профсоюзная, д.70
E-mail:
medvedeva.as@gmail.com

Поли-пара-ксилилен (ППК) – кристаллический полимер, устойчивый к химическим воздействиям, обладающий высокими барьерными свойствами, низкой влагопроницаемостью[1]. Пленки ППК формируют методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП), что позволяет получить сплошные покрытия без остаточного растворителя даже на подложках достаточно сложной формы[2]. Так как итоговые свойства материала во многом зависят от начальных стадий формирования, изучение субмонослойного роста ППК является важной задачей.

Целью данной работы было изучение эволюции формирования островковых пленок ППК в рамках теории динамического скейлинга[3]. Для этого методом ГПП был получен ряд покрытий на кремниевых подложках[4] при различных температурах осаждения и временах процесса. Образцы были исследованы методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме.

Обнаружено влияние температуры подложки и времени процесса на структурные характеристики островковых пленок (концентрацию полимерных островков на единицу площади, их размер, спектр распределения по размерам, степень заполнения поверхности при начале коалесценции). При понижении температуры подложки происходит уменьшение предельной плотности островков, в то время, как атомистическая теория роста тонких пленок предсказывает обратное[5]. Также отмечено значительное снижение скорости роста заполнения поверхности, происходящее при переходе к режиму коалесценции.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-29-01267).

Ссылки

[1] W.F. Beach, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology 3rd ed. Wiley, New Jersey,* **2004**
[2] M.He, P.-I Wang, T.-M. Lu, *Langmuir,* **2011**, *27*, 5107–5111
[3] J. G. Amar, F. Family, *Physical Review Letters,* **1995**, *74(11)*, 2066–2069
[4] Стрельцов Д.Р., Григорьев Е.И., Дмитряков П.В., Ерина Н.А., Маилян К.А., Пебалк А.В., Чвалун С.Н., *Высокомолекулярные соединения*, 2009, *51*(8), 1444-1453.
[5] Трофимов В.И, Осадченко В.А., *Рост и морфология тонких пленок, Энергоатомиздат, Москва,* **1993**

АДАПТИВНЫЕ СЕТЧАТЫЕ СТРУКТУРЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ «ЖИВЫМИ» ПОЛИМЕРАМИ И МАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Молчанов В.С., Плетнева В.А., Филиппова О.Е.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Физический факультет 119991, Москва, Ленинские горы 1, стр.2
E-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

«Живыми» полимерами в литературе часто называют мицеллярные цепи поверхностно-активного вещества (ПАВ) – это гибкие цилиндрические мицеллы микронной длины. Такие полимероподобные агрегаты изменяют реологические свойства водного раствора уже при невысоких концентрациях ниже 100 мМ. Значительные изменения свойств происходят благодаря высокой длине в несколько десятков микрон, в результате чего они подобно полимерным цепям переплетаются и образуют сетку топологических зацеплений, обладающую вязкоупругими свойствами. Но в отличие от полимерных цепей мицеллярные цепи образованы слабыми нековалентными связями, поэтому длина мицелл зависит от многих параметров, например, количества ПАВ или соли. Данная работа нацелена на разработку способа создания более прочных сеток «живых» полимеров путем внедрения в систему субмикронных частиц, сшивающих цепи и обладающих так же магнитными свойствами.

В работе обнаружено, что суспензии частиц магнетита и «живых» полимеров в присутствии соли показывают высокую стабильность к седиментации, которая может быть объяснена связыванием частиц с энергетически невыгодными концами мицелл. Показано, что добавление частиц в систему увеличивает вязкость, модуль упругости и время релаксации, что указывает на образование дополнительных мультифункциональных сшивок между частицами и мицеллами. Обнаружено, что по мере увеличения количества частиц модуль упругости выходит на насыщение, указывая на то, что все свободные концы мицелл присоединились к частицам. Другое важное свойство такой адаптивной сетчатой структуры – чувствительность к магнитному полю. В однородном магнитном поле, направленном перпендикулярно направлению сдвига, раствор проявляет реологические свойства упругого тела, т.е. модуль накоплений не зависит от времени воздействия и существенно превосходит модуль потерь. Так же обнаружен предел текучести – критическое значение приложенного напряжения, ниже которого образец не течет. Такое поведение известно как магнетореологический эффект и объясняется выстраиванием магнитных частиц в цепочечные структуры вдоль силовых линий поля.

Таким образом, в работе создана адаптичная сетчатая структура, обладающая перестраиваемой матрицей и магниточувствительным наполнителем.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта №15-33-70046 «мол_а_мос».

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИВОВ НА ИХ АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Москалец А. П.[1-3], Иноземцев В. А.[4], Фельдштейн М. М.[2]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
[2] Лаборатория адгезивов на основе интерполимерных комплексов, МГУ имени М. В. Ломоносова
[3] Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова
[4] Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова
Москва 119334, ул. Вавилова д. 28, a.p.moscalets@gmail.com

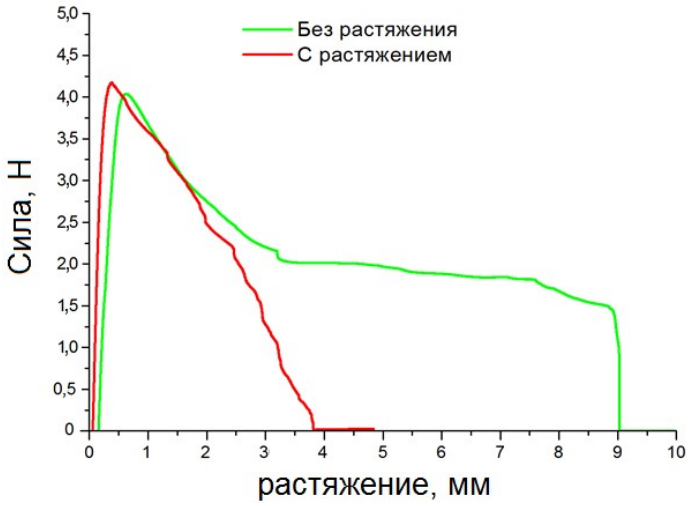


Рисунок 1. Влияние одноосного растяжения на кривые зондирования липкости ЧДА на основе ПВП–ПЭГ (3:2). Время формирования контакта 1 с. Прижимающая сила 10 Н. Площадь поперечного сечения штока 28 мм^2. Скорость растяжения 0.1 мм/с, T = 298 K.

Нам представляется, что процессы, приводящие к «морщинам» на поверхности исследованных нами чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА) [1], и к удалению адгезионных лент растяжением [2] имеет одну и ту же природу. В обоих случаях потеря адгезии происходит при растяжении адгезионного материала выше некоторого порога.

Несмотря на отсутствие каких-либо сомнений в том, что процесс ориентирования цепей оказывает существенное влияние на адгезионные свойства полимеров, не ясно как объяснить это явление с молекулярной точки зрения. В настоящей работе авторы впервые начали систематические исследования отлипания при растяжении на хорошо изученном нами модельном ЧДА на основе поливинилпирролидона (ПВП) и полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Экспериментальная установка позволяет проводить изучение адгезионных свойств методом зондирования липкости одноосно ориентированных (в направлении, перпендикулярном движению штока) липких лент. Мы обнаружили, что адгезионные свойства ЧДА на основе ПВП-ПЭГ в значительной степени зависят от напряжения растяжения (Рис. 1) и соотношения компонентов. Примечательно, что для высоких концентраций ПВП адгезионные пленки становятся совершенно нелипкими при достаточно больших напряжениях растяжения. Мы также попытались объяснить наблюдаемые явления с молекулярной точки зрения и разработали для этого простую модель.

1. M. M. Feldstein *et al. Thermo-Switchable Pressure-Sensitive Adhesives Based on Poly(N-vinyl caprolactam) Non-Covalently Cross-Linked by Poly(ethylene glycol). Macromolecules* *47*(16), **2014**, 5759-5767
2. US Patent 5516581

СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА: ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ КР

Муталова Р.Ф.[1], Прохоров К.А.[2]

[1] Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный, 141701, Московская область, Институтский пер. 9
[2] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, 119991, ул. Вавилова 38
E-mail: 41615nerenata@gmail.com

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является мощным инструментом исследования структуры полимерных материалов. В работе изучаются спектры КР расплавных смесей изотактического полипропилена (ПП) и двух видов полиэтилена – низкой плотности (ПЭНП) и высокой плотности. ПЭ и ПП являются термодинамически несовместимыми полимерами с сильно отличающимися температурами плавления/кристаллизации и скоростями кристаллизации. Поэтому структура и свойства таких смесей зависят не только от содержания и свойств исходных полимеров, но и от условий приготовления.

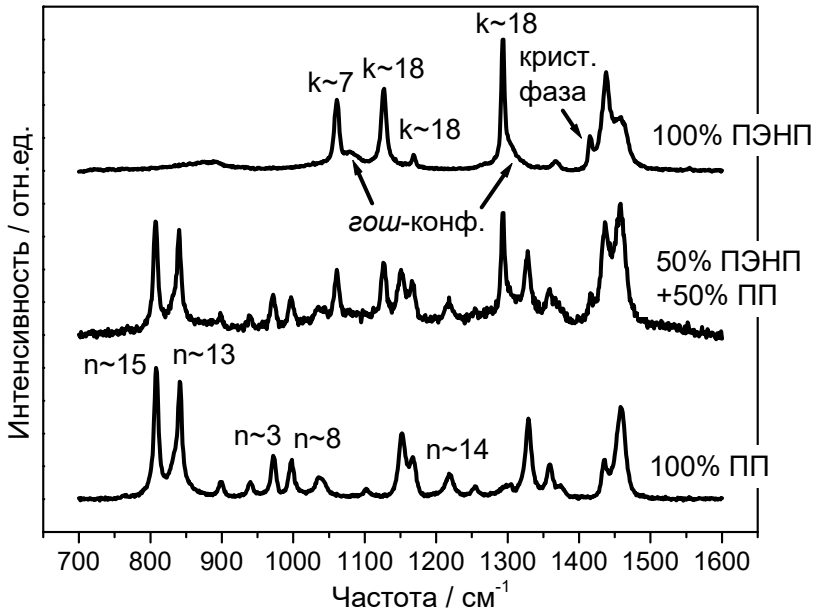


Рисунок 1. Спектры КР изотактического ПП, ПЭНП и смеси 50% ПЭНП + 50% ПП.

В спектрах КР полимеров наблюдаются линии, отвечающие колебаниям макромолекул в различных конфигурационных, конформационных и фазовых состояниях. В качестве примера Рисунок 1 демонстрирует спектры КР смеси ПЭНП/ПП с содержанием компонент 50/50 и спектры исходных полимеров. Числа ***k*** и ***n*** соответствуют минимальной длине конформационно упорядоченной последовательности звеньев мономера, при которой **полоса регулярности** появляется в спектре КР. ***k*** **–** число CH_2 групп в последовательности *транс*-конформеров, ***n*** - число мономерных единиц изотактического ПП в последовательности в конформации спирали.

Наш метод позволил определить зависимость степени кристалличности и конформационного состава отдельных компонент готовой смеси как от технологии ее получения, так и от структуры и содержания исходных полимеров.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ С ОБРАЗЦОМ МАГНИТОАКТИВНОГО ЭЛАСТОМЕРА

Наджарьян Т.А.[1], Алёхина Ю.А.[1], Макарова Л.А.[1], Степанов Г.В.[2], Перов Н.С.[1], Крамаренко Е.Ю.[1]

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

[2] Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, ул. Вавилова, 28

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

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) представляют собой мягкую полимерную матрицу с зашитыми в неё частицами ферромагнитного наполнителя. Такой состав композита позволяет менять его механические и магнитные свойства в широких пределах путём прикладывания и изменения внешнего по отношению к образцу магнитного поля. Магнитоактивные эластомеры могут применяться в любых устройствах, где необходим контроль свойств их механических элементов. Данная работа направлена на изучение взаимодействия системы постоянных магнитов и образца МАЭ различных конфигураций с целью создания фиксатора сетчатки глаза для применения в глазной хирургии.

Моделирование производится при помощи программного пакета COMSOL Multiphysics, реализующего метод конечных элементов. Рассматриваются постоянные магниты и образцы МАЭ различных форм, размеров и иных геометрических параметров. Определяются конфигурация магнитного поля и параметры взаимодействия. При моделировании учитываются два важных фактора: неоднородность распределения намагниченности в магнитах, вызванная наличием размагничивания, и зависимость магнитной проницаемости образца от поля в его объёме с учётом форм-фактора. Также рассматриваются изменения в структурных свойствах образца, вызванные внешним магнитным полем.

Были получены зависимости силы взаимодействия от расстояния между системой магнитов и образцом МАЭ и от других геометрических параметров полной системы. В результате также были получены картины распределения давления по поверхности образца. Рассмотрению и анализу подвергались конфигурации магнитов с параллельной и антипараллельной направленностью намагниченности. Решалась задача о смещении образца относительно центра симметрии магнитной системы и возникающих при этом тангенциальных силах. Численное моделирование сопровождалось реальным экспериментом, демонстрировавшим справедливость проведённых расчётов. Полученные результаты говорят о перспективности применения МАЭ для решения задач глазной хирургии.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-15-00208).

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИАМИДА 1010 И СТЕКЛОВОЛОКНА СО СМАЗКАМИ

Никифоров А.А.[1], Охотина Н.А.[1], Вольфсон С.И.[1], Ринберг Р.[2], Кролл Л.[2]

[1] ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса 68
E-mail: antonnikifor@gmail.com
[2] Хемницкий технический университет, 09111, Хемниц, Германия, штрассе де Национе, 62

В настоящее время растёт актуальность использования материалов из возобновляемых источников сырья. Одним из таких материалов является полиамид 1010. Его получают на основе себациновой кислоты и деканметилендиамина, являющихся производными касторового масла.

В настоящей работе были получены композиции на основе полиамида 1010 и стекловолокна со смазками различной природы. Композиты получали путём переработки на двухшнековом экструдере. Образцы для испытаний изготавливали методом литья под давлением. Так как длина волокон оказывает существенное влияние на физико-механические свойства композиций, представляло интерес оценить влияние смазок на изменение длины стекловолокна. Также в работе оценивали реологические и физико-механические свойства материалов.

Было отмечено, что введение большинства смазок приводит к снижению степени разрушения волокон после переработки на экструдере, однако после литья под давлением это снижение менее заметно. Отмечается также падение прочностных показателей композиций со стекловолокном. Данный эффект предположительно объясняется тем, что смазки ухудшают взаимодействие между матрицей и волокном. Исключение составила смазка из группы монтанных восков производства „Clariant“. В то же время при введении смазок улучшаются реологические характеристики, что позволяет перерабатывать полученные композиции при более мягких условиях.

ИЗУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ПОЛИСАХАРИДА ГЕЛЛАНА

Нурахметова Ж.А.[1,2], Сигитов В.Б.[2], Кудайбергенов С.Е.[1,2]

[1] *Лаборатория Инженерного Профиля, КазНИТУ имени К.И.Сатпаева, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева 22, Казахстан*

[2] *Институт полимерных материалов и технологий, 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева 22, Казахстан,*

E-mail: nurakhmetova86@mail.ru

Геллан - природный полисахарид, полученный из биомассы аэробной ферментацией с помощью микроорганизмов *Sphingomonas elodea* [1], широко используется в пищевой промышленности в качестве загустителя, эмульгатора и стабилизатора, а также в медицине при производстве лекарственных капсул с мягкой и твердой оболочкой. Уникальная способность геллана состоит в способности образовывать гели с ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Нами методами вискозиметрии, визуального наблюдения и СЭМ детально исследованы особенности золь-гель перехода геллана в модельных солевых растворах и пластовой воде (ПВ) месторождения Каражанбас с общей минерализацией 73 г/л. Установлено, что при 10-40 об.% ПВ формируется стабильный слабоструктурированный гель, способный переходить в золь при снижении концентрации соли. Повышение концентрации ПВ ведет к формированию сильноструктурированного геля, который со временем переходит в плотной осадок (рисунок).

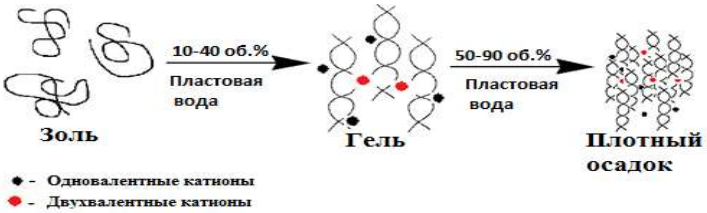


Рисунок. Золь-гель переходы геллана

В опытно-промышленных условиях продемонстрирована возможность применения геллана в качестве загустителя воды в технологии полимерного заводнения для увеличения нефтеотдачи пластов [2]. Разработаны рецептуры новых полисахаридных буровых растворов для бурения горизонтальных и наклонно-направленных скважин в сложных горно-геологических условиях, в которых геллан выступает в роли структурообразователя [3].

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (Грант № 4410/ГФ4, 2015-2017).

Ссылки

[1] Morris E.R., Katsuyoshi N., Rinaudo M., *Food Hydrocolloids*, **2012**, *28*, P.373-411.

[2] Ибрагимов Р.Ш., Гусенов И.Ш., Татыханова Г.С., Адилов Ж.М., Абдуллин Х.А., Кудайбергенов С.Е., *Вестник национальной инженерной академии РК*, **2012**, *43*, С. 95-101.

[3] Нурахметова Ж.А., Гусенов И.Ш., Сигитов В.Б., Кудайбергенов С.Е., *Вестник КазНУ*, **2015**, 79, С.4-11.

АДГЕЗИОННАЯ ПРОПИТКА ПОЛИУРЕТАНОВЫМИ ДИСПЕРСИЯМИ ЦЕЛЬНОТКАННОГО КАРКАСА ТРАНСПОРТЕРНЫХ ЛЕНТ ДЛЯ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Нурисламов А.Д., **Зенитова Л.А., ***Гильфанов М.М.

**ОУ "Лицей-интернат для одаренных детей имени академика П.А. Кирпичникова с углубленным изучением химии" ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»*
***ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»*
****ООО «ГК» «СКТС»*
E-mail: aaarrrttt-art@mail.ru

В горнодобывающей промышленности для транспортировки ископаемых широко используются транспортеры, основным рабочим органом которых является непрерывно движущаяся лента. Материал из которого эта лента изготавливается должен обладать высокой прочностью, определенной твердостью, эластичностью, стойкостью к истиранию и проколам. Кроме того, учитывая условия ее эксплуатации в шахтах в замкнутом объеме, материал ленты также должен быть негорючим.

Традиционно в качестве материала транспортерных лент используется резина на основе каучуков, обладающих вышеперечисленными показателями. С целью удешевления материала транспортерной ленты используют специальную конструкцию, состоящую из текстильной основы (цельнотканый каркас-ЦТК), покрытой с обеих сторон резиной.

Для увеличения адгезии между резиной и ЦТК последний пропитывают адгезионными составами.

В настоящее время в горнодобывающей промышленности используются транспортерные ленты импортного производства. С целью импорто-замещения разработана отечественная ткань транспортерной ленты на основе трех типов волокон: хлопкового, полиамидного и полиэфирного. В качестве объекта исследования был выбран ЦТК-2000 новой конструкции, состоящей из соединенных между собой нитями утка две одинаковые ткани, в которых тканые элементы чередуются с участками непереплетенных с основной крестообразно расположенными относительно друг друга нитями утка. Поэтому на поверхности такой ткани при ее обработке пропитывающим составом будет иметь место и адгезионная и когезионная связи.

В качестве адгезионной пропитки использовались разработанные на кафедре технологии синтетического каучука КНИТУ водные полиуретановые дисперсии на основе сложных и простых полиэфиров и толуилендиизоцианата концентрацией от 30 до 50% масс.

