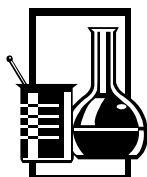

ОЛИГОМЕРЫ-2022

**СБОРНИК ТРУДОВ
XIX МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ**

ТОМ 2



Суздаль,
19 – 24 сентября 2022 г.

Министерство науки и высшего образования РФ
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Научный совет РАН по высокомолекулярным соединениям
Научный совет РАН по материалам и наноматериалам
Научный совет РАН по химической физике
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Институт проблем химической физики РАН

ОЛИГОМЕРЫ - 2022

СБОРНИК ТРУДОВ
XIX МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

Суздаль, 19 – 24 сентября 2022 г.

ТОМ 2

Москва – Суздаль – Черноголовка

2022

УДК 541.6+539.2

ББК 24.7

Б48

Редакционная коллегия:

Председатель *Э.Р. Бадамишина,*
М.П. Березин, М.Л. Бубнова, М.А. Ваниев, И.М. Давлетбаева,
Д.П. Кирюхин, С.А. Курочкин, Е.О. Перепелицина

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Института проблем химической физики РАН

Олигомеры-2022: сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Т. 2. / [отв. ред. - М.П. Березин]. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2022. – 192 с.

ISBN 978-5-91845-098-7

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на XIX Международную конференцию по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2022». Приводятся результаты последних исследований и разработок по следующим направлениям: теоретические проблемы олигомерных систем; синтез олигомеров; новые функциональные олигомеры; кинетика и термодинамика химических и структурных превращений олигомерных систем; олигомеры в нанотехнологиях; олигомеры в решении экологических проблем; олигомеры в органической электронике, природные и биологически активные олигомеры, олигомеры в медицине и биологии.

Материалы будут полезны всем, кто занимается научной деятельностью и интересуется современными достижениями науки.

ISBN 978-5-91845-098-7

© ФИЦ химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, 2022
© Институт проблем химической
физики РАН, 2022

ОРГКОМИТЕТ

Председатель	<i>А.А. Берлин</i>
Заместитель председателя	<i>Э.Р. Бадамшина,</i>
Ученые секретари	<i>М.П. Березин, В.Г. Иванова-Мумжиева</i>
Члены оргкомитета	<i>С.М. Алдошин, А.Е. Arinshtein, И.В. Голиков, Д.Ф. Гришин Р.Я. Дебердеев, Е.Н. Каблов, В.В. Киреев, А.А. Кульков, А.М. Музафаров, И.А. Новаков, А.Н. Озерин, С.А. Пономаренко, V.G. Rostiashvili, I.V. Rubzov, И.Д. Симонов-Емельянов, L.A. Tavadyan В.Г. Хозин, А.Е. Чалых, С.А. Чесноков, А.А. Ярославов</i>
Программная комиссия	<i>Э.Р. Бадамшина (председатель) М.П. Березин, М.А. Ваниев, И.М. Давлетбаева, Д.П. Кирюхин, С.А. Курочкин, В.П. Мельников, В.А. Розенцвет, Л.Л. Семенычева</i>

ОТВЕТСТВЕННЫЕ ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Институт проблем химической физики РАН

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады	5
Синтез и свойства олигомеров. Кинетика и термодинамика химических и структурных превращений олигомерных систем	21
Олигомеры в нанотехнологиях, органической электронике и фотоотверждаемых материалах	58
Материалы на основе олигомеров. Структура и свойства полимеров и полимерных материалов	84
Олигомеры и полимеры в медицине и биологии. Природные олигомеры	157
Авторский указатель	185



Пленарные доклады

IMITATION MODELING OF COMPLEX NANO-SYSTEMS

Arinstein A.

Technion–Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel

E-mail: mearin@technion.ac.il

The analysis of the polymer systems, especially, under extreme conditions is very hard problem. To understand and describe their properties, the simplifying models are utilized. But sometimes, the system can turn out so complicated that even simplest models are too hard for analysis. Now is wide accepted that in such a case, all difficulties can be eliminated by computer simulation. Nevertheless, such a way gives rise to another puzzles, and cannot be a universal one for all problem solving. To achieve a progress in the examining of such complicated problems, a novel modelling method (we will call it imitation modelling) is proposed. The key point of this way is to imitate the behavior of a real system by a macroscopic mechanical device allowing a simple mathematical description and direct experimental observations.

As an example, we consider the evolution of a topological network in a semi-dilute entangled polymer solution during the electrospinning process when a polymer solution is exposed to the significant and fast stretching (up to 100,000 times during only few tens milliseconds), so the above system undergoes noticeable and very fast reorganization. For this goal, a pulley system consisting of three pulleys suspended on identical springs, and two masses connected by an inextensible rope, is proposed to be utilized. In contrast to mechanical systems, the stable state of which always corresponds to the absolute energy minimum, the system in question can pass into the steady state having a higher energy due to energy fluctuations related to thermodynamic temperature.

Another example: to analyze the state of a polymer network, formed by a mixture of two oppositely charged polyelectrolytes, a mechanical system consisting of two type springs (20 ones of each type) having different elasticities and equilibrium lengths, was fabricated. To mimic a polymer network, all springs should be connected in such a manner that a quadrangular lattice will formed, in doing so each node of this lattice should contain two springs of each type. 256 random system configurations, generated by computer, were assembled inside of metallic frame, determining energy and ordering for each one. The statistical analysis of obtained data allows one to derive the dependence of the system energy vs. spatial distribution of the system springs, and to describe the possible phase transition (self-ordering) in the system modelling a mixture of two oppositely charged polyelectrolytes.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АНАЭРОБНЫХ АДГЕЗИВОВ. ОТ ЭПОХИ БЕРЛИНА А.А. ДО СОВРЕМЕННЫХ ДОСТИЖЕНИЙ

Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Мурох А.Ф.
*АО «НИИ полимеров имени академика В.А. Каргина»,
Дзержинск, Нижегородской обл., Россия*
E-mail: aronovich@nicp.ru

Альфред Анисимович Берлин был инициатором и научным руководителем работ по теме «Анаэробные адгезивы и герметики», которые начали развиваться в НИИ полимеров в 60-70 годах XX столетия. В настоящее время, практически нет ни одной области машиностроения, электроники, ракетно-космической техники, в которой бы не применялись анаэробные адгезивы (АА). Основой АА являются олигомеры (мет)акрилового ряда различного строения, которые также были синтезированы и освоены в промышленности под руководством А.А. Берлина.

Отличительной особенностью АА является способность отверждаться при комнатной температуре в узких зазорах металлических деталей, куда затруднен доступ кислорода воздуха, который, как известно, ингибирует радикальную полимеризацию. АА обладают комплексом ценных свойств: однокомпонентность при применении; отсутствие растворителей; длительная жизнеспособность в воздухопроницаемой таре (более 1 года); высокая проникающая способность; широкий выбор по вязкости; высокие прочностные характеристики и сохранение их при воздействии вибрации и ударов; устойчивость к воздействию топлив, масел, антифризов, слабых кислот и щелочей; широкий температурный интервал эксплуатации; возможность автоматического дозирования; обеспечение высокой степени герметичности под давлением (до 60 МПа) и в вакууме (10^{-7} мм. рт. ст.) при воздействии жидких, газообразных сред.

Основное назначение АА связано с их свойством отверждаться в узком зазоре между металлическими субстратами, а именно: стопорение резьбовых соединений, уплотнение фланцев и трубных резьб, фиксация цилиндрических соединений, герметизация литья, сварных швов и деталей порошковой металлургии и конструкционное склеивание.

АА обычно содержат полимеризационно-способную основу, иницирующую и ингибирующую системы, загустители, пластификаторы, наполнители, адгезионные, термостабилизирующие добавки и другие необходимые компоненты. В качестве реакционных

олигомеров используют олигоэфир-, олигокарбонат-, олигоуретан-, олигосилоксан-, олигокарборан(мет)акрилаты, эпокси(мет)акрилаты и другие ненасыщенные олигоэфиры. Использование олигоэфиров (мет)акрилового ряда связано с их специфической способностью к гелеобразованию уже на малых глубинах превращения (менее 0.1%), с образованием с высокой скоростью пространственно-сшитых полимеров, обеспечивающих необходимые адгезионные и когезионные характеристики.

Исследования по усовершенствованию свойств АА продолжаются и в настоящее время. В докладе будут рассмотрены направления по модификации АА с целью повышения термо- и химстойкости, регулирования адгезионных свойств, снижения токсичности, возможности их применения на замасленных поверхностях, повышения герметичности соединений и др.

1. *Aronovich D.A.* Achievements in Improving Thermal Properties of Anaerobic Adhesives. Review. // *Polym. Sci. D.* 2020. V. 13. 414-418. 2021. V. 14. 52-68.
2. *Aronovich D.A.* Achievements in the Field of Initiating Systems for Curing Anaerobic Adhesives. // *Polym. Sci. D.* 2021. V. 14. 143-155.
3. *Аронович Д.А.* Модификация свойств анаэробных адгезивов. Обзор современных достижений. // *Пластические массы.* 2019. № 78. 9-15.
4. *Sineokov A.P., Aronovich D.A., Khamidulova Z.S., Murokh A.F.* Reactive adhesives on the basis of (meth)acrylic oligomers. // *Polym. Sci. Ser. D.* 2012. V. 5. 264-279.
5. *Гончарова О.С., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Ширшин К.В.* Адгезионные и термические свойства анаэробных клеев, модифицированных малеимидами. // *Журнал прикладной химии.* 2013. Т. 86. № 9. 1456-1462.
6. *Гончарова О.С., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Заитова, Н.В., Ширшин К.В.* Модификация акриловых клеев малеимидами и сополимерами малеимида с метакриловыми мономерами. // *Клеи, герметики, технологии.* 2014. № 9. 9-12.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ *ОРТО*-ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Закиров И.И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Изучена реакция этерификации *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) полиоксипропиленгликолем в присутствии третичных аминов. Установлены реакционные условия, способствующие проявлению каталитической активности триэаноламина (ТЭА) и триэтиламина (ТЭЛА) в низкотемпературной этерификации ОФК. Каталитическая активность ТЭА и ТЭЛА в реакции этерификации *орто*-фосфорной кислоты объясняется гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями ТЭЛА с ППГ, которые в результате коллективных взаимодействий приводят к специфической ориентации полиоксипропиленовых цепей вокруг третичного амина.

При использовании триэтиламина происходит полная этерификация ОФК, сопровождающаяся образованием в ЭФК полифосфатных структур и терминированных гидроксильными группами разветвленных эфиров ОФК.

При использовании в качестве катализатора триэаноламина протекает неполная этерификация ОФК полиоксипропиленгликолем в результате которой в составе образующихся здесь аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК) остаются непрореагировавшими часть фосфат-анионов. При этом гидроксильные группы триэаноламина полностью вовлекаются в реакцию этерификации ОФК, но ослабевает каталитическая активность третичного амина вследствие уменьшения его доступности в разветвленной структуре АЭФК. Изучена кинетика катализируемой ТЭА и ТЭЛА реакции этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем. Установлено, что триэаноламин занимает центральную позицию в структуре АЭФК.

Исследованы физико-химические и физико-механические свойства АЭФК, синтезированных в широком диапазоне температур и соотношения исходных реагентов и полиуретановых иономеров, получаемых на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-19-00136.

СИНТЕЗ ПОЛИ- И ОЛИГОИМИДОВ РАЗНОЙ АРХИТЕКТУРЫ В РАСПЛАВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Обзор работ по развиваемому в ИСПМ РАН подходу к синтезу полиимидов (ПИ) высокотемпературной полициклоконденсацией диаминов и диангидридов ароматических карбоновых кислот в нетипичном органическом растворителе – расплаве ароматических карбоновых кислот (в т.н. «активной среде») при 140-160°C. Обсуждается механизм процесса. Установлено, что использование «активной» среды вместо традиционно применяемых инертных растворителей приводит к существенному изменению кинетики и термодинамики элементарных реакций. Благодаря сочетанию мощного катализа прямой и обратной реакций синтеза-распада ПАК по «бифункциональному» механизму и низкой константы равновесия образования ПАК обратимая стадия образования ПАК кинетически исчезает. Это переводит двухстадийный процесс с обратимой первой стадией в режим необратимой реакции, в которой рост цепи контролируется скоростью имидизации. Это существенно расширяет возможности для синтеза ПИ макромолекул. Приведены примеры получения указанным методом ПИ необычной структуры и архитектуры, в том числе, новых линейных, блок-сополимерных, сильноразветвленных, звездообразных макромолекул, а также реакционных олигоимидов с концевыми эндиковыми и пропаргильными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FFSM-2021-0006. Использована приборная база ЦКП ИСПМ РАН.

1. *Кузнецов, А.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2020. Т. 62. № 2. С. 122.*

2. *Kolesnikov T.I., Kuznetsov A.A., et al. // European Polymer Journal. 2021. V. 161. 110865.*

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СИСТЕМ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Курмаз С.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Научные исследования и разработка инновационных систем доставки биологически активных соединений (БАВ) представляет собой бурно развивающееся направление. Применение наночастиц – систем транспорта с размером менее 1 микрона – открывает широкие возможности для терапии различных заболеваний за счет адресной доставки лекарств к органам и тканям, увеличения транспорта БАВ через биологические барьеры и, тем самым, их биодоступности, снижения побочных эффектов. Наночастицы на основе синтетических полимеров являются важной частью исследований в области адресной доставки гидрофильных и гидрофобных лекарств, белков и биологических макромолекул по различным маршрутам в организме.

В докладе рассмотрены некоторые ключевые аспекты применения синтетических полимеров, биоразлагаемых и биосовместимых, в доставке лекарств. Обсуждаются физико-химические характеристики полимеров, определяющие поведение системы доставки и высвобождения БАВ, такие как, молекулярная масса, размер, кристалличность, вязкость, температура стеклования, взаимодействие полимер-вода, пористость.

Представлены новые результаты в области дизайна, синтеза и физико-химических исследований разветвленных сополимеров на основе *N*-винилпирролидона различного мономерного состава, содержащих звенья метакриловой кислоты. Рассмотрены их перспективы как носителей и средств доставки противоопухолевого антибиотика – доксорубина (ДОКС). Обсуждаются разработки в области создания векторных систем доставки ДОКС, обеспечивающих повышение специфичности действия активного вещества за счет связывания фолиевой кислоты, прикрепленной к поверхности наноносителя, с рецепторами, экспрессируемыми опухолевыми клетками.

Работа выполнена по теме государственного задания АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119071890015-6.

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБЛУЧЕНИЯ И НАЛИЧИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пахомов П.М., Адамян А.Н., Хижняк С.Д.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Молекулярная самосборка является одним из самых распространенных процессов в природе. Процессы самосборки с участием низкомолекулярных соединений в водной среде часто приводят к необычному явлению: формированию гидрогелей при низком содержании дисперсной фазы. Одной из таких систем является супрамолекулярный гидрогель (СМГ) на основе низкоконцентрированных (~ 0,01%) водных растворов простейшей аминокислоты L-цистеина и солей серебра – цистеинсеребряный раствор (ЦСР) [1]. Пространственная сетка в нем образована супрамолекулярными цепями из молекул меркаптида серебра, в которых серебро находится в ионной форме. Представляет интерес влияние наночастиц серебра (НЧ_{Ag}), образующихся в ЦСР и СМГ под действием облучения, а также водорастворимых полимеров на процессы самоорганизации в указанных системах, строение и их антибактериальные свойства, что является целью настоящей работы.

В результате комплексных исследований установлено, что ЦСР и СМГ на основе различных солей серебра (нитрат, ацетат и нитрит серебра) под действием УФ и видимого излучения изменяют окраску до темно-коричневого цвета, что является следствием плазмонного резонанса свободных электронов на поверхности образующихся НЧ_{Ag} . Рассмотрен механизм самоорганизации в ЦСР и СМГ под действием облучения с участием ионов и НЧ_{Ag} [2]. Ведутся исследования по выяснению бактерицидных свойств ЦСР, СМГ и пленок при различном соотношении ионов и НЧ_{Ag} , а также содержании полимера в композитной системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-33-90096), на оборудовании ЦКП ТвГУ.

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М. и Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ, 2011. 269 с.

2. Adamyan A.N., Ivanova A.I., Malyshev M.D., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // Russian Chemical Bulletin. 2022. V. 71. N. 2. P. 292—297. doi.org/10.1007/s11172-022-3410-9.

СОПРЯЖЕНИЕ И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Пономаренко С.А.^{1,2}, Боршев О.В.¹, Лупоносов Ю.Н.¹, Левков Л.Л.^{1,2},
Скоротецкий М.С.¹, Писарев С.А.^{1,2}, Сурин Н.М.¹

¹*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

²*Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: ponomarenko@ispm.ru

Сопряженные органические полупроводники играют большую роль в создании различных функциональных устройств органической электроники, фотоники, опто- и биоэлектроники [1-3]. Среди них разветвленные олигомеры выделяются не только своей необычной молекулярной архитектурой, но и особенностями сопряжения и внутримолекулярного переноса энергии. В докладе будут рассмотрены разветвленные олигомеры с различными центрами сопряжения: на основе атомов Si, N, C или 1,3,5-замещенного бензола. В зависимости от типа разветвляющего центра, такие молекулы могут быть либо полностью сопряженными, либо представлять из себя наноструктурированные люминофоры, в которых молекулярные орбитали различных фрагментов не перекрываются. Изучение фундаментальных закономерностей внутримолекулярного переноса энергии в таких молекулах позволяет тонко настраивать их электронные и оптические свойства и использовать в различных устройствах: сверхбыстрых пластмассовых сцинтилляторах и спектросмещающих волокнах [1, 4], органических и гибридных солнечных батареях [5, 6], прототипах синтетических фоторецепторов глаза [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-3843.2022.1.3 и Госзадания (тема № FFSM-2021-0005).