Исследовалась пропитываемость и емкость нитей тканей по отношению к разработанным уретановым дисперсиям, а также условия их отверждения.

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-АМИНО-7-МЕТИЛАМИНО-2-МЕТИЛФЕНАЗИНА

Озкан С.Ж.[1], Карпачева Г.П.[1], Чернавский П.А.[2], Дзидзигури Э.Л.[3], Бондаренко Г.Н.[1], Шандрюк Г.А.[1]

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

[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, 1-3*

[3] *Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов», 119049, Москва, Ленинский пр., 4*

E-mail:ozkan@ips.ac.ru

Перспективы создания гибридных наноматериалов, включающих полимеры с системой сопряжения и углеродные нанотрубки (УНТ), связаны с возможным проявлением синергетического эффекта и, как следствие, расширением областей практического применения. Особое место в этом классе гибридных материалов занимают магнитные нанокомпозиты. Уникальность таких наноматериалов состоит в том, что они демонстрируют одновременно хорошие электрические и магнитные свойства. В настоящей работе впервые разработан метод синтеза полимер-металл-углеродного нанокомпозита на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) [1] и наночастиц магнетита, закрепленных на одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ) (d = 1.4–1.6 нм, l = 0.5–1.5 мкм). Гибридные трехкомпонентные наноматериалы Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ получены в условиях *in situ* окислительной полимеризации 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида (нейтрального красного) в водном растворе ацетонитрила в присутствии наночастиц Fe_3O_4, закрепленных на поверхности ОУНТ. Формирование гибридного дисперсного наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ включает: синтез наночастиц Fe_3O_4, закрепленных на ОУНТ; закрепление мономера на поверхности предварительно полученного нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ, внесенного в реакционную среду синтеза наноматериала, с последующей *in situ* полимеризацией в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя. Закрепление наночастиц магнетита на поверхности ОУНТ осуществляется непосредственно в щелочной среде синтеза наночастиц Fe_3O_4. Образование нанокомпозита на основе Fe_3O_4 подтверждено методом РФА. На дифрактограмме наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ четко идентифицируются пики отражения Fe_3O_4 в области углов рассеяния 2θ = 46.1°, 54.2°, 66.9°, 84.8°, 91.2°, 102.2° (CrK_α-излучение). По данным ПЭМ наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $2 < d < 8$ нм. По результатам РСА рассчитано распределение по размерам областей когерентного рассеяния в наночастицах Fe_3O_4. Около 95–97% кристаллитов Fe_3O_4 имеют размеры до 8 нм. Полученный нанокомпозитный материал Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ является электропроводящим, суперпарамагнитным и термостабильным. Намагниченность насыщения M_S зависит от концентрации железа и составляет 17.65–47.24 emu/g. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $\kappa_n = M_R/M_S \sim 0$. ПАММФ теряет половину первоначальной массы в инертной атмосфере при 865 °C. В нанокомпозите при 1000 °C остаток составляет 51%. Включение в состав наноматериала ОУНТ (3–10 мас. % от мономера) приводит к значительному увеличению на 6–7 порядков величины электропроводности нанокомпозитов по сравнению с электропроводностью ПАММФ.

[1] Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Колягин Ю.Г. *Высокомолек. соед. Б*, **2015**, *57*, 113.

НАНОКОМПОЗИТЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ И ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН

Остаева Г.Ю., Исаева И.Ю., Перекрестов А.Е., Кошелев А.В.

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

При восстановлении ионов металла в разбавленном растворе полимера формируются золи с малым размером наночастиц металла и узким распределением частиц по размерам. Эти результаты хорошо объясняются в рамках теории псевдоматричных процессов [1], базирующейся на фундаментальном свойстве макромолекул – кооперативности их нековалентного взаимодействия с объектами коллоидной степени дисперсности (частицами твердой фазы, мицеллами ПАВ). Аналогичным образом макромолекулы могут взаимодействовать и с частицами металла, которые растут на поверхности другого металла. Кроме того, способность полимера взаимодействовать с металлическими наночастицами металла не должна зависеть от того, на какой поверхности они растут и что является источником электронов для восстановления ионов металла.

Методами РФА, ТГА, СЭМ нами установлено, что при восстановлении Cu^{2+} на поверхности более активного металла – железа за счет электрохимической реакции в водных растворах $CuSO_4$ и поли-N-винилпирролидона (ПВП) образуется нанокомпозит, состоящий из наночастиц меди и полимера. На примере электролиза водных растворов смесей $CuSO_4$ с ПВП показано, что на катоде осаждается не чистая медь, а нанокомпозит, включающий наночастицы меди и полимер.

Введение в реакционную систему ПВП приводит к существенному изменению структуры продукта восстановления ионов меди, формирующегося как на поверхности железа, так и на катоде. Частицы продуктов восстановления меди в присутствии ПВП состоят из более мелких частиц и более однородны по размеру и форме, чем частицы, образовавшиеся в отсутствии полимера. Кроме того, взаимодействие полимера с поверхностью формирующихся наночастиц меди приводит к повышению устойчивости частиц меди к окислению.

Изучено влияние молекулярной массы ПВП и условий восстановления ионов меди на состав и размерные характеристики нанокомпозитов, включающих медьсодержащие наночастицы и полимер. Полученные нанокомпозиты использованы как прекурсоры катализатора азотирования стали. Установлено, что каталитическая активность термоокисленного продукта, образующегося из нанокомпозита, выше, чем из меди, не модифицированной полимером.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00337).

[1] Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A. 1999. № 151. P. 399.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ

Панфилова О. А.[1], Охотина Н. А. [1], Вольфсон С. И. [1], Каримова А. Р. [1], Баранец И. В. [2]

[1]ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
E-mail: kuznetsova90@bk.ru
[2]ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) – особый класс полимерных композиционных материалов. Благодаря совмещению термопласта и эластомера в процессе смешения с одновременной вулканизацией каучуковой фазы, формируется гетерогенный материал, в котором в качестве дисперсной фазы выступают частицы вулканизованного каучука, равномерно распределенные в матрице термопласта. Подобная структура позволяет материалу обладать в условиях эксплуатации свойствами сшитых эластомеров, а при высоких температурах – перерабатываться, подобно термопластам [1].

Выбор типа используемых при изготовлении ТПВ полимеров определяет конечные свойства материала. В настоящей работе в качестве матрицы ТПВ был выбран наиболее широко распространенный полиолефин – полипропилен (ПП); в качестве неполярного каучука, хорошо совмещающегося с полипропиленом и обеспечивающего высокий уровень упруго-прочностных свойств – изопреновый каучук СКИ-3. Для повышения стойкости композиции к действию агрессивных сред использовался сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты БНКС-28АМН. Для вулканизации каучуковой фазы применялась серно-ускорительная вулканизующая система.

ТПВ получали при высокоскоростном и высокотемпературном смешении в смесителе закрытого типа. Далее материал перерабатывали методом экструзии и литья под давлением. Согласно результатам физико-механических испытаний, оптимальное соотношение компонентов СКИ-3: БНКС-28АМН: ПП составляет 60: 10: 30 [2].

Морфология ТПВ исследовалась методом оптической микроскопии. Оценивалось влияние технологических параметров на формирование структуры конечного материала. Для образцов, полученных как экструзией, так и литьем под давлением, было показано, что при формировании структуры ТПВ происходит диспергирование каучуков в матрице ПП, однако, в образцах, полученных экструзией, наблюдается градиент распределения частиц эластомера в ПП: так, внутренние слои обогащены каучуком, в то время, как наружные слои характеризуется малой эластификацией. Образцы, полученные литьем, характеризуются отсутствием градиента распределения полимерных компонентов по объему и повышенной кристалличностью матрицы, способствующей упрочнению ТПВ.

Ссылки

[1] Холден Д., Крихельдорф Х. Р., Куирк Р. П. *Термоэластопласты*. **2011**. –720 с.
[2] С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, О.А. Панфилова [и др.] *Вестник Казанского технологического университета*. - **2015.** *Т. 18, № 14.* С. 90-92.

ОБРАЗОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМАХ ГЕЛЛАН-КСАНТАН И ГЕЛЛАН-КРАХМАЛ

Песириди Я.Ю.[1,2], Нурахметова Ж.А.[1,2], Сырымбетов М.Б.[1], Сигитов В.Б.[1], Кудайбергенов С.Е.[1,2].

[1] *Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы, Казахстан*
[2] *Лаборатория Инженерного Профиля, КазНТУ имени К.И.Сатпаева*

В представленной работе исследовано поведение природных полисахаридов: низкоацилированного геллана, анионного ксантана и неионогенного крахмала в водных растворах индивидуальных полисахаридов, а также в смесей геллан-ксантан и геллан-крахмал различного состава. Интерес к этим полисахаридам обусловлен их широким применением в биотехнологии, пищевой и фармацевтической промышленности, нефтегазовом секторе и т.д.

При проведении исследований использованы методы капиллярной и ротационной вискозиметрии, pH- и кондуктометрии, динамического светорассеяния.

Для исследования процессов взаимодействия в системах геллан-ксантан, геллан-крахмал изучено влияние состава и концентрации биополимеров в смеси, присутствия соли KCl и $CaCl_2$ и температуры на значения приведенной вязкости ($\eta_{пр.}/C$), pH среды, электропроводности, ζ-потенциала, гидродинамического размера клубка макромолекул и напряжения сдвига кривых течения растворов.

Установлено, что в отсутствии соли, наблюдается формирование интерполимерных комплексов (ИПК) различного состава, которые стабилизированы межмолекулярными H-связями. Можно предположить, что в формировании межмолекулярных H-связей в системе геллан-ксантан принимают участие атомы кислорода D-глюкуроновой кислоты, расположенные рядом с отрицательно-заряженными карбоксильными группами, и гидроксильными группами геллана. Это подтверждается данными изменения ζ-потенциала ИПК, по сравнению с ζ-потенциалом геллана и ксантана. В формировании межмолекулярных H-связей в системе геллан-крахмал, участвуют OH группы крахмала и атом кислорода соединяющий *β*-D-глюкозу с *β*-D-глюкуроновой кислотой и гидроксильные группы геллана. При этом снижение ζ-потенциала ИПК, указывает на частичное подавление ионизации карбоксильных групп геллана за счет индуктивного эффекта между $–COO^-$ группами *β*-D-глюкуроновой кислоты и близко расположенным атомом кислорода геллана, участвущем в формировании межмолекулярных H-связей. Составы ИПК, полученные из данных по изменению приведенной вязкости, pH-среды, ζ-потенциала и напряжению сдвига идентичны.

В присутствие солей KCl и $CaCl_2$ в системах геллан-ксантан и геллан-крахмал происходит дополнительное сшивание ИПК за счет формирования внутри- и межмолекулярных электростатических взаимодействий между отрицательно заряженными карбоксильными группами геллана и ксантана и катионами калия или кальция.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ХИТОЗАН – ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Герасимов В.К., Хасбиуллин Р.Р.

ФГУБ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
г. Москва, Ленинский пр., д.31, кор.4, petrttt@mail.ru

Композиции хитозана и ПВС - перспективные материалы биомедицинского назначения. В настоящей работе обобщены результаты комплексного исследования растворимости и фазовой структуры смесей хитозана и ПВС и впервые построены диаграммы фазового состояния систем (рис.1). Показано, что смеси хитозана с ПВС характеризуются сложным аморфно-кристаллическим равновесием, обладают линиями ликвидуса, бинодальными и синодальными кривыми, верхней критической температурой смешения. Результаты расчетов подтверждены данными структурно-морфологических исследований.

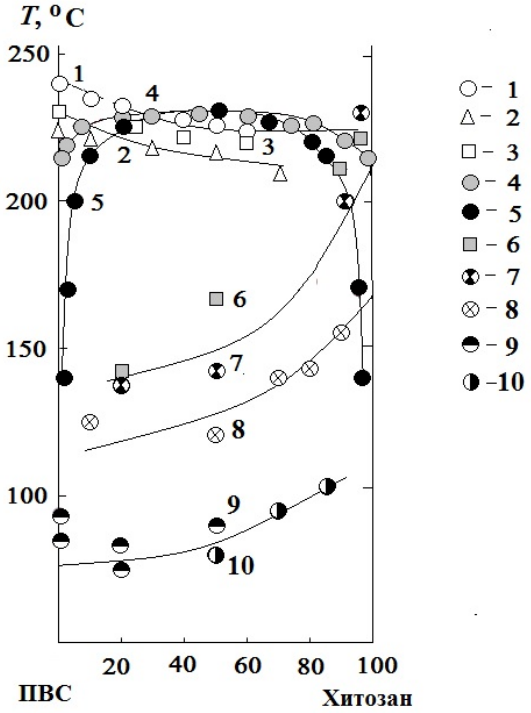


Рисунок 1. Диаграммы фазовых и физических состояний системы хитозан – ПВС: 1 - $T_{пл}$ [1]; 2 - $T_{пл}$ [2]; 3 - $T_{пл}$ по результатам наших измерений; 4 – бинодаль и 5 – спинодаль, рассчитанные из данных по депрессии $T_{пл}$; 6 - $T_{ст}$ хитозана ММ 471 кДа [1]; 7 - $T_{ст}$ хитозана ММ 1400 кДа [1]; 8 - $T_{ст}$ хитозана [2], 9 - $T_{ст}$ ПВС [1]; 10 - $T_{ст}$ ПВС [2].

Ссылки

[1] *Levandowska K. /* Thermochimica Acta, 2009, v. 493, p. 42.

[2] Sashina E.S., Janowska G., Zaborski M, Vnuchkin V. / J. of Thermal Analysis and Calorim. 2007, v.3, p. 887.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ХИТОЗАНА, СШИТОГО ДЖЕНИПИНОМ

Петрова Т.Ф[1]., Кильдеева Н.Р.[2], Касаткина М.А.[2]

[1]ФГУБ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, г. Москва, Ленинский пр., д.31, кор.4, petrttt@mail.ru
[2]Московский государственный университет дизайна и технологии
117997, г. Москва, Садовническая ул. ,дом 33

Для разработки новых материалов медико-биологического назначения весьма перспективными являются природные полисахариды, в частности, хитозан, которые обладают высокой гидрофильностью, биосовместимостью, способностью резорбироваться в условиях организма. Возможности использования хитозана могут быть существенно расширены в материаловедческом плане, если использовать его в сшитой форме. В настоящей работе представлена информация о структуре и свойствах сшитых образцов хитозана, полученных с использованием дженипина.

В работе использовали хитозан с ММ = 320 кДа и степенью деацетилирования 88,5 %. В качестве сшивающего агента использован дженипин («Sigma-Aldrich», США). Пленки получали из 2 %-ного раствора в уксусной кислоте. Концентрация хитозана изменялась от 0,003 до 0,02 моль/моль.

Методами статической сорбции, термогравиметрии, электронной микроскопии, ДСК, набухания, рентгеноструктурного анализа исследована фазовая и надмолекулярная структура сшитого хитозана, получены изотермы сорбции, определены температуры стеклования, рассчитаны трансляционные коэффициенты диффузии паров воды в пространственно-сшитом хитозане.

По изотермам сорбции воды в рамках модели двойной сорбции Лэнгмюра и Флори-Хаггинса рассчитаны парные параметры взаимодействия хитозана с водой, которые были затем использованы для расчета молекулярной массы между узлами пространственной сетки в хитозане. Расчеты проведены по уравнению Флори-Ренера для образцов, набухших в дистиллированной воде.

Методом рентгеноструктурного анализа и ДСК показано, что образцы сшитого хитозана характеризуются аморфной структурой, которая не изменяется при переходе к набухшим мембранам. По температурам стеклования сшитых образцов хитозана по уравнению Нильсона рассчитаны молекулярные массы между узлами сетки пространственных связей. Результаты расчетов находятся в количественном согласии с данными, полученными для набухших образцов. По результатам работы предложен механизм образования сетчатой структуры хитозана при взаимодействии с дженипином.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ФОТО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пирязев А.А.[1], Анохин Д.В.[1,2], Бобровский А.Ю. [3], Иванов Д.А. [1,4]

[1] Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им.М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия
[2] Институт проблем химической физики, Российская академия наук, просп. Семенова, д.1, Черноголовка, Московская обл., 142432
[3] Химический факультет, МГУ им.М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия
[4] Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS), 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse (France),
E-mail:stunnn@gmail.com

Известно, что структура и текстура жидких кристаллов легко управляется такими внешними воздействиями как приложение механических напряжений, внешних электромагнитных полей и т.д. В более сложных системах, таких как жидкокристаллические полимеры, это свойство также сохраняется. В частности, меняя конформацию фоточувствительных молекул под действием излучения (изомеризация) или их ориентацию по отношению к подложке, возможно получать изменение фотопоглощения. Таким образом получают системы с обратимым откликом на внешние воздействия. [1]

В данной работе для различных систем гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, отличающихся типом мезогенного блока и длиной гибкой алкильной развязки, соединяющей мезогены с основной цепью полимера, а также длиной и конформацией хвостовой развязки, было показано существенное отличие в свойствах, в том числе теплофизических и способности к изомеризации. Помимо этого, была продемонстрирована тенденция к формированию различных типов смектических структур, принципиально отличающихся типом упаковки мезогенных блоков. В частности, было показано, что длина гибкой развязки между полимерной цепью и ЖК-блоком в значительной мере влияет на физические свойства, а именно на существование различных фаз при нагреве и возможность к переходу в тонких пленках из цис-состояния в транс-состояние фоточувствительных ЖК-блоков под действием УФ-облучения. Путём комбинации рентгеновского рассеяния в геометрии со скользящим пучком с УФ-облучением и термическим воздействием на образцы были показаны различия в фазовом поведении различных систем.

Благодарности:
Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2016-2018 годы (№ стипендии СП-2238.2016.1), а также проект РНФ (14-13-00379).

Ссылки:
[1] 1. Y. Zhao, T. Ikeda, eds., Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals, Wiley 2009

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИКАТИОНОВ

Повшедная М.Д., Фетин П.А., Зорин И.М., Лезов А.А., Билибин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9.
m.povshednaya@gmail.com

Комплексы, сформированные в результате ионного связывания противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов, представляют интерес как для создания новых функциональных материалов, так и для изучения общих принципов самоорганизации материи, являясь моделью природных полиэлектролитных систем. Согласно существующим литературным данным [1] интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), полученные в результате взаимодействия полиэлектролитов в водных растворах являются аморфными, и не обладают надмолекулярной упорядоченностью. Целью представленной работы является разработка способов получения ИПЭК, обладающих надмолекулярной структурой. В работе использовали несколько подходов к получении ИПЭК образованных из гребнеобразного и линейного полиэлектролита:

1. Изменяли положение ионной группы в структуре гребнеобразного полимера;
2. Изменяли химическую природу противоионов гребнеобразного полиэлектролита.
3. Изменение типа растворителя для получения ИПЭК.

В результате были получены ИПЭК поли-11-акрилоилоксиундецилтриметиламмония (ПАУТА-X) и поли-N,N-диметил-N-додецилметакрилоилэтиламмония (ПДМАЕМА-X) с комплементарными полианионами поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфонатом (ПАМПС-Y), полистиролсульфонатом (ПСС-Y) и полиакрилатом (ПАК-Y). При уменьшении концентрации реагирующих полимеров можно получать стабильные дисперсии ИПЭК, в ином случае комплекс формирует осадок. Полученные комплексы исследованы методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что комплексы, полученные из ПАУТА-X и ПАМПС-Y в смеси воды с этанолом 1:5, этанола, n-бутанола и водного раствора 5M NaCl имеют гексагональную упаковку. Дисперсии ИПЭК в этаноле, воде и диметилсульфоксиде (ДМСО) сильно различаются по гидродинамическим радиусам и для комплексов в ДМСО были получены частицы со слоистой структурой, которые можно описывать в рамках модели «ядро-оболочка».

Благодарность
Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПБГУ: магнитно-резонансные методы исследования, рентгенодифракционные методы исследования, термогравиметрические и калориметрические методы исследования, «Геомодель». Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Гранты № 16-03-00803 А, 16-33-00258 мол_а, 15-03-08690 А).

Ссылки:

[1] E.K. Penott-Chang, D.V. Pergushov, A.B. Zezin, A.H.E. Muller, *Langmuir*, **2010**, *26*, 11, 7813–7818

СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИЭТИЛЕНА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Подзорова М.В.[1], Тертышная Ю.В.[2], Шибряева Л.С.[2], Попов А.А. [1,2]

[1] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, 117997, г. Москва, Стремянный переулок, д.36*
[2] *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4*
E-mail: mariapdz@mail.ru

В силу различных экологических и экономических причин необходимо создавать биоразлагаемые полимерные материалы, которые будут распадаться под действием факторов окружающей среды. Полилактид, как биоразлагаемый полимер, получаемый из возобновляемого сырья путем полимеризации лактида, может являться основой для различных полимерных композиций. В данной работе изучаются структурные и теплофизические характеристики, а также механические свойства смесей полилактид – полиэтилен.

В качестве объектов исследования были изготовлены пленки на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полилактида (ПЛА). Количество ПЛА в смеси было кратно 10 мас. %. Для исследования были использованы различные методы: дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, ЭПР, метод водопоглощения, определялись основные механические показатели, деструкция в почве и под действием УФ, манометрический метод определения кинетики поглощения кислорода.

В результате исследования было выявлено, что смеси ПЛА – ПЭ гидрофобны. При инкубации образцов в почве в течение года наблюдается незначительное уменьшение массы композиций (5 – 10%). Наибольшая потеря массы отмечается у композиции 50ПЛА:50ПЭНП – 18% от изначальной массы, что может характеризоваться наличием рыхлого межфазного слоя. Показано, что механические свойства смесей очень зависят от состава, так, например, при увеличении процентного содержания ПЛА повышается прочность при разрыве [1].

Определено, что смеси с высоким содержанием ПЛА очень чувствительны к ультрафиолету. При облучении образцов УФ –излучением (длина волны λ=254 нм) после 20 часов наблюдается изменение Т плавления, а после 50 часов Т плавления ПЛА падает с 165^{o}С до 152^{o}С и происходит хрупкое разрушение материала.

В процессе изучения кинетики термического окисления полимеров при 110 и 130 ^{o} С и давлении кислорода 300 Торр было выявлено, что ПЛА имеет низкую степень поглощения кислорода по сравнению с чистым ПЭНП [2]. При исследовании методом ЭПР было выявлено, что при 60 – 100% ПЛА в композиции уменьшается время корреляции и количество проникаемого радикала, что свидетельствует о увеличении жесткости цепи.

[1] Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Попов А.А. *Экология и промышленность России.* **2016.** № 7. С. 22.
[2] Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Монахова Т.В., Попов А.А. *Химическая физика.* **2016.** *Т. 35.* № 9. С. 64.

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КРИОГЕЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Подорожко Е.А.[1], Ульябаева Г.Р.[1,2], Никитина Я.Б.[1,3], Клабукова Л.Ф.[3], Кильдеева Н.Р.[2], Лозинский В.И.[1]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН. 119991 Москва, ул. Вавилова, 28. epodorozhko@mail.ru

[2] Московский государственный университет дизайна и технологии. 117997 Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1.

[3]Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева. 125047 Москва, пл. Миуская,9.

Разработка и исследование композитных криогелей на основе поливинилового спирта (ПВС) является перспективным направлением для создания новых материалов для медицины, биотехнологии и охраны окружающей среды, строительной технологии и пр. Варьирование природы и содержания наполнителей позволяет придавать новые полезные качества и влиять на улучшение комплекса свойств криогелей ПВС.

В данной работе показаны потенциальные возможности изменения свойств криогелей ПВС при введении в их состав дисперсий хитозана, целлюлозы или неорганических наполнителей в количествах до 20 раз, превышающих содержание гелеобразующего полимера.

В первом случае комплексный криогель ПВС, содержащий добавки растворимого хлоргидрата хитозана, был преобразован в композитный криогель переведением солевой формы хитозана в водонерастворимую основную форму за счет изменения pH среды. С помощью оптической микроскопии показано, что после такой обработки микросферы хитозана-основания размером 2-5 мкм равномерно распределены в непрерывной фазе криогеля ПВС. Такие композитные криогели имели более высокие значения модуля упругости и были более высокоплавкими по сравнению с эквиконцентрированными по полимеру ненаполненными криогелями ПВС. Кроме этого, благодаря наличию аминогруп в структуре хитозана, данные композитные криогели обладают хорошей сорбционной активностью по отношению к тяжелым металлам, в частности, получены данные по сорбции такими композитами ионов меди из растворов сульфата меди и показана принципиальная возможность повторных циклов использования композитного криогеля для сорбционных процессов после его регенерации.

При исследовании влияния высоких концентраций (до 68 мас.%) минеральных наполнителей на свойства композитных криогелей ПВС найдено значительное (в 20-30 раз) повышение прочностных показателей композитов по сравнению с ненаполненной системой. Абсолютная величина эффекта зависела от содержания, химической природы и пористости частиц дисперсной фазы. При исследовании реологического поведения исходных жидких суспензий наполнителя в растворе ПВС показано, что образование множественных адгезионных контактов между непрерывной и дискретной фазами имеет место уже в ходе приготовления таких суспензий, и это также способствует повышению жесткости композитов, получаемых в результате криогенной обработки исходных суспензий.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ УПАКОВКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ МУКИ

Полетаева А.Н., Кузнецова Д.С., Бокова Е.С., Евсюкова Н.В.

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, ул. Садовническая, д.33
E-mail: nufnuf09@mail.ru

Ассортимент современных упаковочных материалов обусловлен большим многообразием пищевых продуктов и широким диапазоном требований, предъявляемых к их упаковке. Упаковочные материалы должны не только придавать товарный вид, но и сохранять качество продуктов питания в процессе их хранения. Одним из наиболее распространенных в настоящее время упаковочных материалов для пищевых продуктов являются пленки на основе полиолефинов, что во многом связано с их химической инертностью и физиологической безвредностью.

Цель работы – исследование влияния упаковочных полимерных пленочных материалов на качество муки при длительном хранении.

В качестве объектов исследования использовали многослойные пленочные упаковочные материалы на основе полиолефинов – монолитные, а так же с мелкой, крупной перфорацией марок «ECOWAVE» (Италия) и «ПЭВ», «РК» (Россия). В качестве объекта хранения – пшеничная хлебопекарная мука первого сорта.

Муку закладывали на хранение в пленочные пакеты, имеющие два варианта исполнения, где одна и та же пленка контактировала с мукой «лицевой» или «изнаночной» стороной. Хранение проводили при относительной влажности воздуха (ОВВ) 50% в течение 12 месяцев при двух температурных режимах: +10 ºС (стандартное хранение) и +37 ºС (хранение в условиях ускоренного старения).

Эффективность использования полимерных упаковочных материалов определяли по качеству заложенной муки, которое оценивали по двум показателям – массовой доли влаги (%) и кислотному числу жира (КЧЖ, мг КОН/ г жира). По данным ВНИИЗ (всероссийский научно-исследовательский институт зерна), для сохранения хлебопекарных свойств, массовая доля влаги в муке не должна превышать 14,5 %, а КЧЖ – 80 мг КОН/1г жира.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии был идентифицирован полимерный состав исследуемых пленок, определены их физико-механические характеристики, газопроницаемость по кислороду, паро- и воздухопроницаемость. В перфорированных пленках определены количество проколов на единицу поверхности, размер и форма отверстий.

Установлено, что величина массовой доли влаги в муке при хранении во всех видах упаковки в течение 12 месяцев при температуре +10 ºС увеличилась на 3-4 % , при этом значение показателя КЧЖ увеличилось в 3-4,5 раза, что не превышает допустимых показателей.

Выявлено, что многослойные пленки на основе ПЭНП (Италия) и ПЭНП/ ПЭТФ (Россия) проявляют барьерные свойства и сдерживают физико-химические процессы, происходящие в муке.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИСИЛОКСАНОВ В ПОЛИМЕРАХ

Потеряев А.А.[1], Чалых А.Е.-[1]

[1] *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*
E-mail:apoteryaev@gmail.com

В работе на примере систем полисилоксан-ПММА представлена методика прогнозирования фазовых равновесий в полимер-полимерных и полимер-олигомерных системах.

Методика основана на использовании термодинамической концепции Флори-Хаггинса и метода групповых вкладов Ван-Кревелена.

$$\delta_2 = \delta_1 \pm \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}}\right)\sqrt{\frac{RT}{V_r}},$$

где δ_i– параметр растворимости компонентов, r_i – их степени полимеризации, V_r – объем сравнения. На рис.1 приведена рассчитанная область гомогенности для ПММА ММ 30 кДа при Т=180°С. На диаграмму нанесены различные фигуративные точки δ_2 , значения которых соответствует величинам параметров растворимости δ ПДМС (3), ПДЭС (2), ПФМС (4), а также ПДМС с различными концевыми группами. Можно видеть, что размер области гомогенного раствора уменьшается с увеличением ММ второго компонента, положения фигуративных точек для олигомеров чувствительны к ММ олигомеров и природе концевой группы. В области высоких ММ эта зависимость вырождается.

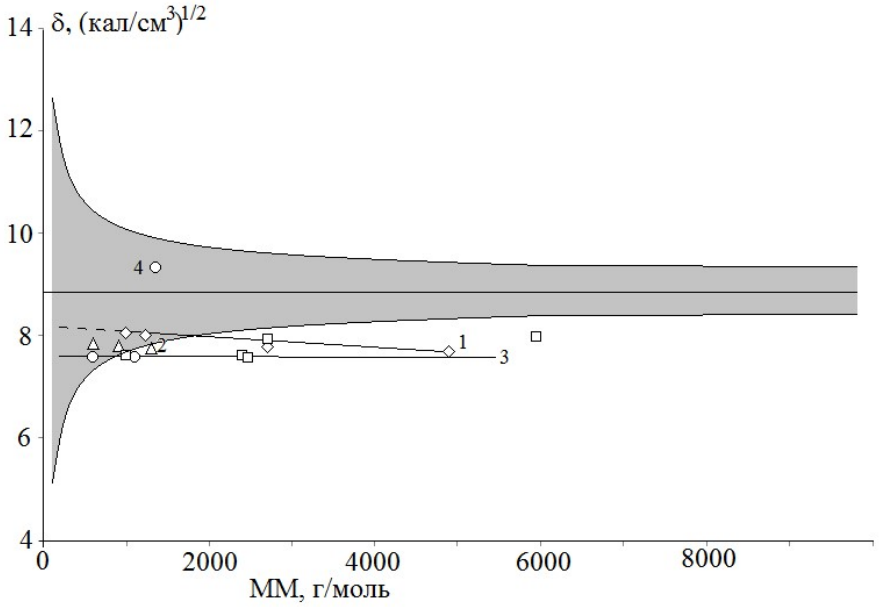


Рисунок 1. Зависимость параметра растворимости ПММА от молекулярной массы. Закрашена область однофазного раствора. Пояснения в тексте.

СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА: ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ КР

Прохоров К.А.[1], Аверин А.А.[2], Баимова А.В.[3], Сагитова Е.А.[1], Николаева Г.Ю.[1], Пашинин П.П.[1], Новокшонова Л.А.[4], Бревнов П.Н.[4], Заболотнов А.С.[4]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, 119991, ул. Вавилова 38
[2] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, 119071, Ленинский проспект 31, корп. 4
[3] Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва, 125993, Волоколамское шоссе 4
[4] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, 119991, ул. Косыгина 4
E-mail:cyrpro@gpi.ru

Введение в полимерную матрицу алюмосиликатного монтмориллонита (ММТ) или углеродного нанонаполнителя позволяет придавать полимерным материалам новые функциональные свойства. В работе представлены результаты исследования методом КР спектроскопии структуры нанокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), содержащего в качестве наполнителей ММТ и нанографит, полученный из терморасширенного графита (ТРГ) или восстановленного оксида графита (ВОГ). Обсуждается влияние этих наполнителей на фазовый состав и конформационный порядок макромолекул СВМПЭ и исследуются характеристики графитового наполнителя в полимерной матрице. В частности, на основе анализа интенсивностей линий КР с частотами 1295, 1305, 1415, 2850 и 2881 $см^{-1}$ вычислены содержание орторомбической кристаллической фазы и полное число *транс*-конформеров, локализованных в кристаллической и некристаллической фазах, а также содержание *гош*-конформеров. Установлено, что введение в полимерную матрицу ММТ в количествах, не превышающих 8 масс. %, незначительно повышает ее степень кристалличности. При содержании ММТ 8 масс. % наблюдается увеличение содержания *транс*-конформеров, локализованных в некристаллической фазе матрицы.
При возбуждении рассеяния излучением с длиной волны 532 нм в спектрах композита СВМПЭ/ВОГ обнаружено увеличение отношения интенсивностей полос графита D и G по сравнению с отношением интенсивностей этих же полос в спектрах композита СВМПЭ/ТРГ. Также в КР спектрах СВМПЭ/ВОГ появлялось дополнительное рассеяние на частоте 2688 $см^{-1}$. Содержание наполнителя для обоих композитов составляло 2 масс. %. Поскольку отношение интенсивностей полос D и G обратно пропорционально поперечному размеру графитовых пластин, а интенсивность полосы с частотой 2688 $см^{-1}$ возрастает с уменьшением количества графеновых слоев в пластине, был сделан вывод о том, что в композите СВМПЭ/ВОГ нанопластины наполнителя имеют меньшие толщину и поперечные размеры по сравнению с композитом СВМПЭ/ТРГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-02-00808-а).

СКВОЗНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ПЛЁНКАХ НАНОКОМПОЗИТА Ag-ЭД20, СИНТЕЗИРОВАННОГО IN SITU.

Рабенок Е.В., Новиков Г.Ф., Богданова Л.М., Иржак В.И.

Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1
E-mail: rabenok@icp.ac.ru

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям электрических свойств эпоксидных нанокомпозитов [1]. В данной работе изучено влияние миристата серебра как прекурсора наночастиц серебра (НЧ) в области концентраций ≤ 0.8 масс.% на сквозную проводимость σ_{dc} эпоксидного олигомера.

Образцы были получены методом, описанным в [2]. Диэлектрические измерения проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре «Novocontrol» в диапазонах частот f=10^{-2}-10^5 Гц и температур от 133 до 453 К. Исследования показали, температурная зависимость σ_{dc} состоит из двух участков (Рис. 1). Выше температуры стеклования (T_g) зависимость соответствует эмпирическому закону Фогеля – Фулчера – Таммана $\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\{-DT_0/(T-T_0)\}$ (где T_0— температура Фогеля, D — силовой параметр), при этом T_0 не зависит от концентрации НЧ, а ниже T_g — зависимость аррениусовская с энергией активации $E_a \approx 1.2$ эВ. Наблюдаемый ″ломаный″ вид температурной зависимости, по-видимому, обусловлен изменением механизма проводимости после ″замораживания″ ионной подвижности при температурах ниже T_g. В области $T > T_g$ величина σ_{dc} возрастает с ростом концентрации НЧ. Полученная зависимость σ_{dc} от концентрации миристата серебра была близка к корневой, что свидетельствовало об отсутствии перколляции в исследованной области концентраций.

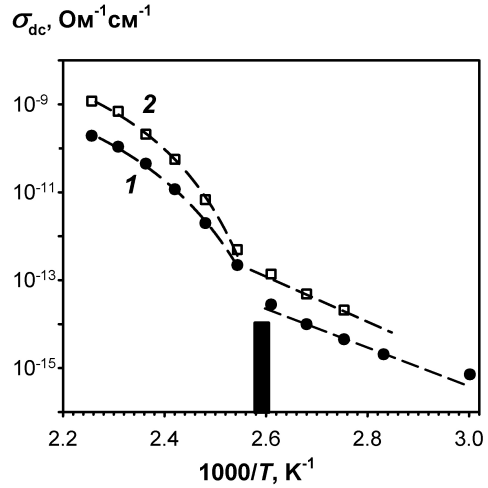


Рисунок 1. Температурная зависимость сквозной проводимости нанокомпозитных пленок на основе эпоксидного олигомера ЭД20 с разной концентрацией введенного AgMy. *1* – 0.032; *2* – 0.7 масс.%. На рисунке черным прямоугольником показан диапазон температур стеклования полученных методом ДСК [2].

Ссылки

[1] Vescovo L., Sangermano M., Scarazzin R. et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, *211*, 1933.
[2] Bogdanova L.M., Kuzub L.I., Dzhavadyan E.A. et al., *Pol. Sci. Ser.A*, **2014**, *56*, 304.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРА БИСФЕНОЛА А ДИЦИАНАТА (БАДЦИ)

Гуров Д.А., Рабенок Е.В., Новиков Г.Ф.

[1] *Институт Проблем Химической Физики РАН, г.Черноголовка, ул. Академика Семенова д.1, 142432*
E-mail: dgurov@icp.ac.ru

Цианат-эфирный пластик особенно интересен своими диэлектрическими свойствами, определяемыми его структурой, которая характеризуется низкой плотностью сшивки и большим свободным объемом (см. рис. 1). Благодаря своим диэлектрическим свойствам данный тип матрицы используется при создании композиционных изделий с задаваемыми радиофизическими характеристиками для поглощения и/или пропускания электромагнитного излучения. В данной работе мы попытались выявить зависимость между степенью конверсии цианатных групп, свободным объемом и диэлектрической проницаемостью цианат-эфирной матрицы, ε'. Для этого мы исследовали отверждение олигомера БАДЦи с изначальной степенью конверсии равной 40% в присутствии катализатора на основе ацетилацетоната X (где X-метал переходной группы с валентностью II) с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра NOVOCONTROL в интервале частот от 10^{-2} Гц до 10^{+5} Гц при температурах отверждения 120° и 160°C. В качестве референсных данных по конверсии мы использовали термограммы, полученные с помощью метода ДСК. На рис. 2 в логарифмических координатах показаны зависимости ε' на частотах, отличающихся на 7 порядков величины. Можно видеть, что наибольшие изменения ε' наблюдаются при низких частотах. Начальные участки кривых экспоненциальны, что согласуется с теоретических анализом [1] и свидетельствует о том, что кинетика отверждения на начальной стадии соответствует первому порядку реакции. При этом существенно изменяется свободный объем.

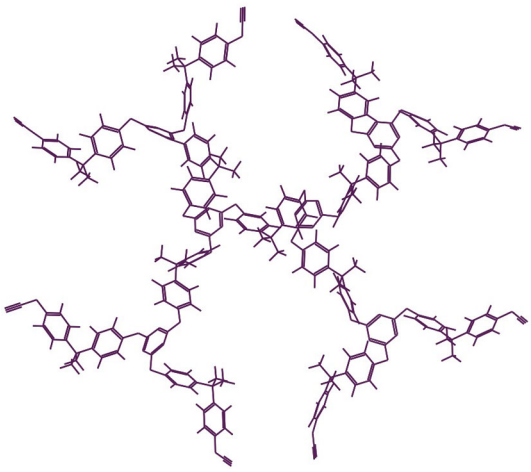


Рис. 1. Структура БАДЦи

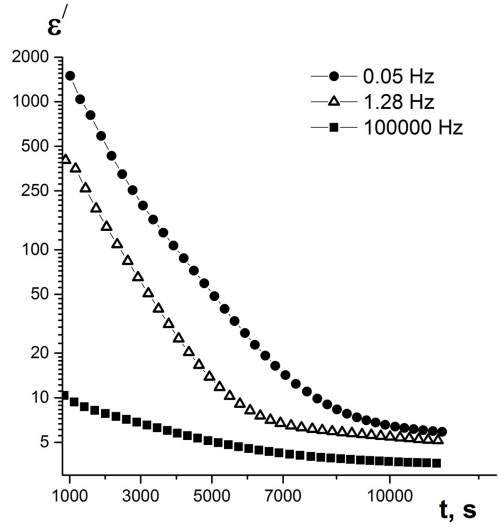


Рис. 2. Отверждение БАДЦИ при 120°C

[1] Ian Hamerton, *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins,* **1994**, 63-64

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ЕГО СВОЙСТВА

Рахматуллина Э.Р., Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю.,
Лисаневич М.С., Федотов С.А., Хурматулина С.М.