1. *Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetsky M.S., Ponomarenko S.A. // INEOS OPEN. 2019. Т. 2. № 4. С. 112.*

2. *Шапошник П.А., и др. // Успехи Химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1483.*

3. *Труль А.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2021. Т. 63. № 5. С. 277.*

4. *Ponomarenko S.A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 46. P. 14612.*

5. *Mannanov A.L., et al. // Organic Electronics. 2020. V. 78. P. 105588.*

6. *Latypova A.F., et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2022. V. 5. № 5. P. 5395*

7. *Skhunov M., et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 18. P. 5858.*

НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ БУТАДИЕНА: ОТ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ОЛИГОМЕРОВ ДО ТВЕРДЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Розенцвет В.А.¹, Ульянова Д.М.¹, Новаков И.А.²

¹ *Институт экологии Волжского бассейна РАН – филиал Самарского федерального исследовательского центра РАН, Тольятти, Россия*

² *Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия*

E-mail: rozentsvet@mail.ru

Целью работы являлась разработка новых эффективных методов получения растворимых разветвленных полимеров бутадиена с уникальными физико-химическими характеристиками.

Установлено, что катионная полимеризация бутадиена под действием иницирующих систем на основе алюминийорганических соединений (АОС) в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами (АГ) позволяет синтезировать растворимые полимеры бутадиена с различной ненасыщенностью и физико-химическими характеристиками. Эффективным способом регулирования значений средних молекулярных масс получаемых полимеров является варьирование природы АГ в иницирующих системах. Использование третичных АГ (трет-бутилхлорида, трет-бутилбромида или 2-хлор-2-метилбутана) в сочетании с АОС приводит к получению низкомолекулярных полимеров бутадиена, характеризующихся высокой скоростью высыхания плёнок покрытия при 20°C. Вторичные алкилгалогениды (изопропилхлорид, 2-хлорбутан) в сочетании с АОС обеспечивают получение твердых термопластичных полимеров с пониженной ненасыщенностью (40-46 мол.%), высокими температурами стеклования (56-66°C) и размягчения (138-184°C). Такие полимеры на основе бутадиена синтезированы впервые и являются перспективными компонентами термопластичных красок и клеевых композиций. Первичные алкилгалогениды в сочетании с АОС, как правило, не иницируют полимеризацию бутадиена.

По данным одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии синтезированные полимеры бутадиена являются разветвленными, а ненасыщенная часть полимерной цепи состоит из 1,4-транс- и 1,2-звеньев. Начальные звенья макромолекул представляют собой алкильные фрагменты инициатора, а концевыми звеньями являются хлорсодержащие группы, образующиеся в результате реакции передачи растущей цепи на алифатические АГ.

СВОБОДНОЕ ПРОСТРАНСТВО И ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ

Симонов-Емельянов И.Д.

«МИРЭА – Российский технологический университет»

(Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)

Москва, Россия

E-mail: igor.simonov1412@gmail.com

Олигомерные системы являются основой для создания полимерных матриц дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ).

Нами предлагается рассматривать построение различных типов структур ДНПКМ от системы с предельной упаковкой с последующим расширением (разбавление) с образованием свободного пространства, которое занимает полимерная матрица (олигомерное связующее). Можно провести аналогию с формированием нашей Вселенной – от большого взрыва сверхплотной системы с ее постепенным расширением во времени в течение ~14 млрд. лет.

Максимальную упаковку ($k_{уп}$) и максимальное содержание дисперсной фазы наполнителя (ϕ_m , об. д.) можно экспериментально определить разными методами. Нами предложен метод по аналогии с маслосемкостью - олигомеросемкостью [1] для определения параметра ϕ_m дисперсных порошков.

Свободное пространство $[(1-\phi_m)+(\phi_m-\phi_n)]$, формирующееся при расширении дисперсной системы, занимаемое олигомерным связующим (полимерной матрицей), можно разделить на три функциональные составляющие: $\phi_n = \Theta + B + M$, каждая из которых играет самостоятельную роль в структурообразовании ДНПКМ [2].

Для ДНПКМ предложена обобщенная модель на основе описания гетерогенности в пространстве с образованием решеток – модель Шкловского – Де Жена и функционального распределения свободного пространства в виде полимерной матрицы [3].

Обобщенная модель и ее описание в обобщенных и приведенных параметрах позволило провести классификацию всех ДНПКМ по структурному принципу - РС, ННС, СНС и ВНС и связать тип структуры с типами решеток.

Состав ДНПКМ с требуемым типом дисперсной структуры можно рассчитать по формуле: $\phi_n = (1 - \Theta) \phi_m$ при заданном значении

обобщенного параметра Θ и известным параметре φ_m для исследуемого дисперсного наполнителя.

Впервые удалось корректно описать технологические и эксплуатационные свойства ДНПКМ в терминах обобщенных и приведенных параметров, что открывает новые возможности для проектирования составов дисперсных систем с разными типами структур и свойствами.

Связь типа структуры со свойствами ДНПКМ в обобщенных параметрах достоверно показана на примере реологических свойств различных олигомеров и термопластов, теплофизических, электрофизических и других характеристиках.

1. Харламова К.И., Дергунова Е.Р., Симонов-Емельянов И.Д. / Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах // Пластические массы 2022. № 3-4. С. 21.
2. Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов 2019 № 3 С. 37.
3. Симонов-Емельянов И.Д. / Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 1. С. 8.

СИНТЕЗ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЩЕТОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИОКСАЗОЛИНОВ

Теньковцев А.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

Санкт-Петербург, Россия

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 низкомолекулярных соединений, является новой стратегией конструирования супрамолекулярных коллоидных структур, что позволяет моделировать процессы, протекающие в живой природе. В докладе обсуждаются синтетические подходы к звездообразным поли-2-алкил-2-оксазолинам с каликсареновым центральным ядром, в том числе с использованием новых полифункциональных инициаторов сульфонила хлоридного типа, а также возможность использования таких инициаторов для полимеризации гомологов 2-алкил-2-оксазолинов – 2-алкил-5,6-дигидрооксазинов. Рассмотрено влияние строения лучей (гомо-, блок- и градиентные структуры, строение концевой группы) на термочувствительность водных растворов полученных полимеров.

Приведены примеры использования комбинации подходов «прививка от» и «прививка на» для получения звездообразных полиоксазолинов, содержащих в одной макромолекуле лучи разной химической структуры.

Описаны варианты применения мономеров с «ортогональными» функциональными группами, позволяющие получать поликонденсационные макромономеры полиэфирного и полиамидного типа, пригодные для синтеза гибридных полимеризационно-поликонденсационных щеток.

ОЛИГОМЕРЫ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ

Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Мусов И.В.,
Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т.
*Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия*
E-mail: new_kompozit@mail.ru

Одной из основных задач современной химии высокомолекулярных соединений и органической химии является поиск эффективных связующих и новых пластификаторов термостойких полимерных матриц.

Олигомеры суперконструкционных термопластов обладают уникальным сочетанием реологических и термических свойств, которые делает их привлекательными для получения новых термостойких матриц, пластификаторов, модификаторов ударной вязкости композитов на основе термореактивных связующих. Однако потенциальные свойства данных соединений для регулирования свойств высокотермостойких полимеров и композитов недостаточно изучены, их доступность в настоящее время крайне низка, в промышленном масштабе они не производятся.

В Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова организовано опытное производство экспериментальных партий суперконструкционных полимеров, таких как полиэфиркетоны и полиэфирсульфоны различной структуры, которое позволяет получать полимерные материалы с заданной молекулярной массой.

В докладе показана перспективность использования аморфных и кристаллизующихся олигомерных суперконструкционных термопластов как эффективных модификаторов вязкости расплава термопластичных полимеров и композитов на их основе, пластификаторов для угленаполненных композитов, аппретов, модификаторов ударной вязкости эпоксидных композитов.

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ДЕАКТИВАЦИЕЙ ЦЕПИ: СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ ЗВЕНЬЕВ

Черникова Е.В., Плуталова А.В., Минеева К.О., Осипова Н.И.
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*
E-mail: chernikova_elena@mail.ru

В последние десятилетия наблюдается бурное развитие направлений полимерной химии, позволяющих получать макромолекулы сложной архитектуры и строго заданного молекулярного строения. К ним относятся “живая” анионная полимеризация, псевдоживая катионная полимеризация, радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи, их комбинации друг с другом и/или с реакциями клик-химии, клик-полимеризация и т.д. Синтез полимеров сложной архитектуры в большинстве случаев является достаточно трудоемким и имеет скорее академическое, а не прикладное значение. Вместе с тем контролируемый синтез более простых структур (линейных сополимеров с необходимым распределением звеньев в цепи) способен решить многие практические задачи и обеспечить получение полимеров с нужным комплексом свойств. Такие сополимеры могут представлять собой заготовки для конструирования макромолекул более сложной архитектуры, например, разных вариантов привитых сополимеров или мультиблок-сополимеров.

В начале XXI века начались активные исследования в области получения сополимеров с точно заданным молекулярным строением, включая контролируемое распределение звеньев в цепи. Очевидно, что оно в первую очередь определяется активностью мономеров в сополимеризации и составом мономерной смеси. Однако в ряде случаев возникает необходимость обмануть природу и получить из мономерной смеси не статистический, а, например, чередующийся сополимер или мультиблочный сополимер с короткими блоками. Решить эту задачу можно только в том случае, если активный центр макромолекулы “живет” до конца полимеризации или периодически “засыпает” и “оживает”.

В докладе на примере радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи рассмотрено, какие существуют инструменты и как они позволяют менять последовательность мономерных звеньев в сополимерах, а также как это влияет на свойства сополимеров.

НАНОЛИТОГРАФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ 3D-ОБЪЕКТОВ

Чесноков С.А., Арсеньев М.В., Жиганшина Э.Р.
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия*
E-mail: sch@iomc.ras.ru

Проблема получения микро- и нанообъектов с заданной геометрией и физико-механическими характеристиками является исключительно актуальной в бурно развивающихся аддитивных технологиях, в частности, в современной стереолитографии сверхвысокого разрешения. Синтез таких структур осуществляется с использованием композиций способных к полимеризации при двухфотонном инициировании излучением лазеров ближнего ИК-диапазона. Основные требования к таким композициям: способность фотоинициаторов к эффективной генерации иницирующих соединений при двухфотонном возбуждении, формирование полимерного объекта с пространственным разрешением на наномасштабах и высокими физико-механическими характеристиками. В числе многих проблем нанолитографии, можно выделить две основных: первая, увеличение скорости построения нанообъекта и, вторая, повышение его пространственного разрешения. В докладе рассмотрены подходы к решению этих проблем как за счёт изменения физических условий процесса, так и изменением химического состава композиции.

*Синтез и свойства олигомеров.
Кинетика и термодинамика
химических и структурных
превращений олигомерных
систем*

СИНТЕЗ БИНАРНЫХ И ТЕРСООЛИГОМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО
АНГИДРИДА С α -ОЛЕФИНАМИ И (МЕТ)АКРИЛОВЫМИ
КИСЛОТАМИ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИИ

Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М., Бекташи С.А., Искандарова Э.Г.,
Джафаров В.Д.

*Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана,
Сумгаит, Азербайджан*

E-mail: nazimbektash@gmail.com

При создании полимеров и материалов на их основе с регулируемыми свойствами, довольно часто употребляется сополимеризация функциональных мономеров. В связи с этим, изучение особенностей образования бинарных и терсополимеров реакции радикальной полимеризации α -олефинов электроноакцепторным малеиновым ангидридом и электронодонорными (мет)акриловыми кислотами представляет теоретический и практический интерес. Не менее интерес представляет также синтез указанных типов сополимеров в условиях фотоэлектрохимического инициирования, позволяющий получить низкомолекулярные соолигомеры. В работе методом фотоэлектрохимической инициированной полимеризации синтезированы бинарные (ММ ~ 1500-3000) и терсоолигомеры (ММ ~ 2000-4000) малеинового ангидрида с α -олефинами C_6 и C_7 , и акриловыми кислотами, рекомендованными для использования в качестве эффективных функциональных связующих при создании полимерных композитов (ПК) на основе ПЭНП и минеральных наполнителей. Соолигомеризация осуществлена методом электролиза в водном растворе хлористого натрия при облучении реакционной зоны видимым светом с использованием лампы накаливания различной мощности (150, 300 и 500 Вт). Анодом и катодом служил графит, электролитом – водный раствор хлористого натрия (4%). Показано, что меняя соотношение соответствующих мономеров, можно провести реакции в желаемом направлении и получить продукты с заданными параметрами ММР, и достичь преобладания тех или иных мономеров в макроцепи создающей возможность получения ПК регулируемым составом. Методами эксклюзионной хроматографии, ИК-спектроскопии, а также элементным анализом установлены параметры ММР, состав и структура сополимеров в зависимости от условий электролиза.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАКРИЛАТА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И НАНОЧАСТИЦ SiO₂ И TiO₂

Березин М.П.¹, Хатмуллина К.Г.^{1,2}, Юдина А.В.¹, Баймуратова Г.Р.¹,
Ярмоленко О.В.¹

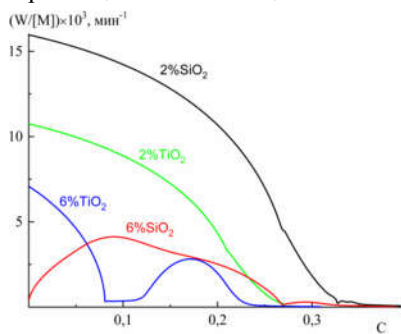
¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»,

Москва, Россия

E-mail: berezin@icp.ac.ru, oyarm@icp.ac.ru

В рамках создания новых полимерных электролитов для литиевых аккумуляторов была исследована кинетика полимеризации диакрилата полиэтиленгликоля (ДАК-ПЭГ) с ММ=700 в присутствии перекиси бензоила (1 мас.%). Для создания сетчатой матрицы брали ~30 мас.% ДАК-ПЭГ. Полимеризацию проводили в ионной среде (~50 мас.% ионной жидкости – EMIBF₄ и 4 мас.% LiBF₄) в присутствии наночастиц TiO₂, SiO₂ (2 и 6 мас.%). Также в качестве компонента для сольватации ионов LiBF₄ использовали этиленкарбонат (11÷12 мас.%). На рис. 1 приведены результаты исследования кинетики полимеризации ДАК-ПЭГ на изотермическом микрокалориметре ДАК-1-1 (ЭЗАН, Россия). Из рис. 1 видно, что в присутствии 6 мас.% наночастиц SiO₂ и TiO₂ вид кинетической зависимости меняется. Это связано с достижением перколяющей наночастиц в объеме электролита. Методом ДСК показано,



что все электролиты имеют две T_g , которые относятся к стеклованию ионной жидкости - $(97\div 98)^\circ\text{C}$ и полимерной матрицы - $(61\div 65)^\circ\text{C}$. Проводимость пленок при 25°C с SiO₂ ($5\div 6$ мСм/см) выше, чем с TiO₂ ($3\div 4$ мСм/см). Лучшим составом по проводимости в интервале температур от -40 до 100°C является электролит с 6 мас.% SiO₂.

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации $(w/[M])$ от конверсии (C) при 60°C .

Работа выполнена в рамках Гос.заданий № АААА-А19-119071190044-3 и АААА-А19-119041090087-4.

ОЛИГОМЕРНЫЕ ЛИНЕЙНЫЕ ХЛОР- И ОРГАНОФОСФАЗЕНЫ

Бредов Н.С., Киреев В.В., Горлов М.В.
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: koljabs@rambler.ru

Как известно, реакция аммонолиза пентахлорида фосфора PCl_5 с NH_4Cl является важнейшей в химии фосфоразотистых соединений для получения большинства цикло- и полихлорфосфазенов [1]. Однако выход линейных олиго- и полифосфазенов в ней в зависимости от условий процесса не превышает 2-10%. Взаимодействием PCl_5 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с выходом 86% образуется лишь линейный короткоцепной трихлорфосфазодихлорфосфонил – $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Cl}_2\text{P}=\text{O}$. Его поликонденсация при 250°C с выделением POCl_3 приводит к линейным олиго- и полифосфазенам $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N})_n-\text{Cl}_2\text{P}=\text{O}$ с широким молекулярно-массовым распределением ($D > 2$).

Одним из перспективных мономеров для синтеза как олигомерных, так и высокомолекулярных линейных хлорфосфазенов является N-триметилсиллилфосфоранимин $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, получаемый реакцией PCl_5 с гексаметилдисилазаном $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ с количественным выходом [2]. Методом живой катионной полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под действием кислот Льюиса, в частности PCl_5 , с выходом не менее 91% синтезированы олигодихлорфосфазены $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_5^-$, где $n = 1-10$. При синтезе низкомолекулярных олигомеров достигается большая точность контроля степени полимеризации. Концевые катионизированные фрагменты $-\text{PCl}_3^+$ могут быть переведены в $-\text{PCl}_2\text{O}$ -группы обработкой водой, спиртами или газообразным SO_2 .