ФГБОУ ВО КНИТУ, г.Казань, ул.Карла Маркса, д.68
E-mail: elvina008@gmail.com

Полипропилен на сегодняшний день является одним из самых распространенных термопластов в мире и применяется в различных областях промышленности благодаря невысокой стоимости и своим ценным практическим свойствам. Высокая прочность, отсутствие токсичности делают его незаменимым в изготовлении медицинских изделий широкой номенклатуры. Из полипропилена (ПП) производят медицинские приборы, емкости и упаковки лекарственных препаратов. Все большее значение для медицины и гигиены приобретают изделия из текстильных нетканых материалов на основе ПП (хирургические халаты, операционное белье, впитывающие салфетки и др.). Для медицинских изделий подобного функционального назначения зачастую применяется стерилизация путем воздействия ионизирующего излучения.

Анализ литературы показал, что публикации в подавляющем большинстве содержат сведения по исследованию свойств полипропилена после воздействия гамма-излучения [1, 2, 3]. В России в настоящее время для стерилизации медицинских материалов используется, в основном, электронное излучение [4]. Поэтому изучение влияния электронного излучения на свойства полипропилена является актуальным.

О протекающих окислительных реакциях в процессе переработки и облучения свидетельствует также наличие пика в области 1600 см-1 на ИК-спектрах полипропилена, что совпадает с полосой поглощения карбоксильной группы. На ИК-спектре экструдированного полипропилена пик заметен слабо, после воздействия ионизирующего излучения величина пика несколько возрастает, что свидетельствует об увеличении содержания карбоксильных групп.

Ссылки

[1] A. Adurafimihan Abiona and A. Gabriel Osinkolu, *International Journal of Physical Sciences,* **2010**. *V.5 (7)* – P.960-967.

[2] I. Krupa, A.S. Luyt, *Polymer Degradation and Stability*. **2001**. *N.72.* P.505-508

[3] R. Bernstein, S.M. Thornberg, R.A. Assink et al. , *Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers*. **2009**. P.189-204.

[4] *Обеспечение единства измерений в радиационных технологиях*. – Под общей редакцией П.А. Красовского. – М.: ВНИИФТРИ. – **2007**. – С. 278.

НАНОКАЛОРИМЕТРИЯ ВЫСОКОГО ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ В СОЧЕТАНИИ С МИКРОФОКУСНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ.

Родыгин А.И.[1,2], Мельников А.П.[1,2], Розенталь М.[3], Иванов Д.А. [1,2,4]

[1] МГУ имени М.В. Ломоносова, ФФФХИ, лаборатория инженерного материаловедения, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва;
[2] МФТИ (государственный университет), лаборатория функциональных, органических и гибридных материалов, Институтский переулок, д.9., 141701, г. Долгопрудный, МО;
[3] European Synchrotron Radiation Facility - ESRF, 71, Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble CEDEX 9, France;
[4] Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse - IS2M, 15 Jean Starcky, 68057 Mulhouse, France.
E-mail: RodyginAI@yandex.ru

В этой работе, новое семейство полимеров на основе полиэтилена с точным местоположением атомов галогена на каждом x + 1 (где x представляет собой нечетное число от 8 до 20) атомов углерода в главной цепи, было исследовано на примере соединений соединений PE15Cl и PE21Br, PE9F, PE15F.[1] С помощью комплексного метода анализа сочетающего методы микрофокусной рентгеновской дифракции и чиповую сверхбыструю калориметрию [2,3] удалось подтвердить наличие двух принципиально различных по строению и термической стабильности фаз у PE15Cl и PE21Br, а также показать, что соединения PE9F, PE15F при кристаллизации из расплава образуют только 1 полиморф.

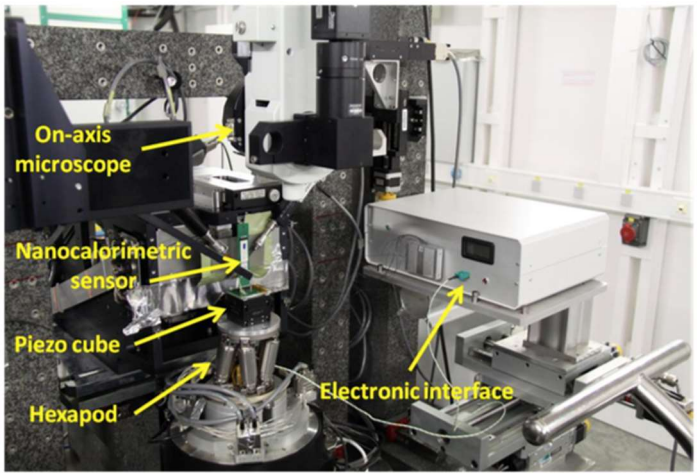


Рисунок 1. Комплекс оборудования, сочетающий методы рентгеновской дифракции и чиповой сверхбыстрой калориметрии, установленного в Центре Синхротронного Излучения ESRF, Гренобль, Франция, на линии ID13.

Благодарность
Авторы благодарят Министерство Образования и Науки Российской Федерации (Контракт #14.578.21.0190 (RFMEFI57816X0190) от 3 октября 2016 г.).

Ссылки:
[1] L. Santonja-Blasco et al., *Advances in Polymer Science,* **2016,** DOI: 10.1007/12_2015_346
[2] D.A. Ivanov; M. Rosenthal, *Advances in Polymer Science,* **2016,** DOI: 10.1007/12_2016_352.
[3] А.П. Мельников, и др., Nanotechnologies in Russia, 2016, 11, NN5-6.

МЕДЛЕННЫЕ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ

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

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, Россия
Ermolaeva_olya@inbox.ru

С целью улучшения потребительских свойств полимочевины в последние годы ведётся поиск синтеза полимочевинных систем с элементами других полимеров.

По способу применения полимочевину можно разделить на два вида: напыляемую (классическую) и наносимую ручным способом или с машин типа Svenikc и Miypac system 200.

Напыляемая полимочевина занимает 95% всего рынка полимочевины. Для её использования необходимо применение специального распылительного оборудования. Наносимая ручным способом полимочевина не требует применения дополнительной техники, кроме кисти и ёмкости для смешивания компонентов. Область применения "медленной" полимочевины ограничивается местами, где применение напыляемой полимочевины экономически или технологически неоправдано.

В отличие от «классической» полимочевины, которая широко распространена, «ручная» полимочевина изучена очень мало.

Можно выделить несколько основных направлений получения такой полимочевины с увеличенным временем жизни.

Первым способом является введение в систему большого количества пластификатора, который во время реакции между компонентами А и Б создает пространственные затруднения в реакции амин/изоцианат, соответственно увеличивая время гелирования всей системы.

Вторым способ можно выделить введение в рецептуру полимочевины гидроксилсодержащих полиолов с высокой молекулярной массой. Такие системы будут иметь твердость выше, чем «машинные» полимочевины из-за образующихся дополнительных сшивок при реакции компонента А и Б.

Следующим способом является введение в систему полиаспартических аминофункциональных реагентов. Являясь соединениями со вторичными аминогруппами, они заменяют собой часть амина с первичными аминогруппами, удлиняя время гелирования системы.

Для достижения необходимого времени жизни системы и физико-механических характеристик покрытия, предполагается комбинирование всех указанных выше способов. Для достижения максимального эффекта также предлагается применение предполимеров с различным количеством NCO-групп.

Изучение и разработка «медленных» полимочевинных систем является перспективным направлением этой отрасли.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИК-СПЕКТРАХ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Рощупкин В.П.

Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1
E-mail: vrosh@icp.ac.ru

Исследованы ИК-спектры образцов полиоксиметилена (ПОМ). $(-CH_2-O-)_n$ с различной надмолекулярной организацией (Рис. 1): пленки, полученные при кристаллизации расплавов полимера (''Дельрин") в режимах формирования эдритов (*1*) и сферолитов (*2*) и нативные кристаллы, образовавшиеся в процессе полимеризации формальдегида (*3*).

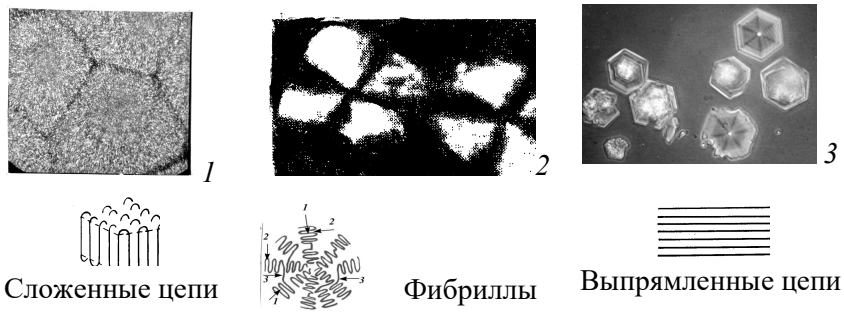


Рис. 1. Фото эдритов (*1*), сферолитов (*2*), гексагональных призм (*3*) и схема конформаций цепей $(-CH_2-O-)_n$ в них.

Различия в ИК-спектрах исследованных образцов (рис. 2, 3) обусловлены различиями в конформации участков цепей в крсталлитах, проходных цепях и в петлях на поверхностях складывания и поляризационными эффектами, обусловленными различной относительной ориентацией осей макромолекул в образцах и ИК-излучения в спектрофотометре (рис. 2).

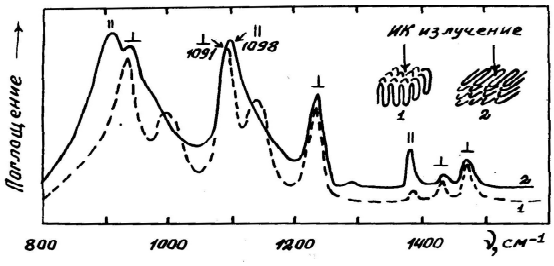


Рис. 2. Спектры эдритов (*1*) и сферолитов (*2*)

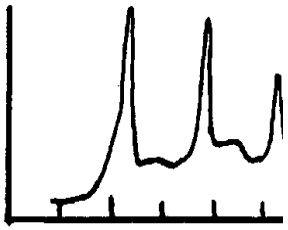


Рис. 3. Спектр кристаллов *3*

Уменьшение числа полос в спектре образца *3* обусловлено как его конформационной однородностью, так и тем, что оси макромолекул совпадают с направлением ИК-излучения. Поэтому, в спектре не проявляются полосы с дипольным моментом перехода направленным вдоль оси С макромолекулы и образец работает как поляризатор.

Благодарность
Работа выполнена в рамках госзадания (№ ФАНО 0089-2014-0013).

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПО ДВУМ МЕХАНИЗМАМ КРЕЙЗИНГА

Рухля Е.Г., Волынский А.Л.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, д.1., стр.3
E-mail: katrin310@yandex.ru

Деформирование аморфного стеклообразного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в адсорбционно-активной среде (ААС) сопровождается возникновением и развитием множества крейзов, которые удается наблюдать визуально или с помощью оптического микроскопа, что прямо свидетельствует о развитии деформации по механизму классического крейзинга. На электронно-микроскопических фотографиях ПЭТФ, деформированного в ААС, отчетливо видны крейзы и участки недеформированного полимера между ними. Ранее нами были получены полимер-полимерные смеси на основе ПЭТФ и полиэтиленоксида (ПЭО) с молекулярной-массой от 4 тыс. до 1 млн. Вода - хороший растворитель для ПЭО, но не является ААС для ПЭТФ. Типичными ААС для ПЭТФ являются спирты, поэтому для получения полимер-полимерных смесей деформирование ПЭТФ осуществляли в водно-этанольных (1:7 об. %) растворах ПЭО. В зависимости от степени вытяжки, скорости деформирования ПЭТФ; молекулярной массы и концентрации полиэтиленоксида в растворе удалось получить полимер-полимерные смеси с содержанием ПЭО до 60%. При этом, определены оптимальные условия (скорость, степень вытяжки) для получения максимального содержания полиэтиленоксида в смеси.

В данной работе для деформирования ПЭТФ использовали водные растворы ПЭО, что в значительной степени позволит увеличить концентрацию полиэтиленоксида в растворе, а следовательно и содержание ПЭО в смеси. Для этого образцы ПЭТФ выдерживали в жидкости, в которой ПЭТФ набухает (диоксан) до равновесных значений. Полиэтилентерефталат, закристаллизованный в таких условиях, деформировали в водном растворе ПЭО. Оказалось, что деформирование ПЭТФ в таких условиях сопровождается ростом пористости с увеличением степени вытяжки и протекает по механизму делокализованного крейзинга. На электронно-микроскопических фотографиях ПЭТФ, деформированного в таких условиях не удается наблюдать крейзы и участки недеформированного полимера между ними. Образование пористой структуры и заполнение ее ПЭО происходит равномерно по всему объему образца, что и свидетельствует о деформации ПЭТФ по механизму делокализованного крейзинга.

Таким образом, определены особенности и оптимальные условия (степень вытяжки, скорость деформирования ПЭТФ) для получения максимального содержания ПЭО в полимер-полимерных смесях ПЭТФ-ПЭО, полученных по двум механизмам крейзинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 15-03-03430_а).

ИЗУЧЕНИЕ УСАДКИ НАНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛЁНОК ИЗ ПОЛИЛАКТИДА В СПИРТЕ

Ручкин А.С[1]., Багров Д.В.[2], Павлова Е.Р.[2], Клинов Д.В.[2]

[1]МГТУ им. Н.Э.Баумана, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
[2]ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА России, Москва, Малая Пироговская 1а
E-mail: Pochtampt09@mail.ru

Электроспининг- это способ формования полимерных изделий, состоящих из волокон с диаметром от нанометров до микрон, под действием электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора. Применяя этот метод, можно создавать изделия с волокнистой структурой, благодаря которой, такие изделия становятся очень перспективными для применения в медицине, в частности, в области тканевой инженерии.

Целью данного исследования является изучение усадки нановолокнистых плёнок в этиловом спирте и воде в зависимости от их толщины, и ориентации волокон.

В рамках работы были получены ориентированные и неориентированные плёнки из полилактида разной толщины: от 10 до 120 мкм. Волокна в ориентированных плёнках имеют выделенное направление, в неориентированных - расположены хаотично. С данными плёнками были проведены эксперименты по их погружению в различные жидкие среды, такие как вода и спирт- основное средство стерилизации, с соответствующими замерами размеров образцов до и после погружения. Изучение структуры и ориентации плёнок проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В результате оказалось, что явление усадки пленок наблюдается в этаноле, в то время как в воде отсутствует. Усадка в спирте ориентированных образцов выше, чем неориентированных, причем уменьшение размеров вдоль волокон и поперек в ориентированных образцах одинаково. Значительное влияние на величину усадки оказывает толщина плёнок. Так, при увеличении толщины пленки усадка становится меньше.

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНОКСИДА

Саломатина Е.В., Шарова А.Ю., Рябкова О.А., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5
E-mail: salomatina_ev@mail.ru

Оптически прозрачные полимерные композиты, содержащие полититаноксид (ПТО) в органической матрице полигидроксиэтилметакрилата (поли(ГЭМА)), при УФ-воздействии проявляют фотохромные свойства за счет одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$ с квантовым выходом ~ 50% [1]. Такие композиты могут найти применение как высокоактивные фотокатализаторы, элементы солнечных батарей и компоненты самоочищающихся материалов. Следует отметить высокую скорость прямого перехода – их максимальное затемнение может быть достигнуто за 300 минут, в то время как обратный процесс протекает значительно медленнее. Восстановление исходной оптической прозрачности материалов происходит за несколько недель. В связи с этим актуальной является разработка способа управления оптическими свойствами таких органо-неорганически материалов. Целью работы явился синтез оптически прозрачных органо-неорганических материалов ПТО в органических полимерных матрицах на основе сополимеров ГЭМА с винилбутиловым эфиром (ВБЭ), бутилметакрилатом (БМА), 2-этилгексилакрилатом, метилметакрилатом (ММА), изоборнилакрилатом и стиролом, изучение их оптических и физико-механических свойств. Независимо от состава сополимеры являются оптически прозрачными в видимой области спектра (Т ~ 90%) и обладают способностью к затемнению при УФ-воздействии, обратимому во времени (рис. 1а). Введение в состав композита третьего компонента существенно увеличивает скорость просветления образцов (рис. 1б), в то время как глубина прямого процесса несколько снижается. Введение звеньев ВБЭ (БМА) в состав сополимера, образующего органическую матрицу, приводит к повышению пластичности композитов. Деформационные свойства (ε) возрастают до 20 % в отличие от материалов бинарного состава ГЭМА-ПТО (ε ~ 3 %) при одинаковом уровне разрывной прочности в 8 МПа.

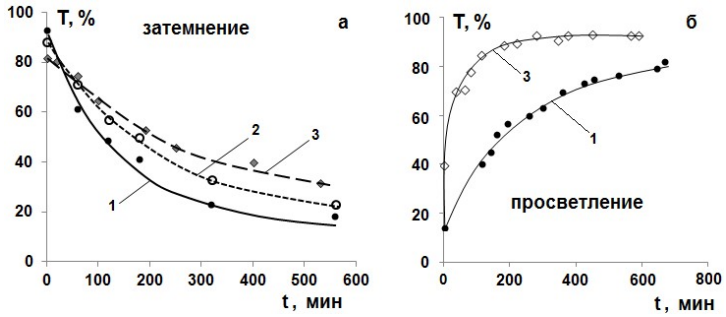


Рисунок 1. Изменение светопропускания (Т, %) сополимеров на λ = 700 нм: *1* – [ГЭМА]/[ПТО]; *2* – [ГЭМА]/[ПТО]/[БМА]; *3* – [ГЭМА]/[ПТО]/[ММА]

Ссылки

[1] E.V. Salomatina, N.M. Bityurin, M.V. Gulenova, T.A. Gracheva, M.N. Drozdov, A.V. Knyazev, K.V. Kir'yanov, A.V. Markin, L.A. Smirnova, *Journal of Materials Chemistry C*, **2013**, *1*, 6375

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УПАКОВОЧНЫХ ПЛЕНОК

Серова В.Н., Геркина Ж.Ю., Хасанов А.И., Загидуллин А.И., Гарипов Р.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68, vnserova@rambler.ru

Активное развитие и высокая конкуренция в упаковочной индустрии, где широкое применение получили полимерные пленочные материалы и особенно многослойные, диктуют все более жесткие требования к современной гибкой упаковке. Так, наряду с высокой светопроницаемостью, прочностными и барьерными показателями она должна обладать высокой устойчивостью к старению под воздействием света и тепла. И это относится не только к полимерным пленкам, но и нанесенным на них красочным слоям. Ранее нами были исследованы некоторые свойства полимерных упаковочных пленок [1, 2]. Целью данной работы являлось изучение особенностей структуры и старения многослойных полимерных пленок и нанесенных на них красочным слоев. Объектами исследования были высокобарьерные термоусадочные полимерные пленки на основе полиамида (ПА), сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС), полиолефинового пластомера (ПОП) и адгезивов (Ад) толщиной 65-70 мкм, изготовленные способом соэкструзии по технологии «Трипл-бабл» на оборудовании фирмы GAP (Италия) в ООО НПП «Тасма» (г. Казань), как без печати, так и запечатанные триадными красками на флексографской печатной машине Gallus RCS 330 (Швейцария).