Получен ряд стабильных олигоорганосфазенов с молекулярными массами от 500 до 2700. Показана возможность применения 2-этилгексилосизамещенных олигофосфазенов в качестве эффективных экстрагентов редкоземельных металлов.

1. Bowers D.J., Wright B.D., Scionti V., Schultz A., Panzner M.J., Twum E.B., Li L.-L., Katzenmeyer B.C., Thome B.S., Rinaldi P.L., Wesdemiotis C., Youngs W.J., Tessier C.A. // *Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. P. 8874.

2. Gorlov M.V., Bredov N.S., Esin A.S., Kireev V.V. // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2016. V. 818. P. 82.

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ РЕАКЦИЕЙ ГРИНЬЯРА ИЗ (ХЛОРАЛКИЛ)ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ

Горбачевич О.Б.¹, Папков В.С.², Музафаров А.М.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

²*Институт элементоорганических соединений
им. Н.А. Несмеянова РАН, Москва,*

E-mail: olborg@list.ru

Разветвленные поликарбосиланы (РПКС) представляют большой интерес как прекурсоры SiC-керамики. Классический способ получения РПКС с терминальными аллильными группами – реакция Гриньяра с (хлорметил)триалоксиланом в качестве мономера с последующим алкилированием оставшихся хлорсилильных групп аллилхлоридом. В данной работе предпринята попытка синтезировать РПКС с терминальными группами различной природы реакцией Гриньяра из (хлоралкил)триалкоксисиланов (схема 1).

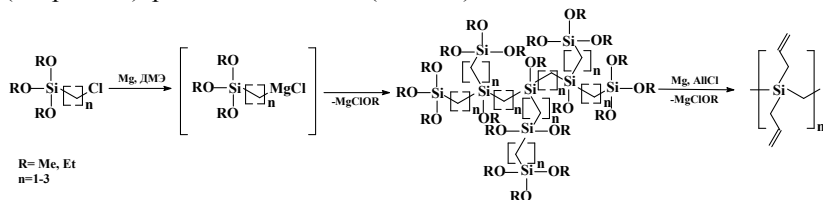


Схема 1. Синтез РПКС с аллильными терминальными группами

В результате проведенных исследований получены олигомерные РПКС с терминальными аллильными, винильными и этинильными группами из (хлоралкил)триметокси- и этоксисиланов с различной длиной хлоралкильного заместителя при атоме кремния ($n_C=1-3$). Структура и свойства синтезированных РПКС исследованы методами ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и ГПХ-хроматографии, проведена оценка выхода пиролизата SiC-керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00726 А).

СИНТЕЗ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ С ПОВЫШЕННЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Гриневич Т.В.¹, Придатченко М.Л.², Виноградов Д.Б.³,
Булатов П.В.³, Индейкина М.И.⁴

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

²*Институт энергетических проблем химической физики
им. В.Л. Тальрозе Федерального исследовательского центра химической
физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

³*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зеленского РАН*

⁴*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
Москва Россия*

E-mail: grin@chph.ras.ru

Исследовалась реакция бромирования олигоэфирдиолов аллилглицидилового эфира с целью увеличения доли функциональных групп в молекуле диола. При исследовании продуктов реакции был использован метода масс-спектрометрии, позволяющий проявить тонкие особенности механизма олимеризации, рост цепи, формирование функциональных групп. Олигоэфир был пробромирован по реакции полимераналогичного превращения. Бромирование проводилось по двум методикам. Было установлено, что обе методики приводят к полному превращению $-C=C-$ групп в полимерной цепи. Однако в том случае, когда в процессе выделения продукта использовался водный раствор Na_2CO_3 , в масс-спектре олигомера появлялись сигналы, ММ которых была меньше исходной на 81 и 162 единицы. Было предположено, что вероятно, за счет отщепления бромоводорода от макромолекул диола, имела место реакция образования на них терминальных диоксановых и диоксипановых циклических фрагментов как по одной, так и по обеим ОН-группам молекулы диола. В том случае, когда в методике бромирования не использовался водный раствор Na_2CO_3 , после бромирования олигомер представлял собой диол, а содержание в нем функциональных групп удваивалось.

Работа выполнена по Госзаданию № 122040500069-7

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОГЕННЫЕ ЗВЕНЬЯ

Дебердеев Т.Р., Ахметшина А.И., Каримова Л.К., Гришин С.В.,
Кочемасова Д.В.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет», Казань, Россия
E-mail: deberdeev@mail.ru*

Интерес научного сообщества к таким объектам как жидкокристаллические олигомеры в настоящее время стабильно возрастает, о чем свидетельствуют публикации по исследованию данных материалов в качестве прекурсоров для получения суперконструкционных полимеров, термостойких термореактивных связующих, основы для изготовления филаментов для аддитивных технологий и т.д. Важными характеристиками данных материалов с точки зрения переработки и эксплуатации являются их термическая стабильность и температурный интервал переработки (интервал существования мезофазы). Для получения термостойких олигомеров целесообразным является введение в структуру макромолекулы фрагментов с высокой энергией диссоциации, таких как кратные связи и связи углерод-гетероатом. Оптимальный температурный интервал переработки предполагает переход материала в мезофазу при достаточно высоких температурах (более 150°C), которые не превышают температуру начала термодеструкции.

В данной работе методом высокотемпературной каталитической переэтерификации был синтезирован ряд ароматических олигоэфиров на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, двухосновных ароматических кислот (изофталевой, терефталевой, 4,4'-оксидibenзойной) и ароматических диолов (гидрохинона, бисфенола А, 1,5-нафталиндиола). Структура полученных соединений была установлена методом ИК-спектроскопии и ЯМР. Данные методы также применялись для оценки среднечисловой молекулярной массы по концевым группам олигомеров, которая не превышала 5000. Согласно данным поляризационной оптической микроскопии и дифференциального термического анализа, текстура мезофазы являлась нематической. Термогравиметрический анализ выявил разнородность в термостабильности олигомеров различной структуры.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ К МОНОМЕРАМ: ПОЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ

Денисова Т.Г.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: denisova@icp.ac.ru

Реакции присоединения пероксильных радикалов по двойной связи играют важную роль в жидкофазном окислении непредельных соединений и в самопроизвольной полимеризации мономеров. В рамках модели пересекающихся парабол (МПП) в работе проанализированы результаты эксперимента по реакциям присоединения пероксильных радикалов к полярным мономерам. Из кинетических данных этих реакции вычислен вклад полярного взаимодействия в энергию активации (табл.). Присоединение пероксильных радикалов к двойной связи $\text{CH}_2=\text{CMeCOOMe}$ снижает энергию активации на 4.3–9.9 кДж/моль, а к $\text{CH}_2=\text{CHOAc}$ и $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ увеличивает на 0.1–6.6 и 4.8–9.7 кДж/моль, соответственно.

Таблица. Оценка полярного эффекта ΔE_μ в реакциях присоединения пероксильных радикалов к непредельным соединениям, содержащим полярные группы

Непредельные соединения	RO_2^\bullet	$-\Delta H$, кДж/моль	E , кДж/моль	br_{es} , (кДж/моль) ^{1/2}	ΔE_μ , кДж/моль
$\text{CH}_2=\text{CMeCOOMe}$	HO_2^\bullet	24.7	46.0	23.32	-9.9
$\text{CH}_2=\text{CMeCOOMe}$	<i>втор</i> - RO_2^\bullet	24.7	50.5	24.03	-5.3
$\text{CH}_2=\text{CMeCOOMe}$	<i>трет</i> - RO_2^\bullet	18.0	55.5	24.19	-4.3
$\text{CH}_2=\text{CHOAc}$	HO_2^\bullet	33.5	50.7	24.86	0.1
$\text{CH}_2=\text{CHOAc}$	<i>втор</i> - RO_2^\bullet	33.5	54.8	25.48	4.2
$\text{CH}_2=\text{CHOAc}$	<i>трет</i> - RO_2^\bullet	26.8	61.1	25.82	6.6
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	HO_2^\bullet	49.6	46.3	25.57	4.8
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	<i>втор</i> - RO_2^\bullet	49.6	49.3	26.01	7.9
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	<i>трет</i> - RO_2^\bullet	42.9	54.8	26.27	9.7

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 35.

Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiators. Wiley, Hoboken, New Jersey, 2003. 879 p.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИММЕТРИЧНОГО
ДИВИНИЛТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА
С ЭФИРАТОМ ТРИХЛОРГЕРМАНА

Ефименко Д.А., Сокольская И.Б., Шестакова А.К.,
Благушина А.И., Лахтин В.Г., Стороженко П.А.
ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС, Москва, Россия,
E-mail: dmitriy.efimenko94@mail.ru

В данной работе изучалась возможность селективного гидрогермилирования винильных групп, связанных с атомами кремния в силоксановых структурах, с целью оценки устойчивости силоксановых связей Si–O–Si в присутствии высокореакционноспособной связи Ge–H. В качестве гидридгерманов использовали эфират трихлоргермана (ЭТХГ). При получении исходного ЭТХГ оказалось, что в зависимости от соотношения исходных реагентов – тетраметилдисилоксан (ТМДС) : четыреххлористый германий (ЧХГ) : серный эфир образуются разные комплексы, существенно различающиеся по спектральным данным, по показателям преломления и по реакционной способности. При соотношении реагентов ТМДС:ЧХГ:эфир=0.5 : 1 : 2 образуется комплекс $[Et_2O \rightarrow H \leftarrow OEt_2]^+ GeCl_3^-$ **1** [1] и при его взаимодействии с $(VinMe_2Si)_2O$ (ДВТМДС) на протяжении всего синтеза и последующей разгонки продуктов реакции никаких осадков не выпадает. Продуктами этой реакции являются неожиданные α,ω -дивинилпроизводные олигодиметилсилоксанов $VinMe_2Si-(O-SiMe_2)_nVin$ ($n=1\div 4$). При соотношении ТМДС:ЧХГ:эфир=1:1:2 при добавлении к образующемуся комплексу ДВТМДС сразу выпадает желтый осадок субхлоридов германия. По-видимому, при увеличении количеств ТМДС реакция не ограничивается восстановлением одного атома хлора в $GeCl_4$ с образованием устойчивого комплекса **1**, а идет дальше, приводя к нестойкому комплексу – эфирату дихлоргермана $[Et_2O \rightarrow H \leftarrow OEt_2]GeCl_2[Et_2O \rightarrow H \leftarrow OEt_2]$ **2**, в котором $GeCl_2$ за счет эфира находится в жидкой фазе, но при контакте с другими реагентами комплекс **2** сразу распадается, давая осадок субхлоридов германия. Жидких продуктов выделить не удастся. Дополнительно поставленные опыты позволяют предположить, что именно эфираты трихлоргермана способствуют наращиванию силоксановой цепи и образованию α,ω -дивинилзамещенных олигосилоксанов.

1. Нефедов О.М., Колесников С.П. // Изв. АН СССР, ОХН. 1966. № 2. С. 201.

НОВЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРЫ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИАЛКИЛПРОИЗВОДНЫМИ
[1]БЕНЗОТИЕНО[3,2-В][1]БЕНЗОТИОФЕНА:
СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКОЕ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Заборин Е.А.¹, Борщев О.В.¹, Скоротецкий М.С.¹, Городов В.В.¹,
Полинская М.С.¹, Пономаренко С.А.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: zaborin@ispm.ru

Кремнийорганические производные [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена это новые материалы для органической электроники, которые совмещают в себе, помимо большой дырочной подвижности носителей зарядов, высокую термостабильность, стабильность на воздухе и отличную растворимость в обычных органических растворителях [1]. Наличие силоксановых фрагментов позволяет получать самособирающиеся монослойные органические полевые транзисторы, которые находят свое применение в качестве хемосенсоров токсичных газов [2]. В настоящей работе представлены данные о синтезе и свойствах новых кремнийорганические олигомеров, модифицированных диалкилпроизводными [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена. В качестве силоксановой матрицы использовали олигосилоксаны, содержащие различное количество функциональных гидридсилильных фрагментов, к которым по реакции гидросилилирования присоединяли 2-ундецил-11-ен-7-гексил[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофеновые фрагменты. Полученные олигомеры исследованы методами термогравиметрического и дифференциально-калориметрического анализа. Их фазовое поведение изучено методом поляризационно-оптической микроскопии.

Работа была проведена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30028).

1. Trul A.A., Chekusova V.P., Anisimov D.S., Borshchev O.V., Polinskaya M.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // Adv. Electron. Mater. 2022. V. 8. 2101039.

2. Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.B., Agina E.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. // J. Mater. Chem. S. 2018. V. 6. P. 9649.

СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИСТИРОЛА С
ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ УГЛЕРОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Игуменова Т.И.

*Воронежский филиал Федерального государственного унитарного
предприятия "Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт синтетического каучука"*

имени академика С.В. Лебедева,

Воронеж, Россия

E-mail: t02081960@yandex.ru

Разработка новых технологий синтеза и модификации полимеров является одной из самых актуальных задач современной прикладной химии. Смесь углеродных фуллеренов фракции C50-C92 является химически активным веществом, имеющим большое сродство к стиролу, как вследствие его химического строения, так и вследствие того, что синтез полистирола является реакцией радикальной полимеризации, в которой смесь фуллеренов также участвует.

Целью работы было изучение процесса блочной полимеризации стирола в присутствии синтезированных комплексов углеродных фуллеренов с рядом металлов в качестве катализатора реакции радикальной полимеризации. А именно с хромом, алюминием как одиночными металлами и одновременно несколькими металлами (магний, железо, медь, серебро и др.) с углеродными фуллеренами фракции C50-C92.

Эксперимент осуществляли в лабораторных условиях в присутствии инициатора полимеризации (перекись бензоила) при варьировании концентрации металлофуллеренов в интервале от 0.0005 до 0.1 масс.ч. Реакцию проводили при температуре 80-100°C, отмечено резкое возрастание температуры и скорости реакции полимеризации в присутствии металлофуллеренов в сравнении с контрольным образцом. Образцы полистирола получились прозрачными, низкомолекулярными и потеряли хрупкость, присущую полистиролу.

Исследования полученных образцов показали изменения в ИК-спектрах, обусловленные изменением структуры образцов, а также колебания полидисперсности при исследованиях молекулярно-массового распределения методом гель-хроматографии.

ОЛИГОМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

Кириухин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Василец В.Н.,
Кабачков В.Н., Шульга Ю.М.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: kir@icp.ac.ru

В результате радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей получены растворы олигомеры $R_1(C_2F_4)_nR_2$ с различными концевыми функциональными группами R_1 и R_2 . Значение n зависит от исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Различные концевые группы R_1 , R_2 определяют свойства полученных теломеров (растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и др. свойства). Синтезированные олигомеры ТФЭ используются для получения стеклополимерных композиционных материалов и новых функциональных композитов на основе нанодисперсных частиц, модификации углепластиков, создания защитных антифрикционных покрытий на древесине, металле. В настоящей работе в качестве растворителей для синтеза олигомеров использованы перфторированные растворители - карбогал (C_8F_{16}) и хладон 350 (C_7F_{14}). В результате получены олигомеры с перфторированными концевыми звеньями. Исследованы кинетические особенности и механизм процесса, молекулярное строение, теплофизические характеристики и структура олигомеров. Установлено, что с увеличением концентрации ТФЭ в исходном растворе растет длина цепи (молекулярная масса) олигомеров и повышаются температуры фазовых переходов и $T_{пл.}$ Полученные олигомеры по своим характеристикам близки к ПТФЭ, имеют высокую кристалличность и более узкое молекулярно-массовое распределение. Они являются эффективными гидрофобизаторами и позволяют получать гидрофобные покрытия с краевым углом смачивания выше 145° .

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9)
Кириухин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бузник В.М.
Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография "Фторполимерные материалы" / отв. ред. В.М. Бузник / (глава 4). – Томск: Изд-во НТЛ, 2017. – 600 с.

СИНТЕЗ МЕТИЛПЕНТАФЕНИЛДИСИЛОКСАНА

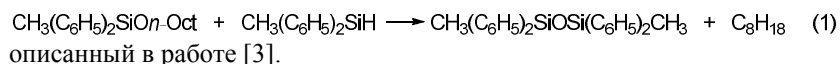
Климова Н.В., Иванов А.Г., Лебедев А.В., Шулятьева Т.И.

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия

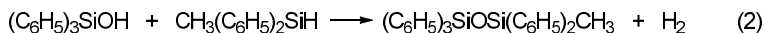
E-mail: nk20160412@gmail.com

Ассиметричный метилпентафенилдисилоксан $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ устойчив к окислению при нагревании до 300°C и используется в качестве высокотемпературного теплоносителя как в смеси с бифенилом, дифениловым эфиром, некоторыми органоциклоксиланами, так и в чистом виде. Его получают конденсацией трифенилсиланола и метилдифенилхлорсилана [1] или метилдифенилэтоксисилана [2] в среде различных растворителей при каталитическом действии гидроксида натрия. Вышеуказанные процессы многостадийны и низкопроизводительны, т.к. выход $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ составляет не более 30%.