При испытании на световое и тепловое старение пленочные образцы облучались нефильтрованным светом ртутной лампой ДРТ 240 с расстояния 30 см, так что температура в их близи была равна 50^{o}C. Кинетику старения пленок изучали по зарегистрированным на спектрофотометре СФ-256 УВИ спектральным коэффициентам пропускания в процессе облучения, а кинетику старения красочных слоев – по спектрам поглощения, снятым на спектроденситометре Techkon SpectroDens. Соответствующее изменение структуры (поперечных срезов) пленок изучали в проходящем поляризованном свете с помощью универсального цифрового микроскопа Keyence VHX-1000.

Под воздействием облучения наблюдалось заметное снижение коэффициентов пропускания пленочных образцов в УФ- и видимой областях спектра. Судя по данным микроскопии, процессам старения подвергаются оба наружных слоя пленок - ПА и ПОП, толщина которых уменьшается, причем у последнего более существенно, тогда как внутренние слои (Ад, СЭВС, ПА и Ад) испытывают усадку. Общая же усадка пленок, проявляющаяся в увеличении толщины после испытания, вызвана главным образом усадкой слоя Ад, примыкающего к лицевому запечатываемому слою из ПА.

Установлено, что световое и тепловое старение нанесенных на пленки красочных слоев определяется, главным образом, собственным световым старением пленок.

[1] Серова В.Н., Сугоняко Д.В., Верижников М.Л., Тюфтин А.А., *Пластические массы,* **2014**, № 5-6, С. 54-56.

[2] Гарипов Р.М., Серова В.Н., Ефремова А.А., Геркина Ж.Ю., *Вестник Казан. технол. ун-та,* **2015**, *Т. 18*, С. 174-177.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН

Скворцов И.Ю.[1], Варфоломеева Л.А.[2], Суриков П.В.[2], Куличихин В.Г.[1]

[1] ИНХС РАН имени Топчиева, Ленинский проспект, 29
[2] Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий (МИТХТ), Москва, проспект Вернадского, д.86
Email: amber5@yandex.ru

Благодаря сочетанию высоких упруго-прочностных свойств с низкой плотностью, углеродные карбидокремниевые волокна используются для создания жестких, жаропрочных конструкций. В ряде применений используются оба волокна: и углеродное, и карбидокремниевое, однако при создании композитов зачастую теряется связность этих волокон, в частности из-за различий в коэффициентах термического расширения. Решением этой проблемы является создание гибридного углерод-карбидокремниевого волокна.

В данном исследовании разработан новый способ введения ограниченно совместимой кремнийорганической добавки – тетраэтоксисилана (ТЭОС) в растворы полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО) с целью дальнейшего получения прекурсоров углерод-карбидокремниевых волокон. Для широкого ряда смесевых систем с различным содержанием ТЭОС (0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 2; 5; 10; 15 и 30 %масс.) методами определения точек помутнения, измерения показателей преломления и интерферометрии определены границы растворимости ТЭОС в растворе ПАН, т.е. фазовые диаграммы тройных систем. При содержании ТЭОС до 5% масс система представляет собой раствор, который с увеличением содержания тетраэтоксисилана до 8-10% превращается в устойчивую эмульсию, а при концентрациях выше 10% избыток ТЭОС выделяется в виде отдельной фазы.

Исследовано реологическое поведение совместных систем, определены оптимальные параметры формования волокон из растворов полиакрилонитрила с различным содержанием кремнийсодержащей добавки. Показано, что добавление ТЭОС в растворы ПАН линейно снижает вязкость системы. При содержании ТЭОС 10% вязкость снижается в два раза. При дальнейшем увеличении концентрации добавки, наступает фазовое разделение, после чего вязкость раствора ПАН начинает возрастать. По-видимому, часть растворителя образует раствор с тетраэтоксисиланом.

Модельным методом высаживания капли комплексного раствора ПАН исследовано влияние добавки на процессы осаждения и фазового разделения смесевых систем под действием осадителей различной осаждающей способности (жесткости) на основе ДМСО с добавлением воды. При воздействии на раствор, содержащий 15% ПАН и более 1% ТЭОС, водой, одновременно с высаживанием полимера происходит выделение алкоксисиланов в отдельную фазу. В случае осаждения полимера «мягким» осадителем (смесью 85% ДМСО с 15% воды), ТЭОС в отдельную фазу не выделяется вплоть до его содержания в растворе 5%.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА

Скрябнев Г.В.[2], Балькаев Д.А.[1,2], Беззаметнов О.Н.[2],
Салахов И.И.[3], Амирова Л.М.[1,2]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
[2] Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ, г. Казань, ул. Карла Маркса, 10
[3]ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск
e-mail: dinar.balkaev@yandex.ru

Большое влияние на физико-механические и теплофизические свойства термопластичных полимеров оказывает их молекулярная структура и молекулярно-массовое распределение. Для получения информации о деструкции полимеров в процессе переработки необходимо изучать изменение реологических свойств. Поэтому исследование зависимости вязкости от скорости и напряжения сдвига в интервале температур переработки и получения композитов является важной задачей для дальнейшей оптимизации режимов технологических процессов.

Целью данной работы являлось исследование реологических и теплофизических свойств сополимеров пропилена и этилена.

Объектом исследования был выбран ряд полимеров производства ПАО «Нижнекамскнефтехим»: гомополимеры пропилена (марки: PP1500J, PP1525J, PP1362R, PP1500L, PP1500N), статистические сополимеры пропилена и этилена (PP4345S, PP4215M), блок-сополимеры пропилена и этилена (марки: PP8300N, PP9240M, PP9240K, PP8300G).

Методом ИК-спектроскопии (Frontier Perkin Elmer) было определено содержание этиленовых звеньев в изученном ряду полимеров. Реологические свойства были изучены с помощью ротационного вискозиметра (Thermo HAAKE PheoStress 6000) при различных режимах испытаний образцов (вращение, осцилляция). В широком диапазоне температур определены реологические характеристики, представлена зависимость влияния молекулярной структуры на реологические свойства из полученных данных. При помощи комплекса программного обеспечения TA Instruments Orchestrator software проанализировано молекулярно-массовое распределение ряда полимеров.

Теплофизические характеристики полимеров (температура плавления, теплоемкость и степень кристалличности полимеров) были определены методом ДСК с термомодуляцией (Netzsch DSC 214 Polyma). Исследовано влияние молекулярного строения изученных марок сополимеров на скорость кристаллизации при различных температурно-временных режимах.

СОЗДАНИЕ ПОКРЫТИЙ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Сорокин В. В.[1,2], Степанов Г. В.[3], Крамаренко Е. Ю.[1,2]

[1] Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28
[3] Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38
E-mail: v_sorokin@polly.phys.msu.ru

В данной работе получены и исследованы новые композитные полимерные пленки на основе магнитоактивного эластомера для создания гидрофобных и супергидрофобных покрытий. Управление гидрофобностью (изменение краевого угла) данных покрытий осуществляется с помощью внешнего магнитного поля, а также изменением условий синтеза магнитоактивного эластомера.

Полимерные пленки были синтезированы на основе силиконовой резины и ферромагнитных частиц карбонильного железа (3 – 5 мкм) различной концентрации (59 – 76 масс.%). Были получены пленки как с однородным, так и с неоднородным (синтез в магнитном поле) распределением магнитного наполнителя.

Были исследованы краевые углы смачивания покрытий в зависимости от приложенного внешнего магнитного поля, концентрации наполнителя и условий синтеза. Показано, что краевой угол увеличивается от 110° в отсутствие магнитного поля до 140° в магнитном поле 500 мТл.

Получены оптические изображения поверхностей пленок различного состава. Исследованные поверхности представляют собой гребнеобразные структуры, размер и высота которых изменяются под действием магнитного поля. Полученные гистограммы распределения длин гребней при различных значениях величины магнитного поля позволяют проанализировать влияние структуры поверхности на краевой угол смачивания.

Благодарность
Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-05276).

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОС СДВИГА ПРИ «ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ» ПЭТФ

Сосновский И. В.[1,2], Баженов С. Л.[2], Волынский А. Л.[3], Ефимов А. В.[3], Большакова А. В.[3]

1. МПГУ, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1
2. ИХФ им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
3. МГУ им. Ломоносова, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1

Цель исследования состоит в изучении влияния прокатки на структуру полимера.

Для изучения были взяты пленки: ПЭТФ, ПК, ПА-6 и ПММА в диапазоне толщин 110 - 910 мкм. После осуществлялись наблюдения с помощью световой и SEM микроскопии за структурными изменениями пленки при прокатке на степень вытяжки: от λ=1.06 до λ = 1.32.

В процессе эксперимента было выяснено, что первоначально полимер деформируется неоднородно. Деформация локализована в зигзагообразном рельефе, который имеет периодическую структуру, зависящую от толщины пленки и степени прокатки. Расстояние между полосами сдвига примерно равно удвоенной толщине пленки. «Пилообразный» рельеф объясняется истинный размягчением полимера. В местах выхода полос сдвига на поверхность наблюдаются впадины. После выхода области деформации на поверхность образца она продолжает свое распространение к противоположной стороне, зарождаясь в уже существующей. Причем, если смотреть образец на просвет, сфокусировавшись на одной из его поверхностей, то можно заметить, что часть полос находится не в фокусе, это объясняется особенностью образования рельефа.

Таким образом обнаружены новые особенности структуры аморфного ПЭТФ, появляющиеся после прокатки. Образуется зигзагообразная структура. Полосы сдвига имеют размер порядка толщины пленки. Деформирование полимера происходит по полосам сдвига, который имеют ярко выраженную периодическую структуру.

ВЛИЯНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕН/ГЕКСЕН-1

Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина 4, star2004i341@rambler.ru

Исследовано влияние иммобилизации металлоценовых катализаторов на основе: *rac*-$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ (**1**), *rac*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}Ph\text{-}Ind)_2ZrCl_2$ (**2**), *rac*-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}Ph\text{-}Ind)_2HfCl_2$ (**3)** на структуру и свойства сополимеров, полученных в сополимеризации этилена с гексеном-1. В качестве носителя использован монтмориллонит (ММТ), содержащий изобутилалюмоксаны, синтезированные на поверхности реакцией частичного гидролиза Ali-Bu_3 водой ММТ (ММТ-H_2O/Ali-Bu_3). При изучении влияния отношения концентраций сомономеров в зоне реакции ($f=[C_6]/[C_2]$) на состав сополимеров этилен/гексен-1 (СЭГ) показано, что в присутствии иммобилизованных ММТ-H_2O/Ali-Bu_3/**2**(**3**) катализаторов как и на соответствующих гомогенных системах образуются СЭГ с высоким содержанием высшего α-олефина (> 23 мольн. % C_6), Рассчитаны константы относительной реакционной способности этилена (r_E) и гексена-1 (r_H). Установлено, что при иммобилизации **2** и **3** на ММТ(H_2O)/Ali-Bu_3 величина r_E увеличивается с 16,2 для гомогенного **2**/МАО до 24,4 и 27,6. Произведение $r_E \times r_H$ как для гомогенных, так и для иммобилизованных катализаторов близки к 1, что говорит об образовании в их присутствии статистических сополимеров. Иммобилизация металлоценов на поверхности носителя приводит к уширению молекулярно-массового распределения полимерных продуктов и повышению молекулярной массы СЭГ. Показано, что на эндотермах плавления сополимеров, полученных на гомогенных катализаторах, например, **1**/МАО наблюдается два пика плавления, что свидетельствует о наличии двух популяций ламелей в СЭГ, характеризующихся высокой композиционной однородностью. Это может быть связано с неравномерностью распределения сомономера внутри макромолекул статистических СЭГ, наличием длинных метиленовых последовательностей, отвечающих за высокотемпературный пик ~120^0 С. Кристалличность СЭГ зависит от их состава и ММ. При одинаковых составах сополимеры, полученные на иммобилизованных катализаторах, характеризуются более высокой кристалличностью по сравнению с продуктами, синтезированными на гомогенных системах.

ДМА анализ СЭГ, полученных, например, на **1**/МАО показал, что на интенсивность и положение релаксационных переходов α и β влияет содержание C_6 в сополимере По мере увеличения количества CH3/1000C, увеличивается интенсивность β-переохода. Его положение и следовательно температура стеклования СЭГ сдвигается в область более низких температур от -30 ^{0}C (28/1000C) до -80 ^{0}C (67/1000C).

.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ХИТОЗАНА

Ульябаева Г.Р.[1,2], Подорожко Е.А.[2], Кильдеева Н.Р.[1], Лозинский В.И.[2]

[1] Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.), 117997 Москва, ул. Садовническая, д.33, стр. 1, e-mail:gulnaz_ulyabaeva@mail.ru
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН 119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28

В последние годы активно развиваются работы, направленные на получение, исследование и применение различных полимерных криогелей. В этом плане большой интерес представляют криогели поливинилового спирта (ПВС), а также композиты на их основе. Криогели ПВС – макропористые гелевые системы, формируемые криогенной обработкой (замораживание – выдерживание в замороженном состоянии – оттаивание) концентрированных растворов данного полимера, которые также могут содержать растворимые и нерастворимые (наполнители) добавки.

В настоящей работе комплексные криогели были получены на основе водных растворов смесей ПВС и хлоргидрата хитозана (ХГХ). Последующая щелочная обработка приводила к превращению водорастворимого ХГХ в нерастворимую форму хитозана-основания (ХТО), включенного в непрерывную фазу макропористого криогеля ПВС как дисперсный наполнитель в виде мелких (диаметр 2-5 мкм) сферических частиц, достаточно равномерно распределенных в объеме материала. Показано, что такая последовательность операций, т.е. трансформация комплексного криогеля ПВС-ХГХ в композитный криогель ПВС-ХТО, приводит к значительному повышению жесткости и теплостойкости получаемых образцов.

Изучение микроструктуры комплексных и композитных криогелей ПВС, содержащих добавки двух указанных форм хитозана, проводилось с помощью оптической микроскопии тонких срезов таких криогелей. Показано, что введение в состав криогеля ПВС возрастающих концентраций растворимого негелеобразующего полимера, т.е. ХГХ, вызывает изменения формы и размеров пор в комплексном криогеле ПВС-ХГХ по сравнению препаратом без добавок. Введение в исходный раствор добавок еще и низкомолекулярной соли (0.15M NaCl) приводит к появлению в массе получаемого криогеля «дополнительных» более крупных пор (10-50 мкм), что, скорее всего, является следствием жидкофазного расслоения системы, вызываемого снижением совместимости ПВС и ХГХ при повышении ионной силы.

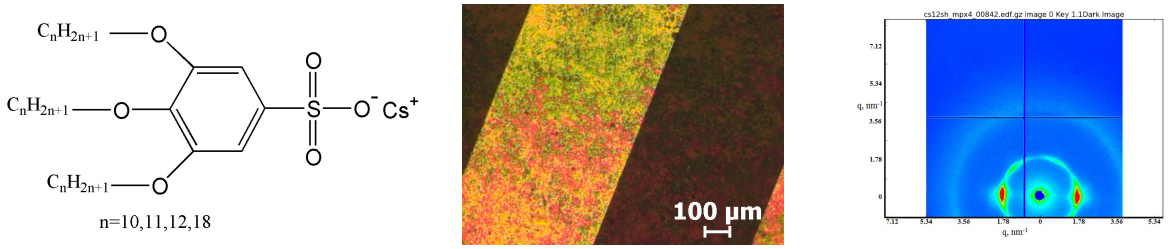
Поскольку хитозан является хорошим сорбентом для ряда загрязнителей, то использование ХТО, иммобилизованного в макропористой матрице криогеля ПВС, является актуальным. Показано, что сорбционная емкость композитных криогелей ПВС в отношении ионов меди и текстильных красителей достаточна для извлечения таких веществ из их разбавленных растворов.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ступников А.А.[1,2*], Малахова Ю.Н.[1,2], Бакиров А.В.[2,3], Щербина М.А.[2,3], Чвалун С.Н.[2,3]

[1]Московский технологический университет, институт тонких химических технологий, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
[3]Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: gnubio@ya.ru

Актуальной задачей современной химии является использование процессов самосборки и самоорганизации биоподобных систем для создания функциональных материалов с заданными свойствами [1, 2]. Самосборка жесктих секторообразных дендронов на основе бензолсульфоновой кислоты – перспективный подход к созданию ионселективных мембран, в которых самоорганизующиеся супрамолекулярные агрегаты (цилиндрические колонны, бислои) играют роль нанопроводников [3]. В работе была определена зависимость электронной проводимости от температуры методом импедансной спектроскопии для ориентированных пленок цезиевых солей 3,4,5-трис(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты с длиной алкильных окончаний n = 10,11,12,18 атомов углерода.



а б в

Рисунок 1. Исследуемые соединения бензолсульфоновой кислоты (а), микрофотография поляризационной оптической микроскопии (б) ориентированной пленки 3,4,5-трис(ундецилокси)бензолсульфоната цезия между двумя электродами, дифрактограма рентгеновского рассеяния ориентированной цезиевой соли 3,4,5-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты (в).

Методами поляризационной оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновского рассеяния в больших и малых углах было показано, что для таких систем характерно богатое фазовое многообразие: формирование смектических слоев, упорядоченных и неупорядоченных двумерных колончатых мезофаз, а также кубических мезофаз типа пластических кристаллов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-05919а., гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских учёных МК-6393.2016.3

Ссылки

[1] Jasty S. Introduction to molecular self-assembly // Material Matters. 2006. V. 1. P. 3.
[2] Lehn J.M. // Science. 1985. V. 227. № 4689. P. 849.
[3] T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato // J. Am. Chem. Soc., 2011, 133 (7), pp 2163–2169

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Сурнова А.В., Амирова Л.Р., Балькаев Д.А., Амиров Р.Р., Димиев А.М.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия, 420008
E-mail: albin_6767@yahoo.com

Для получения особо прочных эпоксидных нанокомпозитов особый интерес представляют наполнители на основе углерода (углеродные нанотрубки, углеродное нановолокно) которые позволяют получать нанокомпозиты с повышенными механическими, термическими и электрическими свойствами. Однако их использование ограничено низкой диспергируемостью в смолах и высокой стоимостью. Поэтому в настоящее время большой интерес привлекают другие наномодификаторы на основе углерода, в частности, оксид графена (ОГ). Образцы ОГ достаточно легко диспергируются в водных и органических растворителях. Однако введение ОГ в полимерную матрицу не позволяет получить гомогенные композиции, поэтому разработка способов получения эпоксидных композиций, содержащих ОГ, является актуальной задачей. Целью данной работы являлась оптимизация способа получения эпоксидных нанокомпозитов с различным содержанием ОГ, а также исследование их физико-механических и теплофизических свойств.

Особенностью разработанной методики является перевод водной дисперсии ОГ в изопропиловый спирт, что далее позволяет без проблем вводить полученную дисперсию в эпоксидную матрицу. Таким образом, нами были получены дисперсии ОГ в эпоксидном олигомере с содержанием (масс.%) 0.05, 0.10, 0.15 и 0.20.

В качестве эпоксидного олигомера была выбрана эпоксидиановая смола NPEL-128. Отверждение проводили с использованием алифатического отвердителя на основе полиэтиленполиамина в количестве 10 масс.%. Предварительно проводили дегазацию в вакууме при комнатной температуре. Образцы отверждали при 60 градусах в течение 6 часов. Физико-механические свойства полученных гомогенных образцов нанокомпозитов были изучены с помощью универсальной электромеханической машины Instron 5882 с применением датчика нагрузки и датчика деформации. Теплофизические свойства исследовали с помощью динамического механического анализатора (DMA 242 E Artemis, Netzsch).