Наиболее привлекательным является метод получения дисилоксанов из $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOn-Oct}$ и $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ с использованием в качестве катализатора $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ по уравнению (1):



Нами также использован трис(пентафторфенил)боран из-за его высокой термической стабильности, относительной инертности и исключительной селективности для синтеза ассиметричного метилпентафенилдисилоксана по реакции (2):



Получен метилпентафенилдисилоксан с выходом 95.5%. Состав и строение подтверждены методами спектроскопии ЯМР ^{29}Si и ^1H , ГЖХ и ГХ-МС.

1. Hyde J.F., Johannson O.K., Daudt W.H., Fleming R.F., Laudenslager H.B., Roche M.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 5615-5618.

2. Patent USA № 2444555. 1945.

3. Chojnowski J., Rubinsztajn S., Cella J.A., Fortuniak W., Cypryk M., Kurjata J., Kazmierski K. // Organometallics. 2005. V. 24. P. 6077-6084.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Ковылин Р.С.¹, Чистякова М.А.¹, Шишкин А.Ю.², Смирнов В.Ф.²,
Чесноков С.А.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

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

E-mail: roman@iomc.ras.ru

Диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) является коммерчески доступным олигоэфирметакрилатом, используемым, в том числе, при получении стационарных фаз в хроматографии, биочипов, а также биосовместимых полимерных материалов. Поровая структура и свойства получаемых материалов сильно зависят от способа инициирования, состава композиции и условий полимеризации. В работе методом фотополимеризации под действием видимого света синтезированы три серии пористых полимерных материалов на основе ТГМ-3 с добавками этанола, н-бутанола и н-октанола в интервале концентраций от 40 до 80 об.%. Установлено, что при содержании этанола или н-бутанола свыше 55 об.% в полимерах образуется система открытых взаимосвязанных пор размером более микрометра. Зависимости размера пор от содержания порообразующего агента экстремальны с максимумами при 8.1, 4.8 и 2.1 мкм для этанола, н-бутанола и н-октанола, соответственно. С использованием указанных фотополимеризующихся композиций получены ВЭЖХ колонки с монолитной пористой полимерной неподвижной фазой. Методом ВЭЖХ установлено, что из всех исследованных композиций ТГМ-3 – спирт наилучшую эффективность разделения (3050 ГТ/м по бензолу) имеет колонка, полученная с добавкой 62 об. % н-октанола. Проведены исследования влияния различных штаммов грибов на пористые полимеры из ТГМ-3. После 60 дней обработки полимера с использованием *P. cyclopium* методом СЭМ доказано прорастание гиф гриба в структуру пористого материала, а также увеличение среднего размера пор с 2.2 до 2.8 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-4981.2021.1.3.

КОНТРОЛИРУЕМЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОЛИГОМЕРОВ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ВЯЗКОСТНЫХ ПРИСАДОК

Колякина Е.В., Рашмакова А.Е., Гришин Д.Ф.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: kelen@ichem.unn.ru

Контролируемая радикальная полимеризация является актуальным направлением современной синтетической химии полимеров и применяется для синтеза макромолекул с определенными молекулярно-массовыми характеристиками и заданной архитектурой.

Для получения олигомерных продуктов на основе высших эфиров метакриловой кислоты фракции C₁₀-C₁₄ апробированы различные подходы контролируемой полимеризации: с участием прекурсоров стабильных нитроксильных радикалов (*in situ* полимеризация) и обратимая передача цепи (ОПЦ). Синтез олигомеров осуществлялся в присутствии традиционных пероксидных и азонитрильных инициаторов в широком температурном интервале 80 – 100°C. Прекурсорами стабильных нитроксидных радикалов служили различные спиновые ловушки и окситриазены. В качестве агентов ОПЦ полимеризации применялись пропил-2-цианодитиобензоат (ПТБ) и S-(тиобензоил)тиогиликолевая кислота (ТТК).

Показано, что оба подхода позволяют получать олигомерные продукты с четко заданными M_n в диапазоне 4000-20000 Da. Однако коэффициенты полидисперсности олигомеров в случае использования ОПЦ-агентов более низкие в сравнении *in situ* подходом и составляют значения 1.16-1.33 и 1.60-2.50 соответственно. Полученные олигомеры применялись в качестве вязкостных присадок к минеральному маслу. Выявлено, что олигомерные продукты обладают несколько меньшей загущающей способностью по сравнению с высокомолекулярными образцами, но более высокой стабильностью к механической деструкции. Увеличение концентрации олигомерных продуктов позволяет улучшить их загущающую способность с сохранением их стабильности.

Работа поддержана грантом Нижегородской области в сфере науки технологий и техники (№ 316-06-16-30а/22).

ХИМИЯ И ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Курочкин С.А.^{1,2}, Махонина Л.И.¹, Бубнова М.Л.¹,

Перепелицина Е.О.¹, Грачев В.П.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Московский государственный технический университет*

им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: oligo@icp.ac.ru

Высокоразветвленные полимеры благодаря своей архитектуре полимерной цепи характеризуются более компактными размерами макромолекулярного клубка, что обуславливает отличие их свойств от линейных полимеров аналогичной химической природы и молекулярной массы: более низкая вязкость растворов и расплавов, более высокая локальная концентрация функциональных групп и др.

Трехмерная радикальная полимеризация – это один из способов получения высокоразветвленных полимеров с большим арсеналом инструментов для управления полимеризационным процессом. Значительный фундаментальный и практический интерес представляет расширение этого арсенала с преодолением некоторых недостатков существующих методов получения высокоразветвленных полимеров, таких как использование высоких концентраций специальных соединений – токсичных агентов передачи цепи (меркаптаны) или дорогостоящих агентов «живой» полимеризации, и невысокое содержание высокоразветвленных макромолекул в полимерном продукте, в состав которого входит более 50% линейных и слаборазветвленных макромолекул.

В настоящей работе обсуждаются результаты, демонстрирующие фундаментальную и практическую значимость химической природы растворителя и его физико-химического взаимодействия с образующимися макромолекулами на трех примерах получения высокоразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации: а) сополимеризация стирола и дивинилбензола в присутствии растворенного кислорода; б) сополимеризация винилацетата и триаллилизоцианурата; в) сополимеризация стирола и дивинилбензола в присутствии стабильных нитроксидов в среде с ухудшающимся термодинамическим качеством.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4.

СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР И НАНОГЕЛЕЙ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Курочкин С.А.^{1,2}, Григорьян К.А.¹, Грачев В.П.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Московский государственный технический университет*

им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: oligo@icp.ac.ru

В зависимости от термодинамического качества используемого растворителя при проведении трехмерной радикальной полимеризации в сильноразбавленных растворах могут образовываться либо полимерные наногели (в хорошем растворителе), либо полимерные микросферы (в осадителе). В настоящей работе показано, что при проведении трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола в растворе с 95%-м содержанием растворителя или осадителя гелеобразования не наблюдается, что свидетельствует об образовании полимерных наногелей в случае использования толуола, а в случае *n*-бутанола в совокупности с наблюдаемым помутнением раствора – об образовании полимерных частиц микронного размера.

Методом динамического рассеяния света в режиме прямой регистрации интенсивности рассеяния света в ходе полимеризации показано, что формирование единичной полимерной микросферы происходит в течение ~ 1 часа, и микросферы после определенного времени коллапсируют, по-видимому, в результате образования густой полимерной сетки.

Разработана математическая модель трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола, на основе которой проведена оценка влияния разных кинетических параметров на величину критической конверсии гелеобразования и по экспериментальной величине критической конверсии гелеобразования определены величины кажущейся константы скорости реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации) в массе и в 50%-м растворе и степень циклизации сшитых полистиролов.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ СШИВКИ

Курочкин С.А.^{1,2}, Бакина А.А.¹, Перепелицина Е.О.¹, Грачев В.П.¹
¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
²*Московский государственный технический университет*
им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
E-mail: oligo@icp.ac.ru

Микросферические полимерные частицы необходимы для различных технологических применений, начиная от калибровочных стандартов и заканчивая вспомогательными материалами для биохимических веществ и покрытий, а также в медицинских целях. Исследование набухания полимеров позволяет оценить степень сшивки сетчатых полимеров, которая во многом определяет потенциальное применение полимерных микросфер. Исследование набухания полимерных образцов микронного размера вызывает трудности, поскольку большинство разработанных методик исследования крупных образцов неприменимо. В настоящей работе произведена оценка возможности использования трех методов исследования набухания полимерных микросфер в термодинамически «хорошем» (толуол) и «плохом» растворителе (н-бутанол), основанных на применении оптической микроскопии, метода динамического рассеяния света и метода гравиметрического анализа.

Методом дисперсионной радикальной полимеризации синтезированы полимерные микросферы при разном содержании дивинилбензола в смеси мономеров (0-50 об.%). Методом гелепроникающей хроматографии показано, что при проведении дисперсионной полимеризации стирола и дивинилбензола в н-бутаноле (95 об.%), иницированной 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (0.01 моль/л) при 60°C, молекулярная масса первичной полимерной цепи составляет ~6500, и в присутствии 1 об.% дивинилбензола в смеси мономеров образуются растворимые разветвленные полимеры.

Методом оптической микроскопии показано, что полимерные микрочастицы имеют сферическую форму со средним диаметром ~ 2 мкм и узким распределением по размеру – среднее квадратичное отклонение не превышает 1.5-3.0% в широком диапазоне содержания дивинилбензола в исходной смеси мономеров.

Определены критические соотношения стирола и дивинилбензола при синтезе полимерных микросфер:

– при содержании дивинилбензола ниже 3 об.% в смеси мономеров образуются растворимые в термодинамически «хороших» растворителях (толуол и тетрагидрофуран) полимеры;

– при содержании дивинилбензола 30 об.% и выше образуются сшитые полистирольные микросферы с коэффициентом набухания в толуоле $\alpha = 1$.

Показано, что для исследования предельного набухания полистирольных микросфер, когда коэффициенты набухания коррелируют с содержанием дивинилбензола в исходной смеси мономеров, могут быть использованы метод динамического рассеяния света и гравиметрический метод в режиме испарения растворителя из дисперсии. Метод оптической микроскопии для определения предельных коэффициентов набухания полимерных микросфер имеет высокую погрешность.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛАПРОКСИДОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ЭД-20

Лобан О.И., Олихова Ю.В.

Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: loi990@mail.ru

Для регулирования свойств и кинетики отверждения эпоксидных олигомеров широко применяют активные разбавители, содержащие функциональные группы, способные взаимодействовать с реакционноспособными группами компонентов эпоксидной композиции. К таким разбавителям относятся Лапроксиды различного строения и функциональности, содержащие глицидиловые группы [1].

Было исследовано реологическое поведение Лапроксидов АФ (моноглицидиловый эфир алкилфенола), НЕО (диглицидиловый эфир неопентилгликоля) и ТМП (триглицидиловый эфир триметилпропана) производства ООО «НПП Макромер», содержащих одну, две и три глицидиловых группы соответственно, а также их смесей с эпоксидной смолой ЭД-20.

Методом реометрии в сдвиговом режиме были получены зависимости динамической вязкости от скорости сдвига. Исследования проводили при нормальных условиях на реометре DHR-1. Установлено, что при увеличении скорости сдвига от 1 до 10 рад/с вязкость как Лапроксидов, так и их смесей с ЭД-20 в соотношении 1:1 практически не изменяется, т.е. исследуемые составы проявляют свойства ньютоновских жидкостей [2]. Следует отметить значительное снижение вязкости эпоксидной смолы при ее смешении с Лапроксидами: вязкость ЭД-20 составила 18 ± 0.5 Па·с, в то время как после смешения с Лапроксидами АФ, НЕО и ТМП – 0.87 ± 0.1 ; 0.22 ± 0.1 и 0.97 ± 0.2 Па·с соответственно при изменении скорости сдвига в указанных пределах.

Таким образом, Лапроксиды демонстрируют стабильное реологическое поведение и эффективно снижают вязкость ЭД-20, что позволяет использовать смеси этих компонентов для получения основы при создании высоконаполненных эпоксидных материалов.

1. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб: ЦОП "Профессия", 2020. 576 с.

2. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. Пер. с англ. под ред. Торнера Р.В. М.: Химия. 1984. 628 с.

КОНТРОЛЬ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЗВЕНЬЕВ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Минеева К.О.¹, Серхачева Н.С.², Томс Р.В.², Лысенко Е.А.¹,
Меденцева Е.И.¹, Осипова Н.И.¹, Плуталова А.В.¹, Черникова Е.В.¹

¹Московский государственный университет им. Ломоносова,

²МИРЭА – Российский технологический университет

Москва, Россия

E-mail: komineyeva@ya.ru

В последние десятилетия большой интерес представляет синтез функциональных сополимеров с заданным комплексом свойств. Для этого, в том числе необходимо регулировать последовательность звеньев в цепи. Было обнаружено, что сочетание эффекта избирательной сольватации мономеров растущим активным центром и сополимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) позволяет контролировать микроструктуру сополимеров.

Это было исследовано на примере пары акриловая кислота и стирол. Настройка распределения звеньев в цепи осуществлялась за счет нескольких факторов: полярность среды, природа полимерного ОПЦ-агента и его ММ. Поэтому сополимеризацию проводили в массе, в малополярном 1,4-диоксане и в полярном ДМФА. В качестве низкомолекулярного агента ОПЦ использовали симметричный дибензилтретиокарбонат (БТК), на основе которого было синтезировано несколько поли- и сополиОПЦ-агентов: гидрофильная полиакриловая кислота (ПАКТК), гидрофобный полистирол (ПСТК) и их сополимеры различных ММ.

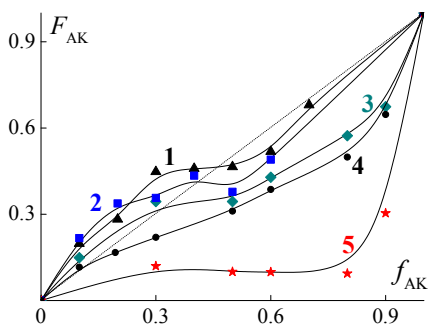


Рисунок 1. Диаграмма составов для сополимеров, полученных под действием: ПСТК ($M_n = 8400$) – 1, 2, ПСТК ($M_n = 4100$) – 3, БТК – 4, ПАКТК ($M_n = 8900$) – 5; в среде 1,4-диоксана 1, 2, в ДМФА – 3, 4, 5; [ОПЦ-агента] = 6×10^{-3} М – 1, 3, 4, 5, [ПСТК] = 1×10^{-2} М.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90096).

СТРОЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Минкин В.С., Репина А.В., Старостина Т.Ю.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: nastia_repina@mail.ru

Методами ЯМР - ^1H и ^{13}C – спектроскопии изучено строение различных промышленных полисульфидных олигомеров (жидких тиоколов), отличающихся природой мономерных звеньев.

Установлено влияние количества вводимых мономерных звеньев и разветвляющего агента 1,2,3-трихлорпропана (ТХП) на наблюдаемые конформационные структуры и типы разветвлений серосодержащих олигомеров.

Исследовано температурное поведение параметров спектров ЯМР олигомеров различной молекулярной массы, а также влияние содержания серы в цепи олигомеров на химические сдвиги и реакционную способность их концевых SH- групп. Найдены размеры эффективных кинетических сегментов олигомеров. Изучены механизмы окисления жидких тиоколов различными неорганическими окислителями (солями металлов переходных групп) и их влияние на кинетику процесса отверждения тиоколов.

В промышленных ПСО с концевыми меркаптановыми группами содержится до 5% циклических структур. Их количество зависит от условий проведения процесса химической деструкции высокомолекулярного полисульфида по дисульфидным связям.

Нами исследована структура циклических соединений, выделенных из ПСО при фракционировании, а также произведена оценка влияния циклических полисульфидов на строение и молекулярную подвижность олигомеров. При этом использовались ПСО, синтезированные по специальной методике, позволяющей получать олигомеры с высоким содержанием (~20%) циклов. Проведен анализ низко- и высокомолекулярных фракций таких же олигомеров. Появление циклических структур в олигомерах однозначно определяется по ЯМР-спектрам. Образование напряженного цикла, изменение величин валентных углов и эффект анизотропии химической с-с-связи приводит к парамагнитному сдвигу ЯМР-сигналов.

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ В МИЦЕЛЛАХ

Молодочкина С.В., Лошадкин Д.В., Плисс Е.М.
*Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия*
E-mail: pliss@uniyar.ac.ru

Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) - одни из важнейших компонентов природных липидов. Они наиболее подвержены окислению с образованием активных форм кислорода [1], приводящими к окислительному стрессу. Он нарушает основные клеточные функции организма и приводит к опасным заболеваниям. Целью многих усилий по выяснению химического механизма окисления ПНЖК является поиск средств контроля или, по крайней мере, замедления их окислительного метаболизма [2]. Изучение механизма окисления подобных систем проводят на разных упрощённых моделях, наиболее популярной из которых является система метиллинолеат (LH) или линолевая кислота (LA) - мицеллообразователь [3]. Олигоэфиры этих соединений с пентаэритритом успешно используются для изучения полярных эффектов при исследовании химических превращений олигомерных систем. В настоящей работе представлены результаты кинетического исследования окисления LA и LH в мицеллах Triton X-100 (TH). Скорость поглощения кислорода (W_{O_2}) является функцией [TH] и [LH] ([LA]), причем порядок W_{O_2} по W_i меняется от 1 до 0,5. На скорость процесса влияет не только расходование LH или LA, но и быстрое накопление гидропероксидов. Комбинацией компьютерного и квантово-химического анализа и молекулярной динамики показана необходимость разработки специальной кинетической модели, учитывающей непрерывное изменение структуры мицелл и динамического обмена реагирующими частицами между фазами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФ № 14-13 00148.