Для образцов нанокомпозитов с разным содержанием ОГ определены значения модуля Юнга и предельного напряжения при изгибе. Полученные результаты показали значительное улучшение деформационных свойств нанокомпозитов, приготовленных по разработанной методике, по сравнению с образцами, полученными нами по известным в литературе способам введения ОГ в эпоксидную матрицу.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10291).

ИЗНОСОУСТОЙЧИВАЯ, САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯСЯ АМФИОФОБНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА И НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТРУРОЙ «ПОЛИСТИРОЛЬНОЕ ЯДРО/SiO_2-ОБОЛОЧКА», МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРАЛКИЛСИЛАНОМ

Терехин В.В.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к.4
E-mail:mendeleeveckm@mail.ru

Суперамфиофобные поверхности имеют угол смачивания (θ) водой и маслом более 150°. Такие поверхности имеют большие перспективы практического применения, так как могут быть использованы для придания материалам таких свойств, как самоочищение, низкая адгезия, коррозионная стойкость.

В нашей работе предложена суперамфиофобная двухкомпонентная композиция, на основе фторсодержащего полимера (полидиметилсилоксана (ПДМС)) и модифицированных молекулами перфторалкилсилана композитных наночастиц (КНЧ) со структурой «полистирольное ядро/SiO_2-оболочка» (рис. 1).

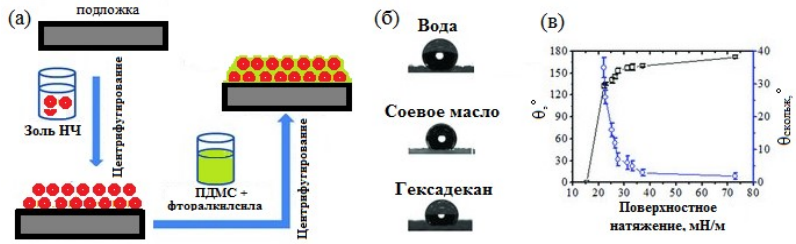


Рисунок 1. (а) – конструирование композиции. (б) – фотографии капель различных жидкостей, нанесенных на композицию; (в) – зависимость θ и $\theta_{скольж}$ от величины поверхностного натяжения жидкостей.

Разработанная композиция длительное время сохраняет суперамфиофобные свойства даже при воздействии абразива, сильных кислоты и щелочи, плазмы воздуха и кипячения. Показано, что при кратковременном нагреве или более длительной выдержке при комнатной температуре композиции способны многократно восстанавливать свои целевые свойства после снятия разрушающей нагрузки (рис. 2).

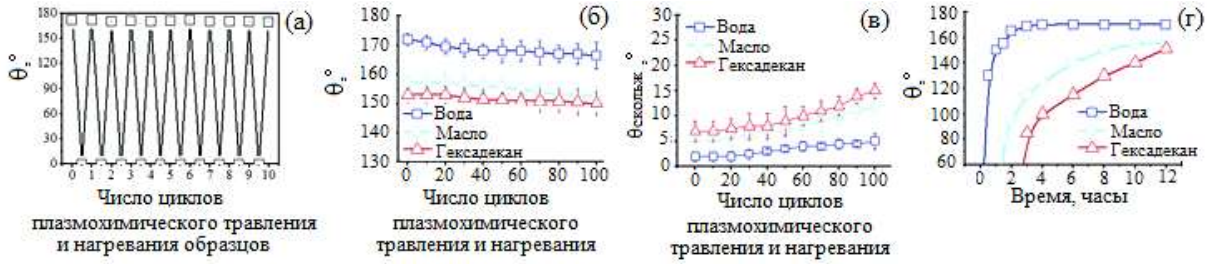


Рисунок 2. Изменение θ воды в течение первых 10 циклов «травление плазмой воздуха-нагрев» (а) и зависимость значений θ (б) и $\theta_{скольж}$ (в) композиции от числа аналогичных циклов. (г) – кинетика изменения θ при выдержке композиций при комнатной температуре (после 100 циклов «травление плазмой-нагрев»).

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-33-70008 «мол_а_мос».

О ВЛИЯНИИ ИЗОГНУТОСТИ УПРУГИХ ВОЛОКОН И УРОВНЯ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Худобин Р.В., Тиман С.А.

Институт химической физики им Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, д. 4
E-mail: stiman@yandex.ru

Проведено моделирование влияния начальной изогнутости жестких асимметричных частиц наполнителя (коротких волокон, тонких пластин) на эффективные упругие модули полимерных композитов. Микромеханические поля смещений и напряжений в представительном элементе неоднородной среды (ячейке периодичности) определяли путем численного решения краевых задач теории упругости методом конечных элементов (МКЭ). Эффективные упругие модули композитов рассчитывали методами теории осреднения на основе полученных численных решений.

Для оценки эффективной жесткости волокна, имеющего форму изогнутого цилиндра, численно, МКЭ, решалась краевая задача теории упругости, соответствующая условиям одноосного растяжения ячейки периодичности вдоль оси волокна.

Показано, что изогнутость волокон приводит к значительному снижению эффективной продольной жесткости волокна уже при небольших степенях изогнутости. Эффективные жесткости изогнутых волокон с различающимися на порядок модулями Юнга, оказываются практически неотличимыми. Для рассмотренных в работе кривых, форма изогнутого волокна слабо влияет на его эффективную продольную жесткость.

Для оценки эффективных свойств композитов, содержащих жесткие асимметричные включения, в случае идеальной адгезии можно использовать модель тонких включений. Согласие оценок, полученных с использованием моделей тонких и полноразмерных включений, улучшается при увеличении аспектного отношения включений.

Снижение эффективного модуля композита, обусловленное начальным изгибом жестких включений, оказывается намного сильней в случае однонаправленных композитов по сравнению с композитами, содержащими случайно ориентированные асимметричные включения.

В случае слабой адгезионной связности, упругие свойства композита определяются геометрическими и механическими свойствами “жесткого” кластера из матричного полимера. В частности, увеличение объемной доли жестких волокон приводит к снижению эффективной жесткости композита. С другой стороны, в отличие от случая идеальной адгезии, увеличение изогнутости волокон, приводит к увеличению макроскопической жесткости композитов с хаотической ориентацией волокон. Зависимость коэффициента Пуассона композита в случае однонаправленных волокон носит немонотонный характер при увеличении их изогнутости. Эффективный коэффициент Пуассона может достигать отрицательных значений в случае хаотической ориентации волокон.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 15-53-05093 Арм_а) и министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.Z50.31.0002).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СВОЙСТВ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД НА МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Трофимчук Е.С.[1], Ефимов А.В.[1], Дудник А.О.[1], Никонорова Н.И.[1], Никитин Л.Н.[2]

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

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

E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru

Пористые материалы на основе полипропилена (ПП) широко используются в качестве изоляционных, мембранных, медицинских материалов. В последнее время наиболее интенсивно развивается метод вспенивания полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-CO_2). Это связано с большим интересом к так называемым «зеленым» технологиям. Однако вспенивание высококристаллических полимеров типа изотактического ПП необходимо проводить в строго контролируемых условиях при определенной температуре (около температуры плавления). Другой широко использующийся метод создания пористой структуры – одноосное растяжение – требует использования пленок с особой высококристаллической упорядоченной структурой типа «жесткого эластика».

Более универсальным способом формирования нанопористой структуры в различных аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимерных пленках и волокнах является крейзинг в адсорбционно-активных средах (ААС). В этой связи в качестве ААС представляется привлекательным использовать СК-среды, сочетающие в себе свойства жидкостей (способность растворять и смачивать) и газов (низкое значение поверхностного натяжения, отсутствие капиллярных явлений).

Цели данной работы – изучить влияние природы сверхкритической среды (CO_2, воздух) и ее свойств (давление, температура, плотность) на механизм деформации промышленной изотропной пленки изотактического ПП ($M_w=3\times10^5$, толщина 120-140 мкм, температура плавления 165ºС, степень кристалличности 65%) в процессе ее одноосного растяжения, определить условия развития деформации полимера по механизму крейзинга и охарактеризовать формирующуюся фибриллярно-пористую структуру рентгеновскими, микроскопическими и механическими методами.

Растяжение пленки ПП при достаточно низкой плотности газа происходит через образование шейки. Однако по достижении плотности СК-среды порядка 150 кг/м^3 (для СК-CO_2 она достигается при 5 МПа (35ºС), для воздуха – при 13 МПа (22ºС)) изменяется механизм, а именно, наблюдается достаточно однородная деформация полимера с формированием открыто-пористой структуры по механизму делокализованного крейзинга. С дальнейшим ростом плотности до 300-400 кг/м^3 активность СК-сред как ААС возрастает, по достижении которой их влияние на параметры пористой структуры ПП незначительно. В этом случае удается получить пористые пленки с объемом пор до 40 об.% и диаметром пор 3-8 нм

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (номер проекта 17-13-01017).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАЩИТНЫХ ДОБАВОК НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Файзуллин И.З., Файзуллин А.З., Вольфсон С.И.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, ул. К.Маркса, 68, e-mail:ilnur-fz@mail.ru

Поскольку многие синтетические полимеры подвержены фотоокислению, исследование путей ингибирования или, иными словами, замедления реакций, ответственных за деструкцию стало одним из основных направлений в промышленности. В результате таких исследований были разработаны специальные химические вещества, называемые светостабилизаторами, или УФ-светостабилизаторами, которые прерывают физические и химические процессы деструкции полимеров, инициированной светом.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ физико-механических и эксплуатационных свойств образцов древесно-полимерных композитов (ДПК) на основе полипропилена, древесной муки и комплекса добавок, полученных с использованием УФ-светостабилизаторов различных марок ведущих мировых производителей в различных дозировках. Для оценки общей долговечности и поведения готовых изделий в реальных условиях эксплуатации проводились испытания в специальном аппарате искусственной погоды – везерометре.

Наиболее очевидным способом защиты полимера от УФ-света является предотвращение поглощения УФ-света или снижение количества света, поглощенного хромофорами. Вторым способом является снижение скорости реакции за счет дезактивации возбужденного состояния хромофорных групп. Третьей возможностью остановки фотоокислительной деструкции является поглощение свободных радикалов как можно быстрее после образования либо алкильных, либо пероксидных радикалов. Четвертый способ снижения возможен за счет вмешательства активных компонентов в процесс фотоокислительной деструкции, которое становится возможным на стадии разветвления цепи. В этом случае УФ-защита предполагает преобразование гидропероксидов в более стабильные соединения без образования радикалов до того как гидропероксиды подвергнутся фотолитическому расщеплению. Это означает снижение скорости инициирования и является самым важным шагом УФ-светостабилизации. Механизмы, описанные в литературе, касаются в основном этих четырех возможностей, которыми можно объяснить сохранение физико-механических и технологических характеристик ДПК после УФ-воздействия.

Показано, что введение в рецептуру светостабилизаторов позволяет сохранить физико-механические и технологические характеристики ДПК от УФ-воздействия и фотоокислительной деструкции. Установлено, что введение в рецептуру светостабилизаторов позволяет сохранить величину индекса текучести расплава. Установлено, что оптимальным комплексом физико-механических и технологических свойств обладает ДПК с использованием светостабилизатора марок ТФ0011/28-ПП и UV PP MB 4000006 E в дозировке 2 % мас.

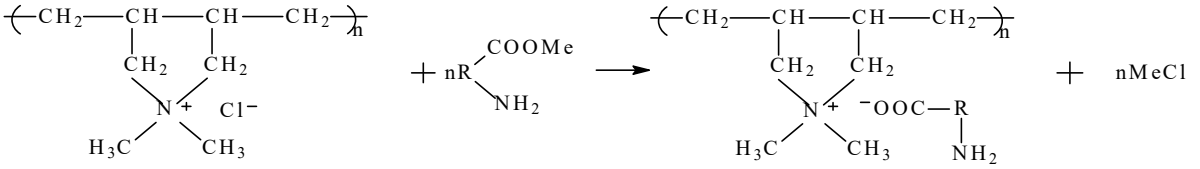
КОАГУЛЯЦИЯ ЛАТЕКСА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДОМ

Фам Ким Дао, Навроцкий В.А.

ФГБОУ ВО Волгоградский Государственный Технический Университет,
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28.
E-mail:phamkimdao@gmail.com

Коагуляция латексов является одной из самых важных операций в технологии производства как натурального, так и синтетических каучуков. Данная технология должна не только обеспечивать технические свойства целевых продуктов, но и отвечать экологической безопасности. Для выделения натурального каучука (НК) из латекса в качестве коагулянтов используют органические кислоты, однако, их использование, например, муравьиной кислоты, создает коррозионную среду в аппаратах и неприятный запах в производственных цехах, а также приводит к значительному увеличению сточных вод. Перспективными коагулянтами могут быть полимерные четвертичные соли аммония. Целью данной работы является изучение коагуляции натурального латекса в присутствии полидиаллилдиметиламмонийхлорида (ПДАДМАХ).

В данной работе исследована коагуляция натурального латекса муравьиной кислотой и ПДАДМАХ с учетом влияния их концентрации на полноту выделения НК. Исследованы микроструктурные, вулканизационные и деформационно-прочные свойства выделенного каучука из латекса. Ниже представлена реакция взаимодействия ПДАДМАХ с противозаряженным эмульгатором, которым является смешанный слой белков и фосфолипидов [1].



ПДАДМАХ Белки

Установлено, что полнота выделения НК из латекса достигалась при дозировке полимерного коагулянта 5-7 кг/т каучука, в то время как кислоты требуется 35-40 кг/т каучука. Технические свойства каучука, выделенного из латекса с использованием обоих коагулянтов, соответствуют требованиям ГОСТ TCVN 3769-2004. Вулканизационные и деформационно-прочностные характеристики их вулканизатов практически идентичны.

Таким образом, ПДМДААХ является высокоэффективным коагулянтом для выделения НК из латекса.

Литература:

1. Thomas S., Chan C.H., Pothen L.A., Rajisha. R.K., Maria. H.J. *Natural Rubber Materials, Volume 1: Blends and IPNs*. Vol 1. The Royal.: 2014 – 634 p.

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Фетин П.А., Повшедная М.Д., Зорин И.М., Лезов А.А., Щербинина Т.М., Билибин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
E-mail: p.fetin@spbu.ru

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) из-за низкой растворимости, а также хорошей водопроницаемости нашли применение при создании мембран для первапорации, нанофильтрации, а также в качестве материалов для топливных элементов [1]. Однако, только использование метода послойной сборки (layer-by-layer) позволяет получать ИПЭК, обладающие надмолекулярной структурой [2]. Традиционные способы получения ИПЭК, основанные на смешении растворов полиэлектролитов, приводят к аморфным осадкам [3].

Исследованию ИПЭК, полученных с участием гребнеобразных полиэлектролитов в литературе уделено недостаточно внимания. В данной работе были исследованы ИПЭК, полученные на основе гребнеобразных полиэлектролитов поли-11-акрилоилоксиундецилтриметиламмония (пАУТА$^+$) и линейного полиэлектролита поли-2-акриламид-2-метил-1-пропансульфоната (пАМПС$^-$).

В работе было установлено, что из-за формирования гидрофобных агрегатов макромолекул пАУТА$^+$ в растворе, интерполиэлектролитная реакция протекает с участием темплата, образованного макромолекулами пАУТА$^+$; при этом, самоорганизованные структуры агрегатов пАУТА$^+$ переносятся в конденсированное состояние. Были получены осадки ИПЭК обладающие двумерной гексагональной структурой с контролируемым параметром элементарной ячейки, а также осадки, обладающие кубической структурой. Установлено, что тип упаковки определяется качеством растворителя для гребнеобразного полиэлектролита. Осадки с двумерной гексагональной структурой образуются при смешении полиэлектролитов в хороших растворителях для пАУТА$^+$. Кубические структуры удается получать при синтезе комплекса с участием осадителя для пАУТА$^+$, при проведении интерполиэлектролитной реакции на межфазной границе жидкость - жидкость.

Благодарность Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПБГУ: магнитно-резонансные методы исследования, рентгенодифракционные методы исследования, термогравиметрические и калориметрические методы исследования, «Геомодель». Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Гранты № 16-03-00803 А, 16-33-00258 мол_а, 15-03-08690 А)

Ссылки

[1] Zhao Q., *J. Memb. Sci.,* **2011**, *379*, 19–45
[2] Synatschke. C.V. *Soft Matter*, **2011**, *7*, 1714–1725
[3] Pergushov D.V., *Chem. Soc. Rev.,* **2012**, *41,* 6888–6901

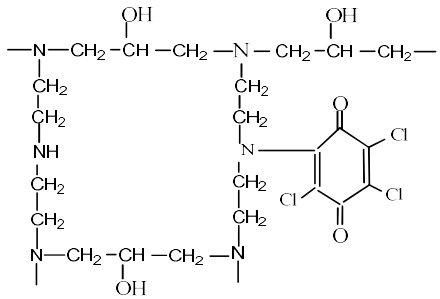
РЕДОКС-ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА АН-31 И ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ХИНОНОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ (II)

Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И.

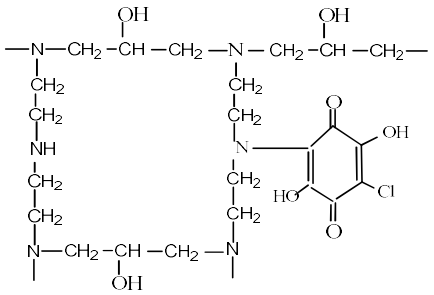
АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», г.Алматы, Республика Казахстан, ics_kamila@mail.ru

Разработка эффективных сорбентов для извлечения ионов стронция (II) актуальна в связи с важностью радиоэкологических проблем, вызванных накоплением и распространением радиоактивных загрязнений в окружающей среде.

Редокс-полимеры, обладающие комплексообразующей способностью, синтезировали модификацией промышленного слабоосновного анионита АН-31 хлоранилом (ХА) и хлораниловой кислотой (ХАК) при оптимальном мольном соотношении АН-31 : ХА, равном 1: 1 и АН-31 : ХАК, равном 1: 0,2. Процесс проводили в смеси этанола и воды при температуре 78°С в течение 3 ч в присутствии каталитических количеств аммиака. В результате чего получены редокс-полимеры пространственного строения с размерами частиц 0,5-1,0 мм с выходом 57,6% (АН-31-ХА) и 99,5% (АН-31-ХАК):



АН-31-ХА



АН-31-ХАК

Исследованы сорбционные свойства синтезированных редокс-полимеров по отношению к ионам стронция (II) в статических условиях. Содержание стронция в исходных и равновесных растворах определяли методом классической полярографии на фоне 0,2 М LiCl по волне восстановления Sr^{2+} ($E_{1/2}$= –2,03 *В*). Количество сорбированного металла рассчитывали по разнице между концентрацией стронция в исходном растворе и фильтрате после сорбции.

Установлено, что редокс-полимеры АН-31-ХА и АН-31-ХАК обладают высокой сорбционной способностью к ионам стронция (II) – 385,2 мг/г и 446,4 мг/г соответственно, в то время как исходный промышленный слабоосновный анионит АН-31 в аналогичных условиях ионы стронция (II) не извлекает.

Новые редокс-полимеры благодаря высоким сорбционным свойствам могут найти применение для извлечения ионов стронция (II) из сточных вод, образующихся в атомной энергетике.

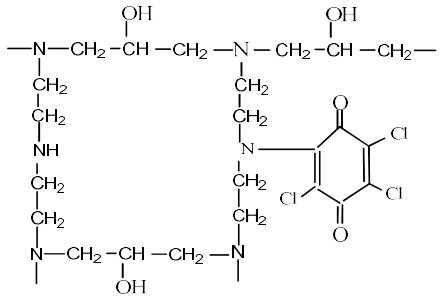
РЕДОКС-ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА АН-31 И ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ХИНОНОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ (II)

Мухитдинова Б.А., Ергожин Е.Е., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И.