1. Porter N. J. *Org. Chem.* 2013. V.78 P. 3511.
2. Pliss E., Safiulin R., Zlotzky S. *Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, correlation of structure with reactionary ability.* Saarbruchen: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012.
3. Pliss E., Soloviev M., Loshadkin D., Molodochkina S., Kasaikina O. *Chem. Phys. Lipids.* V. 2021. P. 237.

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИНОДАЛЬНЫХ И СПИНОДАЛЬНЫХ КРИВЫХ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕР

Никулова У.В., Чалых А.Е., Герасимов В.К.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

E-mail: ulianan@rambler.ru

Предложен новый подход по моделированию бинодальных и спинодальных кривых для диаграмм фазового состояния бинарных полимер-олигомерных систем [1]. Показано, что теория Флори-Хаггинса позволяет хорошо предсказывать фазовое поведение в широком диапазоне температур и концентраций на основании ограниченных данных по растворимости компонентов. Апробирован более эффективный и удобный метод численного определения составов сосуществующих фаз и построения положения бинодальных кривых, основанный на концентрационной зависимости химических потенциалов компонентов. Использованный подход позволяет строить обобщенные фазовые диаграммы для различных типов полимер-олигомерных систем – с ВКТС, НКТС, в сложных случаях, в том числе в условиях большого различия в молекулярных массах двух компонентов. Представлены данные по апробации методики на примере систем ПС – ПВМЭ, ПВМЭ – вода и ПС – ПММА, для которых построены обобщенные диаграммы фазового состояния.

Разработанная методика легла в основу созданного программного обеспечения PhaDiag для прогнозирования диаграмм фазового состояния [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 122011300052-1).

1. *Chalykh A.E., Nikulova U.V., Gerasimov V.K.* // Polymers. 2022. V. 14. № 13. P.2524. DOI: 10.3390/polym14132524

2. *Никулова У.В.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022661504 «Программное обеспечение PhaDiag для анализа и прогнозирования диаграмм фазового состояния». Правообладатель ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений 22.06.2022.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДИМЕРИЗАЦИИ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ S-ТРИАЗИНА

Петров А.О.¹, Карпов С.В.¹, Подрезов Г.А.^{1,2},
Шагин А.В.¹, Малков Г.В.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: petrov_ao@icp.ac.ru

На сегодняшний день в области энергетических соединений значительный интерес представляют стабильные высокоэнтальпийные соединения s-триазина – например, содержащих пропинилокси-, пропиниламино- и метилпропиниламино- и азидо-группы. Наличие в их структуре взаимореакционных групп позволяет рассматривать эти соединения в качестве мономеров типа AB_2 , в результате полиприсоединения по реакции азид-алкинового циклоприсоединения (ААЦ) которых образуются сверхразветвленные поли(триазин-триазолы) – перспективные модификаторы энергетических, физико-механических и технологических характеристик полимерных связующих и горючих. Известно, что в качестве продуктов реакции ААЦ в зависимости от природы заместителей при реакционноспособных группах образуются смеси 1,4- и 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолов. Следует ожидать, что соотношение региоизомеров будет предопределять как плотность макромолекулярной упаковки, так и другие физико-химические характеристики продуктов полиприсоединения.

В связи с этим целью настоящей работы являлись разработка эффективных и доступных методик получения азидо-ацетиленовых мономеров, проведение предварительной оценки структуры образующихся продуктов их циклоприсоединения с использованием квантово-химических расчетов и сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными структуры получаемых димеров, олигомеров и полимеров.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках договора №075-15-2020-803 с ИОХ РАН и государственных заданий АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В ЭПОКСИПОЛИКПРОЛАКТОНОВОЙ СИСТЕМЕ

Плюснина И.О., Будылин Н.Ю., Шапагин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Россия*

E-mail: IrinaPlyusninaR@yandex.ru

Актуальной задачей полимерного материаловедения является получение биоразлагаемых полимерных материалов. Физическая модификация используемых реактопластичных олигомеров биоразлагаемыми термопластами является одним из способов решения данной задачи. По нашему мнению, управляемое создание в модифицированной реакционноспособной системе фазовой структуры типа «взаимопроникающие фазы» позволит при сохранении эксплуатационных характеристик получить биоразлагаемый композиционный материал. В данной работе мы сосредоточились на получении информации о фазовых равновесиях и диффузионных константах при смешении исходных компонентов исследуемой системы, так как именно на этом этапе задается будущая структурно-морфологическая организация модифицированного отвержденного полимера.

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидный олигомер (ЭД-20) и поликапролактон (ПКЛ) с $M_n = 45 \times 10^3$ и 80×10^3 .

Методами оптической интерферометрии, рефрактометрии, ДСК, оптической микроскопии исследовали фазовые равновесия, взаимодиффузию, температурные переходы и фазовую структуру в системе эпоксидный олигомер – поликапролактон.

Построена диаграмма фазовых состояний, характеризующаяся кристаллическим равновесием, рассчитаны парные параметры взаимодействия Флори-Хаггинса. Показано, что с увеличением содержания ЭД-20 в смеси наблюдается депрессия температуры плавления. Во всем концентрационном и широком температурном диапазонах определены коэффициенты взаимодиффузии и рассчитаны концентрационные зависимости энергии активации для различных молекулярных масс. В поляризованном свете изучена кристаллическая структура смесей и определены ее структурные параметры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-00722).

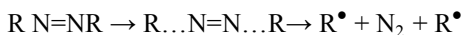
ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ МЕХАНИЗМ РАСПАДА АЗОАЛКАНОВ-ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Покидова Т.С.

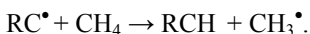
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

E-mail: pokidova@icp.ac.ru

Как было показано ранее [1] азоалканы $RN=NR$, где $R = Pr, Pri, But$ и CMe_2CN распадаются согласованно по двум связям $C-N$:



Полученные результаты анализа реакции распада приведенных выше азоалканов методом МПП [2] показали, что наиболее существенным фактором, влияющим на энергию активации, является энергия стабилизации образующегося радикала. Чем она выше, тем меньше энергия активации и более вероятен согласованный механизм распада. Энергию стабилизации радикала RC^\bullet (E_{RS}), учитывая его структуру, лучше всего выразить через энтальпию реакции:



Согласно выбранной реперной реакции, энергия стабилизации радикала E_{RS} ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) равна:

$$E_{RS}(RC^\bullet) = 440.0 - D_{C-H}(RC-H)$$

где D_{C-H} – прочность $C-H$ связи.

Инкремент ΔE_{e0} ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), характеризующий влияние заместителей на классический потенциальный барьер термонейтральной реакции E_{e0} распада азоалканов, вычислялся по формуле:

$$\Delta E_{e0} = E_{e0}(\text{MeN=NMe}) - E_{e0}(\text{RCN=NCR})$$

Зависимость ΔE_{e0} ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) от $E_{RS}(RC^\bullet)$ ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) носит линейный характер и описывается корреляционным уравнением:

$$\Delta E_{e0}(\text{RCN=NR}) = (-21.2 \pm 2.05) + (1.65 \pm 0.06) \times E_{RS}(RC^\bullet),$$

которое характеризуется коэффициентом корреляции 0.997 и среднеквадратичным отклонением всего в $2.14 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А19-119071190045-0₂.

1. Покидова, Т.С., Емельянова Н.С. // Известия АН Сер. хим. 2022. № 5. С. 927.

2. Denisov E. T., Denisova T. G., Pokidova T. S., Handbook of Free Radical Initiators. Wiley, Hoboken, 2003, 879 p.

ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА ОТВЕРЖДЕННЫХ
ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ
НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ В СИСТЕМАХ,
АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Пономаренко А.Д., Черевинский А.П., Шапагин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. М. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

E-mail: ponomarenhik@gmail.com

Несмотря на широкое изучение эпоксидных связующих, модифицированных полисульфонами (ПСФ) и увеличение показателя трещиностойкости композиций при приближении содержания ПСФ к 20% мас., остается неизученной область повышенных концентраций термопласта (>20% мас.). Особый интерес вызывает влияние типа фазовой структуры отвержденных композиций на прочностные характеристики в системе «матрица-волокно».

В качестве объектов исследования были выбраны диановый эпоксидный олигомер (ЭД-20, Россия), полисульфон (ПСФ) с $M_n=35 \times 10^3$, отверждающий агент – диаминодифенилсульфон (ДДС) и углеродное волокно (Toray, Япония). Методами электронной сканирующей микроскопии и физико-механическими исследованиями изучена фазовая структура эпоксиполисульфоновых композиций в диапазоне концентраций от 0 до 40% мас. и показано влияние типа фазовой структуры на адгезионные характеристики в элементарной ячейке композиционного материала «матрица-моноволокно». Формирование элементарных ячеек проводили на устройстве Drop-Sting test по методу, описанному в патенте на изобретение № 2750491.

Разработана методика получения образцов из высоковязких эпоксиполисульфоновых связующих с концентрацией ПСФ до 40% мас., и исследована фазовая структура отвержденных смесей. Показано, что системы с содержанием ПСФ выше 20% мас. характеризуются инвертированной фазовой структурой типа «матрица-дисперсия» с непрерывной фазой, обогащенной ПСФ. Установлено, что влияние концентрации от 20 до 40% мас. на размеры дисперсных фаз согласуется с механизмом структурообразования в модифицированных отверждающихся системах. Получена концентрационная зависимость адгезионной прочности в системе «эпоксиполисульфоновая матрица – углеродное моноволокно».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00722).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗРУШЕНИЯ ПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАНИЛИНА

Пугачёва Т.А.¹, Курбатов В.Г.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: sinichka.71@yandex.ru

Наличие окислительно-восстановительных свойств у полианилина (ПАНи) позволяет использовать его как катализатор в ряде реакций. В частности, ПАНи может выступать катализатором при отверждении некоторых покрытий, например, на основе алкидных олигомеров, имеющих широкое распространение в лакокрасочной отрасли. Процесс отверждения алкидных олигомеров протекает через образование и последующий распад перекисей. Для подтверждения возможности использования ПАНи в качестве катализатора данной реакции необходимо изучить его влияние на распад перекисных соединений.

В качестве объектов исследования были использованы ПАНи, допированный серной и соляной кислотой. Также использовались оболочковые пигменты, содержащие ПАНи в качестве тонкого слоя на поверхности инертного носителя. Содержание ПАНи в оболочковом пигменте составляло 20% масс. В качестве перекисного соединения использовалась перекись бензоила. Содержание ПАНи и оболочковых пигментов варьировалось от 0.2 до 0.5 г.

Показано, что в присутствии допированного ПАНи наблюдается значительное ускорение распада перекиси бензоила по сравнению с контрольным образцом. Увеличение скорости распада перекиси бензоила обусловлено способностью ПАНи к обратимым окислительно-восстановительным превращениям. Установлено, что с увеличением содержания ПАНи в системе, при неизменном времени выдержки, скорость распада перекиси бензоила также возрастает.

При использовании оболочковых пигментов также наблюдается увеличение скорости распада перекиси бензоила. При этом скорость распада увеличивается в меньшей степени по сравнению с использованием «чистого» ПАНи. Это обусловлено меньшим содержанием ПАНи в системе. Таким образом, показано, что ПАНи является катализатором распада перекисных соединений и может потенциально ускорять реакцию отверждения алкидных олигомеров.

ОЛИГООКСИДЫ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ.
Квантово-химический расчет структуры.

Сакович Р.А., Шаулов А.Ю.
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Оксиды химических элементов – полимеры, длина цепи и структура которых определяется природой химической связи и энергией межмолекулярных взаимодействий.

С помощью квантово-химических расчетов методом DFT получены оптимальные в вакууме геометрии $(\text{CaO})_n$ и $(\text{MgO})_n$ при $n = 2-30$, обладающие связью близкой к ионной, рассчитаны, энергии и длины боковых и серединных связей, энергии межмолекулярных взаимодействий, энтальпии образования 1D, 2D и 3D структур. Используя значения тепловых эффектов реакций и энергии межмолекулярных взаимодействий, описаны структуры оксидов с концевыми гидроксильными группами.

Показано, что образования линейных цепей оксидов Ca и Mg, практически, не происходит, тогда как формирование двухмерной (плоской) (удельная $-\Delta H = +30.9$ и $+25.5$ ккал/моль для $(\text{MgO})_{10 \times 3}$ и $(\text{CaO})_{10 \times 3}$, соответственно) и трехмерной кубической структуры (удельная $-\Delta H = +37.4$ и $+33.6$ ккал/моль для $(\text{MgO})_{2 \times 2 \times 2}$ и $(\text{CaO})_{2 \times 2 \times 2}$, соответственно) энергетически выгодно.

При расчете удельной энтальпии образования плоского шестичленного цикла $(\text{MO})_3$: для оксида магния (-19.2 ккал/моль) и оксида кальция ($+20.9$ ккал/моль), что свидетельствует об крайне малой вероятности образования одиночных циклов.

Вместе с тем, отмечена высокая эффективность формирования молекулярных стержней, состоящих из шестичлен-ных циклов $(\text{MO})_3$, формирующихся из мономерных звеньев, $(\text{MgO})_{3 \times 10} + 21.4$ ккал/моль, $(\text{CaO})_{3 \times 10} + 18.1$ ккал/моль).

Из полученных данных следует, что для CaO и MgO с близкой вероятностью характерна тенденция образования 2D и 3D структур с плоской ячейкой и с несколько меньшей параллельное формирование шестигранных молекулярных стержней.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (Тема FFZE -2022-0010, ГЗ № 122040400099-5, АААА-А20-120030590042-8. Дата регистрации 05.03.2020).

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА

Тарусина К.А.¹, Пугачёва Т.А.¹, Курбатов В.Г.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: kurbatovvg@list.ru

Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее перспективных электропроводящих полимеров в силу простоты получения, низкой стоимости исходного мономера и способности изменять свои физико – химические свойства в зависимости от кислотности среды, степени окисления основной цепи, полимера, морфологии частиц. Ввиду этого необходимо оценить влияние используемого окислителя, который будет определять структуру образующегося полимера, а, следовательно, и комплекс свойств ПАНИ.

Исследована кинетика синтеза ПАНИ в присутствии разных кислот-допантов, окислителей, а также различном соотношении анилин : окислитель. Установлено, что с увеличением силы кислоты-допанта увеличивается скорость образования ПАНИ. Показано, что при увеличении содержания окислителя в реакционной массе происходит рост пиковой температуры реакционной массы. Это связано с более глубоким протеканием процесса окислительной полимеризации. С увеличением содержания окислителя происходит уменьшение времени индукционного периода при полимеризации анилина.

Использование в качестве окислителей дихромата и перманганата калия приводит к вырождению индукционного периода полимеризации анилина. При этом пиковая температура синтеза также увеличивается с ростом содержание окислителя по отношению к мономеру.

Установлено, что введение аминоксодержащих сомономеров не способных к полимеризации, таких как сульфаниловая кислота и диметиланилина приводит к снижению скорости полимеризации анилина. В свою очередь использование о-аминобензойной кислоты будет приводит к росту скорости полимеризации вплоть до содержания 15% масс. в реакционной массе.

Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Устимов А.В., Цегельская А.Ю., Каминский В.А., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: kuznets24@yandex.ru

С использованием средств математического моделирования проведен кинетический анализ процесса получения растворимого полиимида термической имидизацией преполимера - полиамидокислоты (ПАК) в растворе диметилацетамида в диапазоне 120-160°C в рамках схемы, включающей элементарные реакции имидизации, синтеза и распада ПАК, а также побочную обратимую реакцию гидролиза ангидридных групп выделяющейся при имидизации водой. ПАК получена низкотемпературной поликонденсацией 2,2-пропилиден-бис(фенил-4-оксианилина) и диангирида 2,2-пропилиден-бис(фенил-4-окси-4-фталево́й кислоты). В расчетах использованы полученные авторами в независимых экспериментах экспериментальные значения констант скоростей элементарных реакций имидизации, распада и синтеза ПАК данного химического строения [1], а также модельных реакций гидролиза ангидридных групп и дегидратации фрагментов фталево́й кислоты для того же температурного диапазона. Решение системы кинетических уравнений проведено методом численного интегрирования с использованием программного пакета Maple 17. Разработанная модель позволяет рассчитать зависимость изменения среднечисловой молекулярной массы образующегося полиимида во времени, которая проходит через резкий минимум и потом медленно возрастает. Согласно результатам расчета, на ход этой зависимости существенное влияние оказывает побочная реакция гидролиза концевых ангидридных групп и исходная концентрация ПАК

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FFSM-2021-0006. Использована приборная база Центра коллективного пользования «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

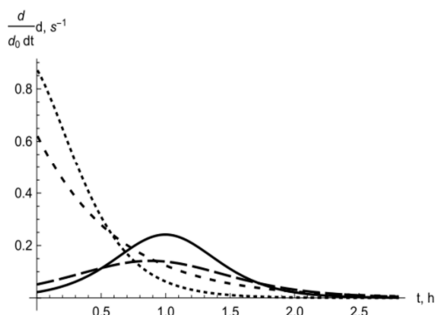
1. Устимов А.В., Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. // Известия АН, Сер. Хим. 2022. № 6. С. 1.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Федосеев В.Б.¹, Федосеева Е.Н.²

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород, Россия
E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Скорость и направление физико-химических процессов в условиях спрея определяется совокупностью внешнедиффузионных и внутрикинетических процессов [1, 2]. Рассмотрено влияние объема реакционной смеси на скорости химических реакций с участием летучих компонентов. В случае реакции конденсации или поликонденсации испарение низкомолекулярных продуктов (или растворителя) приводит к контракции капель, которая отображает кинетику процесса. На примере сидячих капель спрея водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты (МК) экспериментально воспроизведены размерные эффекты для реакции поликонденсации. На рисунке показан характер изменения скорости контракции капель водного и водно-спиртового



раствора МК. Для крупных (~60 мкм) капель он имеет экстремальный вид, для мелких (~10-20 мкм) – монотонный. Скорость процесса существенно зависит от состава растворителя и объема капли. В микронных каплях поликонденсация МК протекает с заметной скоростью при нормальных условиях (без нагрева, катализаторов,

принудительного удаления воды, необходимых при проведении реакции в макроскопических объемах). Описанные закономерности имеют термодинамическую природу и будут актуальны при полимеризации в спрее с участием различных мономеров и растворителей.

В работе использовано оборудование ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН» (соглашение № 13.ЦКП.21.0017, грант 075-15-2021-670).

1. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 1. С. 101,
2. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // там же, 2020. Т. 22. № 3. С. 397.

СИНТЕЗ ТЕТРАЛУЧЕВЫХ ПОЛИЭФИРИМИДНЫХ ЗВЕЗД С ПРИВИТЫМИ ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИДНЫМИ БЛОКАМИ

Цегельская А.Ю.¹, Солдатова А.Е.¹, Семенова Г.К.¹, Безсуднов И.В.¹,
Абрамов И.Г.², Баклагин В.Л.², Кузнецов А.А.¹.

¹*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С.Ениколопова РАН, Москва, Россия*

²*Ярославский Государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: pech651@yandex.ru

Методом одностадийной каталитической полициклоконденсации по схеме В4+АВ синтезированы новые четырехлучевые звездообразные олигоимиды (ЗОИ) с концевыми аминогруппами и варьiruемой средней длиной луча [1]. В качестве разветвляющего центра (В4) использован новый тетрамин, полученный конденсацией *m*-фенилендиаминa с ди-Вос-производным 3,5-диаминобензойной кислоты. В качестве гетеромономера АВ использована 4(3-аминофенокси)фталева я кислота. Обработкой полученных реакционных ЗОИ тримеллитовым ангидридом концевые аминогруппы переведены в карбоксильные. Последующей прививкой на них олигоалкиленоксидного олигомера с концевой аминогруппой получены звезды с блок-сополимерными лучами. Химическая и морфологическая структура новых блок-сополимерных звезд исследована методами ИК- и ЯМР¹ Н –спектроскопии, ДСК, ТГА и СЭМ. Методом СЭМ установлено, что синтезированные объекты имеют двухфазную морфологию [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FFSM-2021-0006. Использована приборная база Центра коллективного пользования «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

1. Цегельская А.Ю., Солдатова А.Е., Семенова Г.К., Дутов М.Д., Абрамов И.Г., Кузнецов А.А. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2019. Т. 61. № 2. С. 116.

2. Солдатова А.Е., Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Безсуднов И.В., Полинская М.С., Абрамов И.Г., Кузнецов А.А. // Известия АН. Сер. хим. 2022. № 4. С. 777.

ДИСПЕРСНОСТЬ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ, ЕГО ТЕКСТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Целищев Ю.Г., Шамсутдинов А.Ш., Ухин К.О.
Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
E-mail: tselishch@yandex.ru

Исследовано влияние дисперсности частиц наполнителей, их текстурных параметров и режимов течения олигомерной композиции на её реологические свойства. Основу олигомерных матриц составляли олигодивинилизопрен и олигодиеуретанэпоксид. В качестве дисперсных наполнителей применялся диоксид кремния марок А-175, А-380, БС-120 и синтезированный мезопористый МСМ-800 с частицами размером 10-60 нм, и полиметилметакрилат (ПММА) с размером частиц 250 мкм. Частицы наполнителей, по данным микроскопии, имеют сферическую, овальную или близкую к ним форму.

Текстурные параметры дисперсных наполнителей, определённые методами низкотемпературной адсорбции азота, показали значительные различия площади поверхности, размеров и объёмов мезо- и микропор.

Определено, что при воздействии равномерно нарастающей и убывающей скорости сдвига из диапазона 0/03-0/6 с⁻¹/с течение композиции с наноразмерными частицами наполнителя SiO₂, в отличие от наполнителя ПММА с микроразмерными частицами, сопровождается образованием специфичных областей на гистерезисах кривых течения, связанных с процессами разрушения и формирования микро- и наноструктур частиц в композиции.

Получено, что в композиции с наноразмерным наполнителем SiO₂ рост упругой составляющей её реологических свойств происходит с увеличением частоты и уменьшением амплитуды приложенных гармонических колебаний. Диапазоны изменений частоты и амплитуды при этом составляли 0.01-10 Гц и 25-100 Па соответственно.

Оценена величина энергии ($E_{стр}$), характеризующей изменение структурных образований частиц наполнителя при течении дисперсной олигомерной композиции. Получено, что с увеличением температуры среды (25-50°C) величина $E_{стр}$ уменьшается на два и более порядка в диапазонах 3570-5 и 2150-23 Вт/м³ для нано- и микрочастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-03-00861-а.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОЛИГОФОСФАТ (- 80.9°C), КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ПЛАСТИФИКАТОР ПОЛИОКСИДОВ

Шаулов А.Ю.¹, Владимиров Л.В.¹, Авраменко Н.В.²,
Грачев А.В.¹, Парфенова А.М.²

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия,*

²*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Термопластичные неорганические полиоксиды, используемые в качестве полимерных связующих, обладают, независимо от молекулярной массы, низкой деформацией, как следствие высокой энергии внутренних взаимодействий.

Расширение перспективы их использования, как негорючих и выделяющих продуктов термической деструкции, термостойких материалов, состоит в придании им большей деформативности, что может быть достигнуто уменьшением валентности базового элемента и уменьшением энергии межмолекулярных взаимодействий,

Базовые закономерности, описывающие свойства неорганических полимеров, аналогичны закономерностям, характерным для полиуглеводородов и в связи с этим и подходы к изменению деформационных свойств полиоксидов могут быть аналогичными.

С целью получения соединений с релаксационными свойствами, близкими к эластомерам, которые могут быть использованы в качестве пластичного связующего, либо низкомолекулярного пластификатора, изучены продукты взаимодействия полифосфата аммония и фосфорной кислоты.

Рассмотрена концентрационная зависимость температуры плавления и размягчения образующихся составов. Показано, что при концентрации фосфорной кислоты более 15 масс.% полученные соединения являются нерастворимыми в воде вязкими волокнообразующими смесями, с термостойкостью $295 \pm 5^\circ\text{C}$.

Температура стеклования композиции с 30 масс.% $T_g = -80.9 \pm 6.2^\circ\text{C}$, температура плавления $T_{пл.} = -65.4 \pm 3.1^\circ\text{C}$. При содержании 50 масс.% фосфорной кислоты композиция обладает $T_g = -70.6^\circ\text{C}$ и $T_{пл} = -53.4^\circ\text{C}$

Работа выполнена по госзаданию Минобрнауки России (Тема FFZE-2022-0010, ГЗ № 122040400099-5, АААА-А20-120030590042-8. Дата регистрации 05.03.2020).

БРОМСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРЫ НА БАЗЕ СТИРОЛА В
СИНТЕЗЕ АЛКОКСИАМИНОВ ПО РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ В
ПРИСУТСТВИИ СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК

Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: fatimahs@mail.ru

Радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP) является одним из эффективных способов синтеза олигомеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и позволяет получать продукты с ω -концевыми атомами галогена, которые способны к дальнейшей модификации и формированию макромолекулярных структур определенной топологии. Наиболее простой способ модификации полимерной цепи заключается в сочетании радикалов по механизму переноса атома.

Нами разработана методика получения симметричных алкоксиаминов (АА) путем сочетания бромсодержащих олигомеров на базе стирола, полученных методом ATRP и имеющих среднечисленную молекулярную массу в диапазоне 1300 – 4000 Da, в присутствии спиновых ловушек различного строения (мононитроны, динитроны, нитрозосоединения). В качестве каталитических систем применялись соли меди (CuBr и CuBr_2), N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамин и различные восстановители ($\text{Cu}(0)$, аскорбиновая кислота, глюкоза и др.). Показано, что эффективность каталитической системы на основе солей меди (I) несколько выше по сравнению с применяемыми системами на базе CuBr_2 и различных восстановителей. Степень сочетания олигомеров с участием CuBr и ряда нитронов достигает максимального значения – 1.0. При этом полученные АА характеризуются удвоенной молекулярной массой и низкими индексами полидисперсности (1.18 – 1.20). Установлено, что синтезированные высокомолекулярные АА, содержащие в центре полимерной цепи нитроксильный фрагмент, способны к дальнейшей функционализации. Выявлено, что нитрозосоединения в отличие от используемых нитронов обладают большей акцептирующей способностью по отношению к олигомерным радикалам роста и позволяют наряду с процессом сочетания осуществлять замену атома галогена на нитроксильный фрагмент.

*Олигомеры в нанотехнологиях,
органической электронике
и фотоотверждаемых
материалах*

УПРАВЛЕНИЕ ВИДИМЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРОЦЕССОМ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УФ-ОТВЕРЖДАЕМОЙ КОМПОЗИЦИИ
С ФОТОДЕГРАДИРУЮЩИМ ИНГИБИТОРОМ

Абакумов Г.А.^{1,2}, Арсеньев М.В.^{1,2}, Батенькин М.А.¹, Захарина М.Ю.¹,
Конев А.Н.¹, Менсов С.Н.^{1,2}, Полуштайцев Ю.В.¹, Чесноков С.А.¹,
Шурыгина М.П.¹

¹*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия*

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

E-mail: batenkinmax@iomc.ras.ru

В настоящее время создан существенный арсенал недорогих оптических проекционных систем (ЖК и DLP проекторы), позволяющих по большому полю и с микронным разрешением отображать разнообразную графическую информацию в световые распределения видимого диапазона. В значительном количестве приложений структура формируемого рисунка вполне соответствует разрешению этих устройств. В литографии наиболее широко распространены УФ-отверждаемые композиции. Они разнообразны, дешевы, сохраняют свои свойства длительное время, а также позволяют с высокой скоростью формировать излучением полимерные слои. Использование фотодеградирующих ингибиторов позволяет создавать УФ-отверждаемые композиции, чувствительностью которых можно управлять за счёт дополнительного облучения видимым светом. В таких композициях при однородной засветке УФ излучением полимеризуемого слоя неоднородным видимым светом можно формировать участки с существенно различающейся конверсией. Это открывает новое более технологическое направление двухволновой литографии, в которой для создания полимерных 2D-структур из УФ-отверждаемых композиций используется неоднородное излучение видимого диапазона.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

1. *Mensov S.N., Abakumov G.A., Arsenyev M.V., Baten'kin M.A., Chesnokov S.A., Konev A.N., Polushtaytsev Y.V., Shurygina M.P., Zakharina M.Yu. // Journal of Applied Polymer Science. 2020. Article ID e48976.*

НОВЫЕ ФОТОИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТРИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ О-БЕНЗОХИНОНОВ

Арсеньев М.В., Чесноков С.А., Жиганшина Э.Р., Тараканова А.Е.
*Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия*
E-mail: mars@iomc.ras.ru

Пространственно экранированные о-бензохиноны являются эффективными фотоинициаторами радикальной полимеризации, чувствительными во всем видимом диапазоне. Фотоиницирующие системы на основе о-хинонов позволяют отверждать сверхтолстые слои композиций (более 40 см) на основе олигоэфир(мет)акрилатов. Эффективность данных систем определяется балансом иницирующих и ингибирующих свойств используемого хинона, которые в свою очередь критически зависят от его строения. Для снижения ингибирующих свойств необходимо увеличение объемов заместителей в структуре о-хинона при сохранении его редокс-свойств. В данной работе мы описываем рациональный подход к синтезу и применению новых фотоинициаторов на основе доступного 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинона [1, 2], а также нового поколения фотоинициаторов – три-трет-алкилзамещенных о-бензохинонов, 3-трет-алкил-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-диона [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-73-10173П.

1. *Shurygina M.P., Zakharina M.Yu., Baten'kin M.A., Konev A.N., Shavyrin A.S., Chelnokov E.A., Shushunova N.Yu., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A., Abakumov G.A.* // Eur. Polym. J. 2020. 127. 109573.

2. *Жиганшина Э.Р., Лысенков В.С., Лопатина Т.И., Арсеньев М.В., Чесноков С.А.* // Химия высоких энергий, 2022, Т.56, №. 3. Р. 186.

3. *Tarakanova A.E., Zherebtsov M.A., Arsenyev M.V., Baranov E.V., Chesnokov S.A., Cherkasov V.K.* // Mendeleev Commun. 2022. 32. Р. 540.

МОДИФИКАЦИЯ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТРЕТ-БУТИЛАКРИЛАТА СОПОЛИМЕРАМИ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА ДЛЯ SLA/DLP

Бажанов Д.А.^{1,2}, Потеряев А.А.¹, Шапагин А.В.¹

¹*Институт физической химии и электрохимии
им. А. М. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

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

E-mail: bazhanov.dmitriy@mail.ru

В последнее время большой популярностью у многих исследовательских групп пользуется технология 3D-печати, основанная на фотополимеризации в ванне. Однако, на сегодняшний день данный метод сталкивается с ограниченным выбором материалов, что объясняет ограниченные эксплуатационные характеристики напечатанных изделий. В этой связи актуальной является физическая модификация существующих фотополимерных композиций. Отметим, что на данный момент в научной литературе встречается крайне мало публикаций, в которых в качестве модификаторов фотополимерных композиций использовались бы термопластичные полимеры.

Представлены результаты исследования модификации существующих фотополимерных композиций на основе акрилатов на примере бинарных систем, состоящих из трет-бутилакрилата (ТБА), используемого в качестве мономера в фотополимерных композициях, и сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА) с различным содержанием винилацетата (ВА) или полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), предлагаемых как возможные модификаторы фотополимерных композиций.

Объектами исследования выступали бинарные системы, состоящие из ТБА и СЭВА с содержанием ВА 7, 20 или 40 мол.%, а также из ТБА и ПЭНП. Методом оптической интерферометрии исследованы растворимость и взаимная диффузия компонентов исследуемых систем в температурном диапазоне 20-75°C. Построены профили распределения концентрации, рассчитаны коэффициенты взаимной диффузии компонентов и построены их концентрационные и температурные зависимости от содержания ВА в сополимере. Показано, что компоненты исследуемых систем в исследуемом температурном диапазоне полностью совместимы при содержании ВА 40 мол.% и по мере уменьшения ВА совместимость компонентов ухудшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00722).

АРОМОСОДЕРЖАЩИЕ ИМИДАЗОЛЫ - ФОТОИНИЦИАТОРЫ ДЛЯ ДВУХФОТОННОЙ 3D-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Беганцова Ю.Е., Чесноков С.А.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: begantsova@mail.ru*

Метод двухфотонной полимеризации (2PP) является эффективной технологией для 3D-печати объектов с субмикронным разрешением: нанофотонных волноводов, скаффолдов для роста клеток, систем доставки лекарств. Для реализации всего потенциала метода 2PP, а также для импортозамещения коммерческих фоторезистов требуется поиск новых двухфотонных фотоинициаторов и создание высокоэффективных фоторезистов на их основе.

Впервые установлено [1], что соединения имидазола с фенантроновым и фенантролиновым фрагментами эффективно инициируют 2PP индивидуально и в сочетании с аминами. Обнаружена корреляция между нелинейными оптическими свойствами и фотоиницирующей активностью соединений при одно- и двухфотонной полимеризации. Фоторезист на основе фенантролинсодержащего имидазола и триэтанолamina продемонстрировал самое широкое окно обработки и самую высокую степень конверсии. Порог двухфотонной полимеризации для данной фотокомпозиции оказался в два раза ниже, чем у широко используемого коммерческого двухфотонного фоторезиста IP-L. Наиболее эффективный фоторезист был использован для изготовления субмикронных структур и ячеистых полимерных структур методом прямого лазерного письма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-10173.

1. *Begantsova Yu.E., Zvagelsky R., Baranov E.V., Chubich D.A., Chechet Yu.V., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V., Vitukhnovsky A.G., Chesnokov S.A. // European Polymer Journal. 2021. Vol. 145. P. 110209.*

СТАБИЛЬНОСТЬ СМЕШАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА.