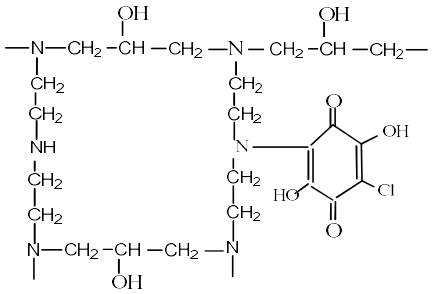
АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», г.Алматы, Республика Казахстан, ics_kamila@mail.ru

Разработка эффективных сорбентов для извлечения ионов стронция (II) актуальна в связи с важностью радиоэкологических проблем, вызванных накоплением и распространением радиоактивных загрязнений в окружающей среде.

Редокс-полимеры, обладающие комплексообразующей способностью, синтезировали модификацией промышленного слабоосновного анионита АН-31 хлоранилом (ХА) и хлораниловой кислотой (ХАК) при оптимальном мольном соотношении АН-31 : ХА, равном 1: 1 и АН-31 : ХАК, равном 1: 0,2. Процесс проводили в смеси этанола и воды при температуре 78°С в течение 3 ч в присутствии каталитических количеств аммиака. В результате чего получены редокс-полимеры пространственного строения с размерами частиц 0,5-1,0 мм с выходом 57,6% (АН-31-ХА) и 99,5% (АН-31-ХАК):



АН-31-ХА



АН-31-ХАК

Исследованы сорбционные свойства синтезированных редокс-полимеров по отношению к ионам стронция (II) в статических условиях. Содержание стронция в исходных и равновесных растворах определяли методом классической полярографии на фоне 0,2 М LiCl по волне восстановления Sr^{2+} ($E_{1/2}$= –2,03 *В*). Количество сорбированного металла рассчитывали по разнице между концентрацией стронция в исходном растворе и фильтрате после сорбции.

Установлено, что редокс-полимеры АН-31-ХА и АН-31-ХАК обладают высокой сорбционной способностью к ионам стронция (II) – 385,2 мг/г и 446,4 мг/г соответственно, в то время как исходный промышленный слабоосновный анионит АН-31 в аналогичных условиях ионы стронция (II) не извлекает.

Новые редокс-полимеры благодаря высоким сорбционным свойствам могут найти применение для извлечения ионов стронция (II) из сточных вод, образующихся в атомной энергетике.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ЭПОКСИДНЫЙ ОЛИГОМЕР – ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФОН – ПОЛИСУЛЬФОН МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ С ТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ

Хасков М.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, ул.Радио, д.17
E-mail:
khaskov@mail.ru

Современное развитие промышленности и технологий достаточно трудно представить без использования конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ), причем основным используемым видом ПКМ являются композиты на основе термореактивных матриц. В основе их изготовления лежит реакция отверждения термореактивных композиций, причём морфология полимерной матрицы, образуемая при этом, определяет свойства конечного материала. При разработке термореактивных связующих для ПКМ на основе эпоксидных смол, вследствие достаточно высокой хрупкости отверждённой полимерной матрицы, в состав связующего вводятся различные термопластичные добавки. Отверждение таких композиций при условиях, в которых происходит микрофазовое разделение, причём с инверсией фаз, может приводить к существенному увеличению физико-механических свойств, в частности повышению трещиностойкости [1]. Для разработки как составов связующих с повышенными физико-механическими свойствами вследствие микрофазового разделения, так и температурно-временных условий формования ПКМ на их основе важной и крайне актуальной задачей является изучение и анализ термодинамических и кинетических факторов, обуславливающих процессы микрофазового разделения [2]. Одним из методов изучения микрофазового разделения является термический анализ, в частности дифференциальная сканирующая калориметрия с температурной модуляцией (ТМ-ДСК) [3].

В работе методом ТМ-ДСК изучены системы эпоксидный олигомер-полисульфон, подверженные температурно-индуцируемому микрофазовому разделению и системы эпоксидный олигомер-диаминодифенилсульфон-полисульфон, подверженные микрофазовому разделению, индуцируемому реакцией полимеризации. В работе построены кривые зависимости критической температуры микрофазового разделения для исследуемых составов эпоксидный олигомер-полисульфон, а также рассмотрено использование метода ТМ-ДСК для нанесения на диаграмму изотермических превращений термореактивных связующих [3] областей микрофазового разделения.

[1] Rotrekl J., Sikora A., Kaprálková L., Dybal J., Kelnar I., *eXPRESS Polymer Letters,* **2013**, *Vol.7*, p.1012–1019
[2] Giannotti M.I., Foresti M.L., Mondragon I., Galante M.J., Oyanguren P.A., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,* **2004**, *Vol.42*, p. 3953–3963
[3] Swier S., Mele B.V., *Polymer,* **2003**, *Vol.44*, p. 6789–6806
[4] Хасков М.А., *Журнал прикладной химии,* **2016**, *Т.89*, №4, с.505-509

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИХ ПОВТОРНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ

Кирш И.А.[1], Чалых Т.И.[2]

[1] *ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств», Москва, 125080, Волоколамское ш., 11*
[2] *ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова», Москва, 117997, Стремянный пер., 36*
E-mail: irina-kirsh@yandex.ru

Увеличение объемов производства многослойных пленочных материалов, состоящих из полимеров различной химической природы, имеющих различное функциональное назначение, вызывает определенные сложности при их повторной переработке в процессе рециклинга. Для улучшения технологической совместимости полимеров разрабатываются различные приемы химической, физико-химической и структурной модификации, действия механических, электромагнитных и иных полей.

Целью настоящей работы являлось создание научных основ формирования структуры и свойств вторичных полимерных материалов, получаемых при воздействии ультразвукового поля.

На примере термодинамически несовместимых полимеров: полиамид (ПА) – полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) – полиэтилентерефталат (ПЭТФ) методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, реологии, дифференциального термического анализа, термомеханических кривых установлены закономерности влияния ультразвуковой обработки на структуру и некоторые свойства расплавов первичных, вторичных полимеров и их композиций.

Установлено, что ультразвуковая обработка расплавов всех исследованных компонентов и систем приводит к увеличению количественного интервала совместимости компонентов полимерной смеси, что связано с формированием специфической фазовой структуры и процессами диспергирования при многократной обработке расплавов. Показано, что в процессе обработки смесей ПА – ПЭ и ПП – ПЭТФ происходит образование сополимеров. Высказано предположение о возможных механизмах реакций их образования.

Предложена схема процесса структурно–морфологических перестроек в смесях несовместимых полимеров при действии ультразвука на их расплавы в процессе многократной переработки. Проведена оценка энергетического взаимодействия полимеров в смесевых системах.

Показан усиливающий эффект введения силанов во вторичный ПЭТФ при обработке расплава ультразвуком, что приводит к увеличению деформационно–прочностных показателей композиций.

В результате проведенных исследований предложены полимерные композиции, пригодные для получения технических изделий широкого спектра применения.

ПРОНИЦАЕМОСТЬ И БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Крутовский А.В., Чалых Т.И.

ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова», Москва, 117997, Стремянный пер., 36
E-mail: kroutav@gmail.com

Создание гибкой упаковки для пищевых продуктов с заданными барьерными и эксплуатационными характеристиками является одной из значимых задач полимерного материаловедения. Для решения этой задачи в практике используются различные пленочные материалы на основе гомополимеров, сополимеров, смесей полимеров и многослойных систем. С целью выбора оптимального состава и структуры многослойных упаковочных материалов были определены коэффициенты газо- и паропроницаемости различных полимеров (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты газо- и проницаемости пленочных полимеров [1, 2]

Полимер	**Сокращение**	**Кислород, мл/м^2*24 ч**	**Углекислый газ, мл/м^2*24 ч**	**Водяные пары, г/м^2*24 ч**
Поливинилиденхлорид	ПВДХ	8 - 26	50 - 150	1 - 5
Сополимер этилена с виниловым спиртом	СЭВС	25 - 31	0.5 - 2	40 - 80
Полиэтилен	ПЭ	4000 - 13000	8000 - 80000	14 - 20
Полиэтилентерефталат	ПЭТФ	500 - 4000	4000 - 10000	5 - 10
Полиамид	ПА	30 - 110	150 - 400	40 - 140
Поливинилхлорид	ПВХ	100 - 7500	800 - 50000	50 - 100
Полипропилен	ПП	1300 - 6000	7000 - 12000	8 - 10
Полистирол	ПС	2600 - 8000	1000 - 26000	> 100

Минимальной паропроницаемостью обладают ПВДХ, ПЭТФ и ПП, которые традиционно используются в качестве внешнего барьерного слоя упаковки. По проницаемости кислорода, которая имеет принципиальное значение для ряда упаковочных материалов, близкими значениями характеризуются ПВДХ, СЭВС и ПА. По диоксиду углерода наиболее высокими защитными свойствами характеризуется сополимер этилена и винилового спирта. Таким образом, в состав многослойных защитных пленочных упаковок должны входить СЭВС, ПП, ПЭТФ и ПВДХ.

Ссылки:

1. Siracusa V. *International Journal of Polymer Science*, **2012**, *2012*
2. Чалых Т.И. Структура и влагообменные свойства пористых полимерных материалов : дис. … д-ра. хим. наук : 02.00.06 ; МИТХТ. М., 2000. – 283с.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОРОДНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИСУЛЬФОНА И ПОЛИЭФИРИМИДА

С. В. Чирков[1], А. С. Кечекьян[2], Н. А. Белов[1], С. В. Антонов[1], А. Ю. Алентьев[1]

[1]*ФГБУН ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., д.29*
[2]*ФГБУН ИСПМ РАН, Москва, 117393, ул. Профсоюзная, д.70*
sm1th@ips.ac.ru

Одним из направлений мембранного материаловедения является исследование влияния различных физико-химических воздействий на мембранные характеристики промышленных полимерных материалов с целью регулирования их свойств. Ранее было показано, что на газопроницаемость и селективность пленок полиэфиримидов в значительной степени влияет процесс удаления остаточного растворителя и усадки пленки [1]. Моделью такого процесса была выбрана вынужденная двуосная деформация пленок. Методика контролируемого однородного двухосного растяжения пленок была ранее разработана в ИСПМ РАН [2]. В работе были исследованы два полимера, полиэфиримид Ultem-1000 (Ultem) и полисульфон (ПСФ), химическая структура элементарного звена которых содержит общий фрагмент. Пленки полимеров были получены отливкой на целлофановой подложке из 5% раствора в хлороформе. Часть полученных образцов отжигали выше температуры стеклования, часть подвергалась контролируемому однородному двухосному растяжению в одинаковых условиях. Содержание остаточного растворителя в исследованных пленках ПСФ достигало 7-9%, для пленок Ultem до 13%. Было обнаружено, что релаксация механических свойств однородно деформированных пленок ПСФ происходит за то же время что и для пленок Ultem - 48ч [3]. Поэтому газотранспортные характеристики измерялись по достижении стационарного состояния. Показано, что при отжиге и деформации пленок Ultem уменьшаются значения коэффициента газопроницаемости P для таких газов как O_2, N_2, CO_2 и CH_4, в то время как для H_2 и He коэффициент проницаемости меняется мало, за счет чего идеальная селективность возрастает. При этом механические характеристики свидетельствуют об упорядочении упаковки цепей в полимерной матрице. Однако для пленок ПСФ деформация практически не влияет на газопроницаемость, а отжиг приводит к некоторому увеличению газопроницаемости и закономерному снижению селективности, что свидетельствует о разрыхлении упаковки.

[1] Yu. Yampolskii, A. Alentiev, G.. Bondarenko, Yu. Kostina, M. Heuchel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, p. 12031 – 12037.
[2] Кечекьян А.С., Михайлик Е.С., Монахова К.З., Куркин Т.С., Гриценко О.Т., Бешенко М.А., Озерин А.Н. *Доклады АН.* 2013. Т.449. №2. с. 186-188.
[3] С.В. Чирков, А.С. Кечекьян, Н.А. Белов, С.В. Антонов, А.Ю. Алентьев // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. с. 427 – 438.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-08-00900-а

ПРОПИТКА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РАСПЛАВАМИ НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Чумасова Е.А.,[1,2] Котомин С.В.,[1] Постнов Е.М.,[1] Симонов-Емельянов И.Д.[2]

[1]ИНХС РАН, г. Москва, Ленинский проспект 29
[2] Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, проспект Вернадского, 86
Katyapogarcity@mail.ru

Разработка новых видов высокопрочных композиционных материалов, с улучшенными свойствами является актуальной научно-технической задачей. Недостатком пластиков, армированных углеродными волокнами, является низкая межслоевая прочность и прочность при сжатии. При использовании термопластичных матриц дополнительно возникает сложность с пропиткой волокон высоковязкими расплавами. В настоящей работе были исследованы возможность модификации полимерной матрицы дисперсными наполнителями для улучшения адгезионного взаимодействия с армирующими волокнами и влияние наполнителей на реологические свойства расплавов термопластов, определяющие условия пропитки.

В качестве матрицы использовали сополимер акрилонитрила и стирола (САН) а в качестве наполнителей - наноалмазы детонационного синтеза и слоистый алюмосиликат монтмориллонит. Исследовали пропитку нетканого мата из углеродного волокна. Наполненные наночастицами термопласты получали на смесителе Haake PolyDrive (Германия). Измерение сдвиговой и продольной вязкости расплавов нанокомпозитов с учетом распределения частиц наполнителя по размерам провели на капиллярном реометре Rosand (фирма Malvern, Великобритания). В приборе имеется две вискозиметрические камеры с капиллярами конечной и нулевой длины. На первом реализуется параболический профиль скоростей, т.е. пуазейлевское течение, на втором – сходящееся течение, отвечающее растяжению расплава. Показано, что продольная вязкость всегда выше сдвиговой, причем с повышением степени наполнения эта разница возрастет. Анализ концентрационной зависимости сдвиговой вязкости показал, что на ней имеется минимум при содержании дисперсных наполнителей ~1%.

Проведена оценка параметров капиллярно-пористой структуры нетканого материала и исследована кинетика пропитки углеволокнистого мата в режиме фильтрации. Установлено, что скорость пропитки расплавом нанокомпозита имеет максимум при содержании нанонаполнителей, соответствующем минимуму вязкости.

Работа частично поддержана Программой Президиума РАН 1П.

ПУТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Шаймухаметова И.Ф.[1], Богданова С.А.[1], Белов Г.П.[2], Аллаяров С.Р.[2], Голодков О.Н.[2]

[1]ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015, г.Казань, ул. Карла Маркса,68
[2]Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432, Московская обл., Ногинский район, г. Черноголовка, проспект академика Семенова,1
E-mail: ilgiza-92@mail.ru

В процессах получения, переработки и применения полимерных материалов важную роль играют межфазные свойства, которые являются функцией многих параметров - природы полимера, условий формирования поверхностного слоя, процессов окисления и облучения, наличия различных добавок и наполнителей в композиции. Свободная поверхностная энергия (СПЭ) полимеров благодаря своей универсальности и информативности представляет собой одну из главных характеристик, которая играет важную роль в процессах модификации поверхности.

В данной работе исследовано влияние условий получения полимерных пленок из растворов, термического окисления и облучения ускоренными частицами, а также природы растворителя и молекулярной массы полимера на полярность поверхности, СПЭ и ее компоненты. В качестве объектов исследования использовались полиоксимы и полиэтилен высокого давления (ПЭВД 153). СПЭ, ее кислотно-основная и дисперсионная составляющие, а также полярность поверхности определялась методом среднего геометрического по данным измерения смачивания поверхности образцов тестовыми жидкостями. В качестве растворителей полиоксимов использовались диметилацетамид, диметилсульфоксид и пиридин. Окисление пленки ПЭВД проводили в термошкафу с принудительной циркуляцией воздуха при температуре 473К различные промежутки времени.

Установлено, что наблюдаемый с увеличением времени термоокисления рост СПЭ и полярности поверхности ПЭВД обусловлен возрастанием кислотно-основной составляющей, что свидетельствует о появлении полярных групп в поверхностном слое и подтверждается данными ИК-спектроскопии. Более существенное возрастание полярности отмечено для образцов ПЭВД, облученных ускоренными частицами – 1-4 МэВ протонами при различных дозах облучения. Бомбардировка протонами приводит к значительной функционализации поверхности полимера, что коррелирует с данными о протекании окислительных и деструкционных процессов.

Полиоксимы – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат активную оксимную группу - =N–OH. Перспективно их применение в пленочных упаковочных материалах с бактерицидным эффектом. Установлено, что молекулярная масса и природа растворителя оказывают влияние на кислотно-основную составляющую СПЭ, наибольшая полярность поверхности отмечена для образцов, полученных из пиридина. Параметр кислотности, определенный по методу Бергер, свидетельствует о преимущественном присутствии протонодонорных групп в поверхностном слое.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕАКТОПЛАСТАМИ

Шапагин А.В., Чалых А.Е.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
119071, г.Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4,
shapagin@mail.ru

Одним из способов получения надежного адгезионного соединения жесткоцепных термопластичных материалов (пленок, волокон, мембран) нам представляется введение между ними реактопластичного компонента частично совместимого с термопластом и создания диффузионного слоя с последующим формированием в нем градиентной гетерогенной структуры в процессе регулируемой химической реакции отверждения.

Целью работы было изучение изменения прочностных характеристик жесткоцепных термопластов на примере полисульфона (ПСК-1) в результате их модификации реактопластом с образованием гетерогенных структур. В качестве реактопластичного компонента был выбран низкомолекулярный эпоксидный олигомер (ЭД-20) с высокотемпературным отвердителем (диаминодифенилсульфоном с температурой отверждения 180 ºС).

Методом интерферометрии изучены диффузионные константы, фазовые равновесия и построены диаграммы фазовых состояний исходных линейных систем и на различных стадиях реакции отверждения. Методом ДСК изучена кинетика химической реакции и определены температурные режимы формирования диффузионной зоны, образования гетерогенных структур и отверждения системы. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена фазовая структура, фазовый состав и распределение фаз по размерам в отвержденных системах. Построены концентрационные зависимости размеров фаз. Методом деформационно-прочностных исследований определены прочностные характеристики исходных и модифицированных систем. Установлено, что при наличии в жесткоцепном термопласте модифицированной гетерогенной области разрушение идет по гомополимеру.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ РЕАКТОПЛАСТИЧНЫХ СИСТЕМ УПРАВЛЯЕМЫМ ИЗМЕНЕНИЕМ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ

Шапагин А.В.*, Солодилов В.И.**, Корохин Р.А.**, Горбаткина Ю.А.**, Чалых А.Е.*

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН*
119071, г.Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, shapagin@mail.ru
***Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН*
119071, г.Москва, ул.Косыгина, д.4

Трещиностойкость (G_{IR}^{M}) является важнейшей физико-механической характеристикой композиционных полимерных материалов. По нашему мнению большое влияние на значения этого параметра оказывает гетерогенная фазовая структура, формирующаяся в процессе реакции отверждения реактопластичной матрицы в присутствии термопластичного компонента.

Цель настоящей работы – установление корреляции между технологическими параметрами реакции отверждения, концентрацией термопласта, структурными параметрами фазовой структуры и трещиностойкостью. В качестве связующего был выбран эпоксидный олигомер (ЭД-20). Модифицирующий компонент – полисульфон (ПСК-1) вводили в ЭД-20 в количестве от 2 до 20 мас.%. Температуру отверждения исходных и модифицированных систем варьировали от 90 до 180 °С. Для этого использовали различные отвердители: метилтетрагидрофталевый ангидрид ($T_{отв}$=90 ºС), триэтаноламинотитанат ($T_{отв}$=160 ºС) и диаминодифенилсульфон ($T_{отв}$=180 ºС). Трещиностойкость отвержденных систем определяли методом раскалывания двухконсольной балки на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z010. Морфологию поверхности прохождения трещины исследовали на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM-500.