Богданова Л.М.¹, Спиринов М.Г.¹, Шершнёв В.А.¹, Кузуб Л.И.¹,
Иржак В.И.¹, Джардималиева Г.И.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
²*Московский авиационный университет (НИУ)*

Москва, Россия

E-mail: bogda@icp.ac.ru

Необходимым условием практического использования эпоксидных нанокмполитов (ЭНК) является их стабильность. Удобной моделью для исследования стабильности являются ЭНК на основе наночастиц серебра (н-Ag). Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) н-Ag – позволяет методом электронной спектроскопии следить за изменением формы, концентрации и полидисперсности н-Ag во времени. Ранее нами показано, что в отличие от полимеризационных (I, отвердитель триэтиламин - ТЭА) поликонденсационные (II, отвердитель 4,4'-диаминодифенилметан - ДДМ) ЭНК нестабильны при хранении [1]. С целью повышения их стабильности исследовали ЭНК смешанного I-II, типа, синтезированные в виде плёнок толщиной 80-100 мкм путём отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 смесью ДДМ+ТЭА (0.26-2.9 масс.%) в присутствии 0.2 масс.% миристана серебра как прекурсора н-Ag. В этой системе ЭД-20, ДДМ, ТЭА не только образуют эпоксидную матрицу типа I-II, но и восстанавливают $Ag^+ \rightarrow Ag^0$, формируя *in situ* н-Ag. Методом ДСК найдено, что эпоксидная матрица типа I-II образуется при концентрациях ТЭА > 1 масс.%. Стабильность ЭНК оценивали по изменению оптической плотности плёнок ЭНК в области ППР н-Ag при хранении на свету и в темноте в течение 40 суток по формуле $\alpha = (D_0 - D_{lim})/D_0$, где α – конверсия оптической плотности, D_0 и D_{lim} – начальные и предельные значения D. Показано, что стабильность I-II ЭНК и выход н-Ag повышаются с увеличением концентрации ТЭА. Величина $\alpha = 0.1$ и 0.3 для I-II и II ЭНК соответственно. Следовательно, стабильность ЭНК необходимо принимать во внимание при практическом использовании ЭНК на основе наночастиц и других металлов.

Работа выполнена по Госзаданию АААА-А19-119032690060-9.

1. Богданова Л.М., Шершнёв В.А., Спиринов М.Г. и др. // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 7. С. 1043.

НОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТОНИКИ

Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Заборин Е.А., Сурин Н.М.,
Пономаренко С.А.

*ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

E-mail: borshchev@ispm.ru

В настоящее время происходит бурное развитие различных органических материалов для электроники и фотоники. Особое место среди них занимают различные олигомеры. Они представляют собой индивидуальные соединения заданного строения и свойств. Олигомеры, обладающие люминесцентными свойствами, могут быть использованы для изготовления различных устройств: дисплеев, органических светоизлучающих транзисторов, светопреобразующих покрытий для солнечных батарей, спектросмещающих устройств и др. В докладе рассмотрены новые люминофоры на основе 2,1,3-бензотиадиазола [1,2]. Интерес к данному рода олигомерам обусловлен уникальными оптическими и электрическими свойствами этих молекул. Такие олигомеры отличаются высокой термостойкостью, большим коэффициентом поглощения, подходящими для применения в органической фотонике и электронике значениями высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей, а также сильным межмолекулярным π - π взаимодействием. Поэтому выявить важные закономерности взаимосвязи между молекулярной структурой и спектрально-люминесцентными, термическими, кристаллохимическими и кристаллофизическими свойствами новых люминофоров, содержащих 2,1,3-бензотиадиазольные фрагменты, является актуальной задачей для фундаментальной науки и имеет важное значение для прикладных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант №22-13-00255.

1. *Skorotetsky M.S.*, et al. // *Dyes and Pigments* 2018. 155. P. 284.
2. *Ponomarenko S.A.*, et al. // *Scientific Reports* 2014. 4. P. 6549.
3. *Borshchev O.V.*, et al. // *INEOS OPEN*. 2019. 2 (4). P. 112.
4. *Borshchev O.V.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. 848 (1). P. 012012.
5. *Postnikov, V.A.*, et al. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2020. 14 (3). P. 540.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ TiO₂/ЭПОКСИДНЫЙ ПОЛИМЕР

Букичев.Ю.С.^{1,2}, Лесничая В.А.¹, Богданова Л.М.¹, Джардималиева Г.И.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский авиационный институт (НИУ), Москва, Россия

E-mail: uresbuki4eff@yandex.ru

Введение неорганических нанонаполнителей в полимерную матрицу приводит к улучшению физико-механических свойств. В работе исследовано влияние наночастиц диоксида титана (TiO₂), полученных плазмохимическим методом, на физико-механические свойства эпоксидного нанокompозита (TiO₂/ЭП).

Нанокompозиты (НК) на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, 4,4'-диаминодифенилметана (ДДМ) и TiO₂ (0-5.0 масс.%) синтезированы по ранее описанной методике [1]. Проведены испытания их физико-механических свойств - ударной вязкости, прочности при растяжении, определены температуры стеклования и термодеструкции.

Испытания на ударную вязкость (a_n) проводили на ударном копре Zwick по ГОСТ Р 4647-2015. Зависимость от концентрации TiO₂ носит экстремальный характер: при концентрациях TiO₂ до 3 масс.% наблюдается значительный рост от 6.3 до 24.3 кДж/м².

Испытания на растяжение проводили на универсальной машине Zwick/Roel Z010 при скорости нагружения 1 мм/мин по стандарту ASTM D882-10. Показано, что при концентрациях TiO₂ до 3 масс.% происходит увеличение на 25-30% модуля упругости (E) и на 10-15% – предела прочности (R_m). Эти факторы свидетельствуют о повышении жёсткости НК. При концентрациях TiO₂ выше 3 масс.% наблюдается падение R_m, что, видимо, связано со вторичными процессами агрегации наночастиц.

Исследована зависимость температур стеклования и термодеструкции от концентрации TiO₂ с помощью приборов DSC и TGA Mettler Toledo. Показано повышение температуры термодеструкции от 350 до 365°C при концентрации TiO₂ 5 масс.%. Отмечена тенденция к повышению T_g в пределах 170-175°C.

Обсуждаются возможные механизмы улучшения механических свойств и повышения термостабильности исследованных НК (TiO₂/ЭП).

Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН по теме государственного задания № АААА-А19-119032690060-9.

1. Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Спирин М.Г. и др. // Вестник Московского авиационного института. А. 2021. Т. 28. № 2. С. 224.

ОТ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДО СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И., Гришук А.А., Тарасов А.Е., Бадамшина Э.Р.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: gurieva@icp.ac.ru

Синтез стабильных калиброванных наночастиц серебра (НЧС) является актуальной задачей в развитии современного материаловедения, благодаря их значительному влиянию на оптические, электрические и механические свойства полимерных нанокомпозитов (НК). Нами разработан одностадийный метод низкотемпературного восстановления прекурсоров - алкил- и олигостирикарбоксилатов серебра (*OC-COOAg*) - триэтиламино (ТЭА), диаминодифенилметаном, диэпоксидным олигомером (ЭД-20) и полиуретановым преполимером (ПУ). Анионной полимеризацией стирола синтезированы монофункциональные олигостирола (монохелики) с длиной цепи $M \approx 1000$ и концевыми карбоксильными группами и получены соли серебра этих кислот. Закономерности формирования НЧС при восстановлении карбоксилатов исследованы UV-vis спектрокинетическим методом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), СЭМ и ИКС. Установлено, что формирование НЧС осуществляется путем растворения *OC-COOAg* в восстановителе (ТЭА/ЭД-20/ПУ) по механизму образования дифильных комплексов между организованными в мицеллы молекулами *OC-COOAg* и электронодонорными группами восстановителей с последующим восстановлением $Ag^+ \rightarrow Ag^0 \rightarrow (Ag^0)_n$. В результате формируются узкодисперсные малоразмерные ($r \approx 7$ нм в ТЭА, $\sim 2-3$ нм в ЭД-20 и ПУ) НЧС с координационно связанными лигандами *OC-COO*.

Реакционная смесь ЭД-20, *OC-COOAg* и НЧС использована в качестве модифицированного связующего (МС) для формирования полимерных НК при отверждении аминами. Определена предельная концентрация *OC-COOAg* в МС ($\sim 2,5$ мас. %), при которой реализуется равномерное распределение НЧС ($r \approx 8 \div 20$ нм) в объеме НК. Показано, что НЧС незначительно снижают температуру стеклования и не влияют на механические характеристики эпоксидных НК. Теплофизические характеристики НК зависят от топологии эпоксидной матрицы. Работа выполнена в рамках госзаданий № 0089-2019-0012 (номер госрегистрации ААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра КП ИПХФ РАН.

МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ
 α, α -БИС(АРИЛИДЕН)ЦИКЛОПЕНТАНОНЫ В ОДНО- И
ДВУХФОТОННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Жиганшина Э.Р., Арсеньев М.В., Чесноков С.А.
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия*
E-mail: zhiganshinae@mail.ru

Разработка новых композиций для двухфотонной фотополимеризации (2ФП) является одной из актуальных проблем нанолитографии, которая позволяет синтезировать 3D-объекты сложной геометрии со сверхвысоким разрешением. Такие структуры находят применение в микро- и нанопотонике, микроэлектронике, при изготовлении биомедицинских имплантатов и микроустройств. Поэтому поиск эффективных фотоинициаторов является важной задачей. Подходящими фотоинициаторами для 2ФП являются соединения с протяжённой π -системой и возможностью эффективного внутримолекулярного пространственного разделения заряда. Кроме того, такие соединения должны инициировать фотополимеризацию в условиях однофотонной полимеризации и растворяться в среде высоковязких олигомеров. В настоящей работе рассмотрен ряд несимметричных и симметричных метакрилатсодержащих α, α -бис(арилиден)циклопентановых красителей, изучены их фотофизические свойства в сравнении с неметакрилатированным аналогом. Исследованы реакционная способность красителей в одно- и двухфотонной фотополимеризации пентаэритрита триакрилата. На примере композиции с тетраметакрилатом α, α -бис(арилиден)циклопентанона методом DLW-фотолитографии изготовлены структуры сложной архитектуры и проанализирована их морфология. Кроме того, исследована возможность получения предельных для двухфотонной фотополимеризации 3D-объектов и определены минимальные размеры линейных элементов микроструктур.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10173-П).

СИНТЕЗ МОНОМЕРА НА ОСНОВЕ БЕНЗОДИТИОФЕНА С КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ ДЛЯ ФОТОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Калягина Т.С.¹, Лесников И.И.², Терещенко М.Д.², Дианова А.А.³,
Кустова Т.П.¹, Хименко Л.Л.², Фарафонова О.В.³,
Сидельцев М.Е.⁴, Кузнецов И.Е.⁴, Аккуратов А.В.⁴

¹Ивановский государственный университет, Иваново

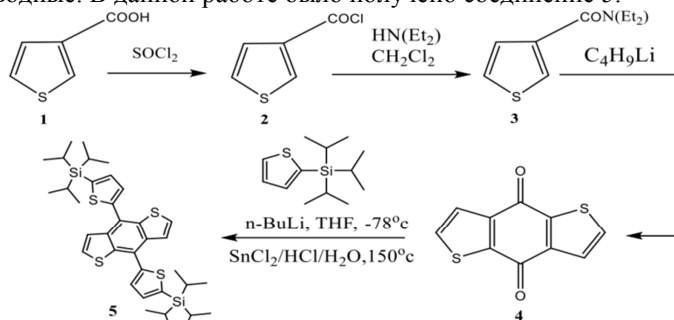
²Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, Пермь

³Липецкий государственный технический университет, Липецк

⁴Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: kalyagina5595@mail.ru

Органические фотовольтаические элементы демонстрируют большие возможности по сравнению с кремниевыми аналогами, такие как: настройка ширины запрещенной зоны, высокий коэффициент поглощения в видимом диапазоне длин волн, полупрозрачность, возможность получения пленок из раствора, и простота их изготовления на гибких подложках с большой площадью.

В полупроводниковых органических соединениях с сопряженной π -электронной системой часто используют чередование донорных и акцепторных блоков, благодаря чему улучшаются оптоэлектронные свойства материалов. Одним из перспективных донорных блоков для получения сопряженных полимеров является бензодитиофен и его производные. В данной работе было получено соединение 5.



К соединению 1 был добавлен тионилхлорид. К полученному соединению 2, добавили диэтиламин и оксалилхлорид. Соединение 3 было обработано бутиллитием. Для получения соединения 5, к 2-

(триизопропилсилил)тиофену, растворенному в ТГФ, добавили бутиллитий в атмосфере аргона и соединение 4. Внесли раствор хлорид олова в соляной кислоте. Полученные в ходе синтеза индивидуальные соединения анализировались методами ВЭЖХ и ЯМР на ядрах ^1H . Полученное соединение позволяет создать активный слой для батареи по типу сопряженного полимера D18 на основе бензодитиофенового донорного блока совместно с нефуллереновым акцептором.

Работа проводилась в рамках госзадания ИПХФ РАН АААА-А19-119101590029-0.

1. *Jahandar M., Kim S., Lim D.C.* Indoor Organic Photovoltaics for Self-Sustaining IoT Devices: Progress, Challenges and Practicalization. *ChemSusChem*. 2021. 14. P. 3449.

ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ НА
ОСНОВЕ ОЛИГООРГАНОСИЛЕСЕСКВИОКСАНОВ С
МЕТАКРИЛОВЫМИ ГРУППАМИ В ОРГАНИЧЕСКОМ РАДИКАЛЕ

Клюкин Б.В.¹, Чуев В.П.¹, Посохова В.Ф.¹, Киреев В.В.²

¹АО «ОЭЗ «ВладМиВа», Белгород, Россия

²РХТУ имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: bourne4432@gmail.com

Полиэдральные и лестничные олиго - и полиорганосилесесквиоксаны общей формулы $[RSiO_{1.5}]_n$ представляют собой перспективные олигомеры в составе связующих используемых при изготовлении композиций различного целевого назначения, в том числе в области медицины и стоматологии. Высокая реакционная способность исходных олигомеров позволяет использовать их для создания композиций фотохимического отверждения с целью дальнейшего получения изделий ортопедического назначения (коронки, мосты, элайнеры, модели и т. д.). Кроме того активно развивающееся направление, связанное с применением подобных составов в области 3D-печати придает актуальность работе, что связано с временным сокращением изготовления конструкций стоматологического назначения любой геометрии на основе цифровой модели, а следовательно исследованием их физико-механических свойств. Олигоорганосилесесквиоксаны с метакриловыми группами в органическом радикале получали гидрополиконденсацией мономеров γ - метакрилоксипропилтриметоксисилана в среде ацетона, 3 - [N,N-бис (2-гидрокси-3-метакрилоксипропил) amino] пропилтриэтоксисилана в среде триэтиленгликольдиметакрилата и этилацетата, при мольном соотношении вода:мономер = 1.5:1, в присутствии катализатора - 3%-ного водного раствора HF. Проведена оценка влияния компонентного состава олигомерных композиций, исследованы физико-механические свойства полученных образцов, их термическая стабильность при автоклавировании и стойкость к биологическим средам. Показано, что разработанные фотоотверждаемые композиции позволяют получать материалы с высокими физико-механическими свойствами и термической стабильностью при печати изделий методом DLP.

1. Киреев В.В., Посохова В.Ф., Сокольская И.Б. и др. // Высокомолекулярные соед. Б. 2008. Т. 50. № 4. С. 718.