Ранее на основании проводимых нами исследований фазовых равновесий и диффузионных констант эпоксиполисульфоновых смесей на различных стадиях реакции отверждения построены диаграммы фазовых состояний, измерены трансляционные коэффициенты диффузии. Это позволяет нам оптимизировать температурно-концентрационные условия формирования фазовой структуры модифицированных связующих.

В этой работе исследована фазовая структура и трещиностойкость модифицированных и отвержденных при различных температурах систем. Определены структурные параметры фазовой организации, построены их концентрационные и температурные зависимости. Построены концентрационные зависимости G_{IR}^{M} для систем отвержденных различными отвердителями. Обосновано влияние гетерогенной фазовой структуры на увеличение G_{IR}^{M} модифицированных систем. Определены значения структурных параметров, при которых происходит рост трещиностойкости. Установлено, что наибольший эффект с точки зрения максимальных значений G_{IR}^{M} наблюдается в системах со структурной организацией типа “взаимо-проникающих фаз”.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Лямин А.Н.[1], Шведов А.В.[1], Елинсон В.М.[1], Богданова Ю.Г.[2]

[1] *«Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет»), 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4,* А-80, ГСП-3
[2] *«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1*
E-mail: seriousash@yandex.ru

Развитие современной промышленности всё больше связано с созданием новых технологий получения покрытий на полимерных материалах с контролируемыми характеристиками. Использование вакуумных методов ионно-плазменной технологии для нанесения углеродсодержащих покрытий позволило решить ряд сложных вопросов модификации поверхностей изделий для придания им необходимых свойств, в том числе гидрофобности или гидрофильности. Однако, в последнее время увеличивается число работ, посвященным использованию газовых разрядов атмосферного давления и оборудования на их основе. Целью данной работы является рассмотрение энергетических характеристик углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи плазматрона атмосферного давлении.

В настоящей работе была использована экспериментальная установка, состоящая из высокочастотного (ВЧ) плазматрона атмосферного давления, с возможностью подачи нескольких потоков газов: плазмообразующий газ – гелий (He); плёнкообразующий – пары циклогексана (C_6H_{12}); и транспортный – гелий или тетрафторметан (CF_4) в зависимости от формируемого покрытия. В качестве материала подложки был выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

При нанесении углеродсодержащих покрытий были рассмотрены основные технологические параметры их формирования: расстояние «плазматрон-подложка» время нанесения, скорость расхода газов и доля плёнкообразующего газа в общей смеси, напряжение и частота газового разряда.

Оценка удельной поверхностной энергии полученных покрытий проводилась на основе измерения краевого угла смачивания. Установлено влияние химического состава покрытия на удельную поверхностную энергию, а так же на полярную и дисперсионную составляющие. Углеродные покрытия обладают большей гидрофильностью, в то время как фторуглеродные покрытия показали увеличение гидрофобности по сравнению с контрольным ПЭТФ. Установлены зависимости энергетических характеристик от толщин углеродных и фторуглеродных покрытий, а также расстояний нанесения «плазматрон-подложка».

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по Госзаданию 16.1668.2014/К.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПЭВД С ПОЛИМЕРНЫМИ АППРЕТАМИ

Шершнева И.Н.[1], Шершнев В.А.[1], Капашаров А.Т.[1], Джардималиева Г.И.[1]

[1] *Институт проблем химической физики РАН, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, пр-т академика Семёнова, 1*
E-mail: inetochka@mail.ru

Изучение влияния полимерных аппретов на адгезионную прочность термопластичных стеклопластиков имеет важное практическое значение для современного производства изделий из композиционных материалов. И одной из проблем, сдерживающих внедрение армированных термопластов в производство ответственных конструкций, является достаточно невысокая степень реализации механических свойств армирующих волокнистых наполнителей, вследствие низкой совместимости компонентов (гладких стекловолокон и неполярного полиэтилена). Поэтому для этих матриц необходимо добиваться химической сшивки между компонентами. Для достижения этой цели представляется интересным использование полимерных аппретов в сочетании с радиационным облучением.

В работе методом экструзии были получены смеси термопластичной матрицы (ПЭВД) и карбоцепных полимеров, применяемых в ПКМ в качестве поверхностных аппретов (бутадиен-нитрильный каучук (СКН) и поливиниловый спирт (ПВС)).

Испытания на растяжение моделей ПЭВД+СКН показали, что гамма-облучение и присутствие бутадиен-нитрильного каучука в полиэтилене позволяет увеличить прочность полимера на 30% по сравнению с необлученными смесями. Модуль упругости увеличивается на 116% по сравнению с необлученным смесевым образцом. По-видимому, СКН в полимерной матрице в совокупности с гамма-облучением приводят к эластификации и упрочнению матричного полимера. На температуры плавления присутствие полимерных модификаторов и гамма-излучение незначительно влияют: для чистого ПЭВД она составляет 107 °С, для смесей ПЭВД+ПВС и ПЭВД+СКН повышается со 107 °С до 109 °С при дозе 400 кГр. Влияние дозы облучения на процессы стеклования незначительное: температуры стеклования практически не меняются.

Наиболее детальную картину формирования структуры ПМ позволяет изучить ДМА при трехточечном изгибе в широком диапазоне температур. Облучение чистого полиэтилена приводит к небольшому увеличению динамического модуля упругости Е с 270 до 295 МПа. Присутствие в ПЭВД нитрильного каучука в сочетании с дозой 400 кГр позволяет повысить Е на 100. Материал характеризуется высоким модулем упругости и низкими механическими потерями. Последнее связано с тем, что взаимное перемещение сегментов макромолекул отсутствует, внутреннего трения не возникает, и процесс деформации носит равновесный характер. Результаты ДМА хорошо подтверждаются испытаниями на разрыв.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-01000 мол_а.

МЕХАНИЗМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Шумилов Ф.А.[1], Возняковский А.А.[2], Есина А.В.[1]

[1] *ФГУП НИИСК, Санкт-Петербург,198035, ул. Гапсальская,д.1*
[2] *ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., д.26*
E-mail: Itachi16@mail.ru

В настоящее время убедительно доказано, что полная замена саж на аллотропные формы наноуглерода (углеродные нанотрубки, фуллерены, детонационные наноалмазы) не обеспечивает необходимый уровень усиления полимерной матрицы. Эффект усиления может быть достигнут только для композиционного наполнителя сажа – наноуглерод. Причем, композиционный наполнитель во многих случаях позволяет получить эффект усиления, который значительно превышает эффект, полученный для чистой сажи.

Целью данной работы было изучение парциального вклада в механизм усиления модифицирующих добавок: углеродных нанотрубок (фирмы Ocsial) и наноуглерода, полученного нами методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из полисахаридов.

В качестве полимерной матрицы был выбран полиуретан, полученный на базе полифурита. Рентгеноскопией больших и малых углов было показано, что структурная организация доменов жесткого блока на расстояниях 3нм и меньше остается неизменной. Так же получены данные по теплопроводности (рис.1), которые указывают на уменьшение падения величины теплопроводности наполненных полимеров с увеличением температуры. Исходя из фононного механизма передачи тепла, можно предположить, что наличие наноуглерода изменяет упаковку полимерной матрицы, что уменьшает подвижность цепи и в меньшей степени препятствует волновой передаче энергии.

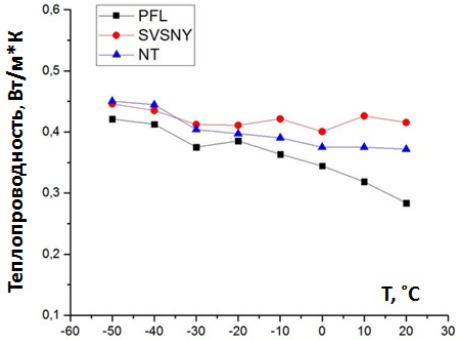


Рисунок 1. Данные зависимости теплопроводности от температуры, где PFL- исходный полиуретан, SVSNY- полиуретан с добавлением наноуглерод полученный СВС – синтезом и NT – полиуретан с нанотрубками.

Соответственно можно заключить, что ансамбль частиц наноуглеродов полностью распределяется в междоменном пространстве по элементам свободного флуктуационного объема полиуратоновой матрицы и не влияет на морфологию ее элементов.

ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ БЕНЗОТРИАЗОЛА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ И ЕГО СОПОЛИМЕРАХ

Ануфриенко Е.П., Щербина А.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4, aachalykh@mail.ru

В практике прикладных и промышленных разработок бензотриазол используется в качестве индивидуального летучего ингибитора коррозии или входит в состав смесевых противокоррозионных композиций. 1,2,3-Бензотриазол – кристаллическое вещество, ММ= 119,13 г/моль, $T_{пл}$ составляет 96-98 °С. Наиболее актуальным подходом к использованию летучих ингибиторов коррозии является введение ингибирующей системы в полимерный пленочный материал, который в дальнейшем используется в качестве оболочки для металлических изделий сложной формы. Основной проблемой при разработке подобных полимерных упаковочных материалов спецназначения является получение гомогенных и стабильных полимерных пленок, наполненных ингибитором, с заданными защитными характеристиками, что напрямую связано с растворимостью кристаллического бензотриазола в полимере, а также диаграммой фазового состояния системы полимер – ингибитор, где выход летучего ингибитора определяется его трансляционной подвижностью в полимерной матрице.

Целью данной работы является изучение процессов диффузии и растворимости 1,2,3-бензотриазола в полиэтилене (ПЭНП) и его сополимерах с винилацетатом (ВА).

В работе использовали сополимеры с различным содержанием ВА от 7 до 40 мас. %. Растворимость и взаимодиффузию в системе исследовали методом оптической микроинтерферометрии. Измерения проводили на лазерном интерферометре ОДА-2 *in situ* в диапазоне температур от 60 до 200 °С. Все эксперименты осуществляли в режиме ступенчатого нагревания и охлаждения, что позволяло получать воспроизводимую информацию о составах сосуществующих фаз и коэффициентах диффузии. Термохимические свойства ингибитора исследовали методом ДСК и ТГ на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix® и термовесах TG 209 F1 “Iris” (“Netzsch”).

Построены диаграммы фазового состояния для всех исследованных систем и определены коэффициенты трансляционной подвижности 1,2,3-бензотриазола в полимерных матрицах.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ

Щербина М.А.[1], Мещанкина М.Ю.[2], Чвалун С.Н.[2]

[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.
117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70
[2] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182 г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
E-mail: shcherbina@ispm.ru

Доклад посвящен фундаментальной проблеме современного материаловедения - развитию научных принципов создания и модификации новых эластомерных материалов с регулируемой молекулярной структурой (молекулярная масса, стереорегулярность) и физико-механическими характеристиками, установлению взаимосвязи между структурой и свойствами полимеров. Особое внимание будет уделено структурным и термодинамическим аспектам перехода пластик – эластомер, а также области перехода от упругих деформаций к пластическим.

Развитие современной науки требует создания материалов, обладающих уникальным набором характеристик: память на механические воздействия, повышенные демпфирующие свойства, особая температурная зависимость модуля упругости, высокая степень обратимого сокращения при тепловых воздействиях. Возможным решением этой проблемы является осуществление тонкой настройки физико-механических свойств материала уже на стадии его синтеза. Так, например, использование металлоценовых катализаторов позволяет регулировать молекулярные характеристики полимеров и их молекулярную структуру. Полученные таким образом полимеры характеризуются широким спектром механических свойств и различной надмолекулярной структурой. Роль узлов трехмерной сетки в них выполняют небольшие кристаллиты, в то время как основная доля полимера находится в высокоэластическом состоянии.

Нами разработан комплексный подход к исследованию материалов с регулируемой структурой и физико-механическими характеристиками, включающий в себя применение методов рентгеновского излучения в больших и малых углах, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также теоретических моделей, включающих в рассмотрение негауссову статистику полимерной цепи (модели Ховарда и лабильных узлов сетки зацеплений). Оказалось, что применение современных теоретических подходов позволяет не только описывать процесс механической деформации широкого круга материалов, но и определить влияние дефектов различной природы на механические и теплофизические свойства образцов в целом.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (номер проекта 14-13-01402).

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА АНТИАДГЕЗИОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫМИ ПЛЕНКАМИ

Елинсон В.М.[1], Щур П.А.[1], Андреевская С.Г.[2], Лямин А.Н.[1]

[1] «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Волоколамское шоссе, 4

[2] ФНИЦЭМ им Н.Ф. Гамалеи Министерства здравоохранения РФ, Москва, ул. Гамалеи, 18

E-mail:shur-pavel@mail.ru

В настоящее время с ростом использования полимерных материалов в различных сферах науки и техники возрастает необходимость увеличения срока службы полимерных изделий. Известно, что поверхность полимерных материалов подвержена биодеструкции, в результате которой ухудшаются механические, диэлектрические, оптические характеристики, а также увеличивается влагопропускание. Для решения указанной проблемы наиболее целесообразным представляется создание барьерных слоев на поверхности полимерных материалов.

Создание барьерного слоя на основе наноструктурированных фторуглеродных пленок, полученных из газовой смеси CF_4 + C_6H_{12} с различным содержанием CF_4 с использованием предварительной обработки поверхности полимера ионами CF_4, обусловлено наличием области так называемых переходных процессов (переход от нанесения плёнки к ее травлению) со специфическим рельефом, определяющим антиадгезионные свойства поверхности в отношении микроорганизмов, которые исключают последующую биодеструкцию. Сформированные покрытия влияют на различные свойства поверхности, в том числе на механические свойства, такие как нанотвердость и модуль Юнга.

Исследования проводились на двух полимерных материалах: политетрафторэтилене и полистироле. Установлено, что предварительная обработка с помощью ионов CF_4 играет значительную роль при формировании барьерных слоев. Показано влияние ускоряющего напряжения и длительности обработки на механические свойства модифицированных полимеров.

Образцы ПТФЭ предварительно обрабатывались ионами CF_4 в течение 20 или 30 минут Исследования показали, что клетки *Staphylococcus aureus* 29213 АТСС в меньшей степени адгезировались к поверхностям, подвергшимся обработке CF_4 в течение 30 мин, чем к образцам, которые были обработаны в течение 20 мин., где были обнаружены признаки деления бактериальных клеток и небольшие их скопления. При дальнейшем нанесении на образец с 30 минутной обработкой фторуглеродной пленки из газовой смеси CF_4 + C_6H_{12} с 40%- и 60%-ным содержанием CF_4 в газовой смеси не выявлены микроорганизмы на поверхности образцов, что свидетельствует об отсутствии адгезии микроорганизмов к поверхности. На исследуемых образцах при различной обработке и последующем нанесения фторуглеродной плёнки не выявлено образования биопленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по Госзаданию 16.1668.2014/К.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ

Якимцова Л.Б.[1], Киевицкая Д.В.[1]

[1] *Белорусский государственный университет, г. Минск, 220030, пр-т Независимости, 4*
E-mail: yakimtsova@bsu.by

Сополимеры акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa) применяются в нефтедобывающей промышленности в высокотемпературных нефтяных пластах. Чтобы установить возможность использования в условиях высоких температур сополимера (СП) АМПСNa и метакрилата натрия (MANa), необходимо выяснить, как изменяются его термические характеристики в зависимости от состава.

Цель данной работы – оценить устойчивость к термоокислительной деструкции СП АМПСNa и MANa с разным соотношением звеньев, полученных радикальной полимеризацией в 40 % водном растворе.

Состав СП при полной конверсии мономеров установлен с помощью ИК спектроскопии. Устойчивость СП к термоокислительной деструкции определяли методом совмещенного ДСК-ТГ анализа на термоанализаторе NETZSH STA 449C в диапазоне температур 30–700 °C на воздухе. Показателем термоокислительной стабильности гомо- и сополимеров служила температура, соответствующая максимуму скорости потери массы $T_м^{ТГ}$, а также температура наиболее интенсивного пика на кривой ДСК $T_м^{ДСК}$. Изменение величин $T_м^{ТГ}$ и $T_м^{ДСК}$ в зависимости от мольной доли звеньев MANa в его СП с АМПСNa показано в таблице 1. Мольная доля MANa в мономерной смеси обозначена как α, доля звеньев MANa в СП – β.

Таблица 1.

Зависимость температур $T_м^{ТГ}$ и $T_м^{ДСК}$ от мольной доли звеньев MANa в его СП с АМПСNa

α, мол. доли	0	0,20	0,30	0,50	0,70	1,0
β, мол. доли	0	0,15	0,24	0,38	0,59	1,0
$T_м^{ТГ}$, °C	353	368	370	375	384	445
$T_м^{ДСК}$, °C	353	372	374	380	391	452

Полиметакрилат натрия (β = 1,0) более термостоек в сравнении с гомополимером АМПСNa (β = 0). Сополимеры обеднены звеньями MANa и при полной конверсии мономеров. Термоокислительная стабильность СП возрастает с увеличением доли метакрилатных звеньев.

Установлено, что при одинаковом соотношении мономерных звеньев сополимеры АМПСNa с MANa более устойчивы к термоокислительной деструкции, чем с акрилатом натрия. В присутствии триацетата хрома водные растворы СП АМПСNa и MANa при нагревании образуют макромолекулярные металлокомплексы, а термические характеристики сополимеров обусловливают возможность их применения в высокотемпературных нефтяных пластах с целью ограничения водопритоков.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Яковлев И.Д., Киченин С.М., Нугманов О.К., Дебердеев Р.Я.

ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, ул. Карла Маркса 68
E-mail: igor_d_yakovlev@mail.ru

В последние годы, согласно данным ЦСУ, в РФ наблюдается острый дефицит целлюлозосодержащих материалов. Более того, полностью прекращен выпуск специальных марок древесной целлюлозы для производства нитратов целлюлозы, порохов и твердых ракетных топлив.

Данная технология предусматривает экологически безопасный способ получения целлюлозы непосредственно из сезонного растительного сырья (лубяные, злаковые, крестоцветные и др. культуры) с выходом не менее 50% по целевому продукту. Более того, разработаны оригинальные, универсальные, непрерывно-действующие термомеханические активаторы (ТМХА) для варки тресты (делигнофикации), удаления древесной части стебля (костры), спутников целлюлозы, а также измельчения и фибриллизации целлюлозного волокна [1].

Основное отличие предлагаемой технологии заключается в использовании непрерывно-действующих ТМХА вместо периодических, емкостных высокотемпературных варочно-бучильных аппаратов автоклавного типа; целлюлозосодержащего травянистого сырья; непрерывно-действующих центрифуг на фазах сцеживания, промывки, отжима и микроволнового оборудования для сушки целлюлозной массы.

Разработка дополнена технологией первичной переработки целлюлозосодержащего сырья, получения полуцеллюлозы по укороченному технологическому циклу (небеленая) и по полному циклу (беленая), а также технологией получения нитратов целлюлозы с высокой степенью замещения [2].

В настоящее время на пилотной установке выпущены малые опытные партии образцов целлюлозы из лубяных, крестоцветных, злаковых и мятликовых культур.

Проект предусматривает, учитывая широкую сырьевую базу и сферу применения целевого продукта, высокую степень масштабирования и тиражирования производственных модулей мощностью 15 тыс. тонн в год по целлюлозе.

Ссылки

[1]. Патент 2378432 РФ, МПК7 D21C5/00, D21C1/06, D21C9/16. Способ получения целлюлозы / Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Гайнуллин Н.И., Лебедев Н.А. №2008130711/12; заявл.24.07.08, опубл. 10.01.10, Бюл. №1. - 6с.

[2]. Патент 2572532 РФ, C08B5/02, C08B5/06, C08B17/04. Способ получения нитратов целлюлозы / Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Нусинович Д.С., Латфуллин Р.Р. - №2014140390/05; заявл. 06.10.14, опубл. 20.01.16.