2. Посохова В.Ф., Гапочкина Л.Л., Киреев В.В. и др. // Пластические массы - 2006. № 9. С. 9.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНА И НАНОЧАСТИЦ ОЛОВА

Криничная Е.П.¹, Клименко И.В.¹, Румянцев Б.М.¹, Логинов Б.А.²,
Журавлева Т.С.¹, Завьялов С.А.³

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

²*НИУ «МИЭТ», АО Завод ПРОТОН, г. Зеленоград*

³*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

E-mail: elkrina@mail.ru

В настоящей работе проведены исследования влияния концентрации наночастиц олова, вводимых при синтезе, на структуру поверхности, оптические и электрические свойства нанокompозитных пленок поли-*n*-ксилилен – олово (ППК–Sn) с целью определения закономерностей и корреляции в изменениях характеристик. Наноструктурированные пленки ППК–Sn с $C_{Sn} = 4 \div 12$ об. % и 100 об. % получены полимеризацией из газовой фазы в вакууме на поверхности Si-пластин, кварцевого и ситаллового стекла. Анализ полученных данных исследования структуры поверхности (микроскоп СММ–2000) и свойств нанокompозитов ППК–Sn с разным содержанием олова показал, что: (1) выявленные особенности формирования и роста нанокompозитных пленок свидетельствуют о влиянии наночастиц Sn на кинетику полимеризации и кристаллизации поли-*n*-ксилиленовой матрицы; (2) изменения спектров поглощения нанокompозитов при варьировании C_{Sn} от 4 до 12 об. % коррелируют с изменениями электрических свойств, а появление металлоподобной проводимости при $C_{Sn} = 12$ об. % сопровождается качественным изменением морфологии поверхности – уменьшением размеров элементов структурной организации приповерхностного слоя ППК–Sn. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что $C_{Sn} = 9$ об. % является критической для модификации поверхности поли-*n*-ксилиленовых пленок наночастицами олова. Установленные закономерности влияния концентрации олова на топографию поверхности позволят контролировать процесс формирования и роста ППК–Sn пленок, прогнозировать ее морфологию и степень кристалличности структуры полимерной матрицы, и, следовательно, оптические и электрические свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН (№01201253304).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕН – СУЛЬФИД СВИНЦА

Криничная Е.П.¹, Иванова О.П.¹, Морозов П.В.²,
Журавлева Т.С.¹, Завьялов С.А.³

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

²*Московский педагогический государственный университет*

³*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

E-mail: elkrina@mail.ru

Создание и исследование свойств наноконпозиционных полимерных покрытий вызывает все более возрастающий интерес в полимерном материаловедении в аспекте как фундаментальных исследований, так и практического применения. Целью данной работы является изучение влияния концентрации наночастиц PbS на структурные и оптические свойства наноконпозиционных пленок поли-*n*-ксилилен – PbS, полученных соконденсацией паров мономера *n*-ксилилена и PbS на поверхности Si – пластин (77 К) в вакуумном реакторе с последующей полимеризацией соконденсата при нагреве до комнатной температуры [1]. Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии исследованы особенности формирования и наноструктурирования поверхности ППК–PbS пленок. С увеличением $C_{PbS} = 2 \div 90$ об. % в композитных пленках происходят существенные структурно-фазовые превращения из аморфного в более упорядоченное состояние с образованием элементов надмолекулярных структур в виде выступающих полусферолитов, равномерно распределенных по всей исследуемой поверхности пленок. Выявлены изменения в ИК-спектрах наноконпозитивов ППК–PbS по сравнению с пленкой поли-*n*-ксилилена: наблюдается характерный низкочастотный сдвиг полосы внеплоскостных деформационных C–H-колебаний ароматического кольца, а появление дополнительных полос в области $500 \div 4000$ см⁻¹ обусловлено образованием как сульфоксидных фаз с участием наночастиц PbS (PbO × PbSO₄, PbSO₄, PbS₂O₃), так и групп C–O, C=O из-за окисления полимерных цепей поли-*n*-ксилиленовой матрицы [2].

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (№01201253304).

1. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Российские нанотехнологии, 2006. Т. 1. № 1-2. С. 58.

2. Иванова О.П., Криничная Е.П., Морозов П.В., Завьялов С.А., Журавлева Т.С. // Российские нанотехнологии, 2019. Т.14. №1-2. С. 5.

ИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФОТОИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 1-ГЕКСАДЕЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗАТИНА

Леньшина Н.А.¹, Арсеньев М.В.¹, Богданов А.В.², Чесноков С.А.¹

¹*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия*

²*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
г. Казань, Россия*

E-mail: lennin@iomc.ras.ru

Изатин – хорошо известное природное карбонилсодержащее соединений, поглощающее излучение в видимом диапазоне. 1-Гексадецильные производные изатина поглощают излучение в диапазоне 400-500 нм и, в сравнении с изатином, лучше растворяются в органических растворителях и мономерах. Получены новые 1-гексадецильные производные изатина, содержащие в положении 5 заместители различной природы. Исследована кинетика их фотовосстановления под действием видимого излучения в присутствии 4-метил-N,N-диметиланилина и триэтиламина. Все синтезированные изатины способны к фотовосстановлению в присутствии третичных аминов при облучении видимым светом, при этом наличие атомов хлора и брома в 5 положении увеличивает скорость реакции. Установлено, что константа скорости фотовосстановления увеличивается в ряду замещенных изатинов $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl} < \text{Br}$. Показано, что система «изатин - амин» способна инициировать фотополимеризацию ОКМ-2 под действием видимого излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00283). Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670). Авторы выражают искреннюю благодарность научному сотруднику лаборатории ХРЭ ИМХ РАН Фагину Анатолию Александровичу.

РАЗРАБОТКА ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Мкртчян Ю.М., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А.

*ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*

E-mail: Mrcrtchyan12345@gmail.com

3D-печать с использованием фотополимеризации является одним из видов аддитивных технологий. В настоящее время распространены фотополимеризующиеся композиции (ФПК) для 3D-печати, в которых прецизионность (разрешение по XY и Z) достигается использованием пигментов, красителей и УФ-абсорберов. При применении пигментов происходит их осаждение в процессе печати, из-за чего получение больших деталей затруднено. Красители и УФ-абсорберы со временем мигрируют в оптически прозрачный полимерный слой контейнера, что приводит к искажениям геометрических форм получаемых образцов.

С учетом вышеизложенного, целесообразной представлялась разработка ФПК с использованием обоснованно подобранного растворенного высокомолекулярного соединения, одновременно выполняющего роль УФ-абсорбера и модификатора свойств.

Вязкость разработанных композиций определяли на реометре Нааке Mars IQ Air с геометрией измерительной системы плоскость-плоскость; выявлено, что вязкость возрастает при увеличении концентрации полимера и находится в интервале от 250 до 700 мПа·с при температуре 20°C.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные на приборе Netzsch DSC 204 F1 с приставкой УФ-облучения OmniCure S2000, свидетельствуют о высокой реакционной способности разработанных ФПК, поскольку они обладают малым временем достижения максимального тепловыделения (10-10,2 с). Тепловой эффект фотополимеризации уменьшается со 187.9 до 152.7 Дж/г при увеличении концентрации полимера.

Деформационная теплостойкость (HDT) образцов при введении полимера увеличилась с 55 до 80°C.

Прочность при растяжении и прочность при изгибе, определенные с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell (5 кН), составили 47,1 и 65,2 МПа, соответственно.

Результаты гель-золь анализа свидетельствуют о получении густосшитых материалов с содержанием гель-фракции 93-98%.

ОЛИГОМЕРНЫЕ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D-DLP ПЕЧАТИ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Осыковая Т.В., Сидоренко Н.В.

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*

E-mail: tatyana.osykovaya@bk.ru

С учетом ухода с рынка РФ западных производителей фотополимеризующихся композиций (ФПК) для 3D-печати, отечественные разработки в этой области представляются актуальными.

Представлены результаты исследования разработанных композиций на основе олигоуретанметакрилата (ОУМА) и олигоэфирметакрилатов (ОЭМА). 3D-печатью в условиях фотоинициированной радикальной полимеризации получены материалы из композиций, содержащих 10, 25 и 50 масс. % ОУМА в бифункциональном и монофункциональном ОЭМА.

С использованием реометра Нааке Mars IQ Air получены данные о динамической вязкости при 20 и 50°C. Увеличение температуры приводит к снижению вязкости. При увеличении скорости сдвига вязкость практически не изменяется. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что все разработанные ФПК характеризуются малым временем достижения максимального тепловыделения (4.6-22.0 с), что свидетельствует о высокой реакционной способности. Тепловой эффект фотополимеризации композиций составил 214.8-350.6 Дж/г.

Показано, что методом 3D-печати из разработанных ФПК реализуемо получение материалов с прочностью при растяжении 26.6-82.0 МПа, прочностью при изгибе 82.0-122.6 МПа, относительным удлинением при разрыве 1.2-4.0%, твердостью по шкале Шор Д 81-89 усл. ед., ударной вязкостью 29-203 кДж/м² и деформационной теплостойкостью 71-119°C.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ С
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ЗАТВОРОМ НА ОСНОВЕ
[1]БЕНЗОТИЕНО[3,2-b][1]БЕНЗОТИОФЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОСЕНСОРОВ

Пойманова Е.Ю.¹, Шапошник П.А.^{1,2}, Анисимов Д.С.¹, Завьялова Е.Г.²,
Труль А.А.¹, Скоротецкий М.С.¹, Крылов В.В.³,
Агина Е.В.¹, Пономаренко С.А.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов РАН,*

²*Московский государственный университет, Химический факультет,*

³*Институт органической химии РАН,*

Москва, Россия

E-mail: poumanova@ispm.ru

Благодаря высокой чувствительности, быстрому отклику и возможности обнаружения биомолекул без маркирования органические полевые транзисторы с электролитическим затвором (ОПТЭЗ) являются многообещающей платформой для создания биосенсоров. Для хорошей работы транзистора важна как стабильная работа активного полупроводникового слоя, так и биорецепторный слой, способный улавливать биомолекулы для детектирования их в жидкости, но вместе с тем не влияющий на электрические характеристики устройства.

При изготовлении устройств для биосенсоров использован [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (ВТВТ) в качестве активного слоя. Биорецепторный слой изготовлен на основе силоксанового димера ВТВТ (D2-Нерт-ВТВТ-Нех), который отвечает за создание каркаса для распределения биотинсодержащих компонентов специально разработанного биотинового производного ВТВТ – C₁₁-ВТВТ-C₆-biotin (ВТВТ-biotin) (рис.1). Обсуждаются состав и бираспознающие свойства слоев полученного биосенсора.

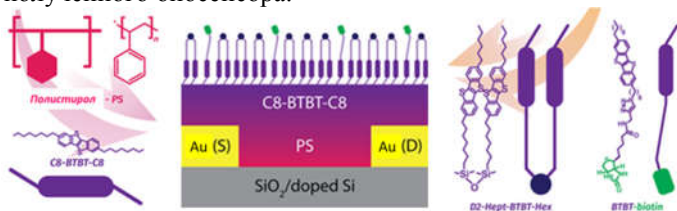


Рис. 1. Изготовление ОПТЭЗ на основе [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена и его производных для создания биосенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-30028).

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ПРИ 3D-DLP ПЕЧАТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

Попов Н.И., Будаева А.С., Мкртчян Ю.М., Сидоренко Н.В.
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: i@vstu-popov.ru

Послойное формирование моделей методом 3D-печати позволяет получать изделия с высокой детализацией, однако, в ряде случаев, целесообразно ускорение печати за счет увеличения толщины однократно полимеризуемого слоя. Принимая во внимание возможное возникновение градиента степени отверждения, представлялось целесообразным исследовать свойства полученных изделий в зависимости от заданной толщины слоя при печати.

Использовали DLP-принтер модели MiniCube 2HD. После печати образцы отмывали изопропанолом, сушили при температуре 40°C в течение 2 часов, а затем досвечивали с использованием установки SpeedUV TotalCure по одному часу с каждой стороны.

Представлены результаты определения физико-механических свойств материалов, полученных из разработанных композиций на основе олигоэфирметакрилата и олигоуретанметакрилата. 3D-печать проводилась в условиях фотоинициированной радикальной полимеризации с использованием следующих толщин слоя: 0.03, 0.0375, 0.045, 0.0525 и 0.06 мм.

Для определения прочности при изгибе и растяжении использовали универсальную испытательную машину Zwick/Roell Zwicki 5.0. Обнаружено, что при переходе от толщины слоя с 0.03 на 0.06 мм, модуль упругости возрастает на 25%, прочность на 35.5%. Испытания при растяжении показали увеличение прочности на 33%. Вероятно, такое изменение свойств связано со спецификой протекания релаксационных процессов.

Определение температуры деформации (прогиба) под нагрузкой происходило на оборудовании Gotech HDT-HV-2000-3. Полученные данные свидетельствуют о возрастании температурных показателей, что, однако, требует дополнительной верификации.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ TiO₂/ЭПОКСИДНЫЙ ПОЛИМЕР

Рабенюк Е.В.¹, Богданова Л.М.¹, Букичев Ю.С.^{1,2}, Джардималиева Г.И.^{1,2},

Новиков Г.Ф.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Московский авиационный институт (Национальный
исследовательский университет)*

E-mail: evgenia-r@mail.ru

В последние годы значительное внимание уделяется созданию новых функциональных материалов за счет включения наночастиц (НЧ) в полимерные матрицы для улучшения их диэлектрических свойств, что имеет важное значение для использования таких материалов в электротехнике и электронике [1]. В данной работе представлены результаты исследования влияния НЧ TiO₂ на сквозную проводимость, σ_{dc} , и электрическую дипольную релаксацию пленок эпоксидных нанокмпозитов (ЭНК).

Плѐнки TiO₂/ЭНК толщиной 80-100 мкм получали на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и 4,4'-диаминодифенилметана как описано в работе [2]. Фазовый состав и микроструктуру полученных TiO₂/ЭНК изучали методами РФА с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра «ДРОН-УМ-2» и сканирующего электронного микроскопа Zeiss SUPRA 25 с напылением плѐнок углеродом. Обнаружено, что НЧ TiO₂ распределены в объеме эпоксидной матрицы как в виде отдельных частиц, так и в форме агрегатов. В процессе формирования TiO₂/ЭНК происходит увеличение среднего диаметра частиц от 46 нм в исходном порошке НЧ TiO₂ до 140 нм в ЭНК с 4.2 масс.%. НЧ TiO₂. Температуру стеклования, T_g, определяли методом ДСК на приборе Mettler Toledo Star System. T_g изменялась в области 167-173°C.

Измерения диэлектрических характеристик проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (T=-140–250°C и $f=10^{-2}$ – 10^5 Гц) [3]. Для разделения вкладов σ_{dc} и дипольной релаксации использовали математический фиттинг суммой двух или трех функций Гаврильяка – Негами [4]. Исследования показали, что наблюдается сложная релаксационная картина, состоящая как из дипольной релаксации, так и из σ_{dc} . Обнаружено, что в области температур < 20°C имеется широкий релаксационный максимум, состоящий из двух пиков. Природа этих пиков связана с фундаментальными особенностями релаксационных процессов в полимерах и по положению на

температурной оси их следует отнести к β -релаксации, для которой характерна аррениусовская температурная зависимость. Рассчитанные энергии активации процессов β -релаксации были равны 0.56 и 0.7 эВ для ЭНК с 0.2 масс.%. НЧ TiO_2 . С ростом концентрации вводимых НЧ TiO_2 энергия активации процессов незначительно увеличивалась.

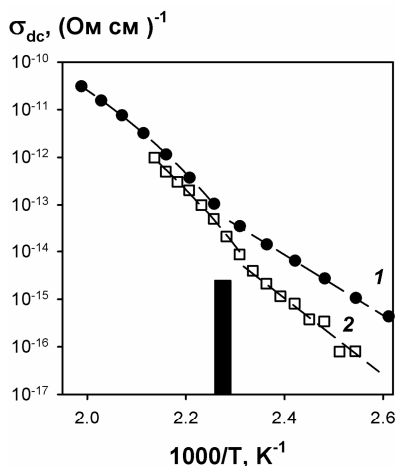


Рис. 1. Температурные зависимости σ_{dc} в $\text{TiO}_2/\text{ЭНК}$: 1 – 0; 2 – 1 масс. %. Черным прямоугольником показаны температуры стеклования, полученные методом ДСК.

На рис. 1 приведена зависимость σ_{dc} от температуры в аррениусовских координатах. Из рисунка видно, что на графике имеется две характерные области. Выше температуры стеклования, T_g , наблюдается эмпирическая зависимость Фогеля-Фулчера-Таммана, а ниже T_g – аррениусовская. Рассчитанная энергия активации аррениусовского процесса изменяется с ростом концентрации НЧ TiO_2 . Наблюдаемые температурные зависимости скорее всего обусловлены изменением механизма проводимости после "замораживания" ионной подвижности при температурах $< T_g$. Аналогичные «ломанные» зависимости наблюдались для ЭНК на основе НЧ Ag, включённых в эпоксидную матрицу полимеризационного типа [3].

Работа выполнена в рамках государственных заданий №АААА-А19-119070790003-7 и АААА-А19-119032690060-9 и с использованием УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света».

1. Basu R., Iannacchione G.S. // Journal of Applied Physics. 2008. V. 104. № 11. P. 114107.
2. Bogdanova L.M., Lesnichaya V.A., Volkova N.N et.al. // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2020. V. 3. P. 80.
3. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И. // Высокомолекулярные соединения. А. 2017. V. 5. P. 447.
4. Novocontrol GmbH, WinFit 2.9, Owner's Manual, Germany, 2000, № 12, P. 137.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СКВОЗНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Рабенюк Е.В., Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: evgenia-r@mail.ru

В работе проведено исследования влияния наночастиц (НЧ) Ag с олигостирилкарбоксилатными лигандами на сквозную проводимость, σ_{dc} , эпоксидных наноконпозитов (НК).

Пленки эпоксидных НК толщиной 100 мкм, полученные методом, описанным в [1]. Измерения сквозной проводимости проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в диапазонах частот $f = 10^{-2}$ – 10^5 Гц и температур от -140 до 170°C [2]. Разделение сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации осуществлялось с учетом члена σ_{dc} и суммой одного или двух членов Гаврилыака-Негами [3].

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что на зависимостях наблюдается сложная релаксационная картина, состоящая как из дипольной релаксации, так и из σ_{dc} . На основании проведенного разложения была изучена температурная зависимость $\sigma_{dc}(f)$ для эпоксидных НК. Обнаружено, что в области температур $> 150^\circ\text{C}$ наблюдается зависимость Фогеля-Фулчера-Таммана, характерная для стеклюющиеся сред. В области температур $< 150^\circ\text{C}$ кривые хорошо аппроксимировались аррениусовской. Полученные данные могут говорить о смене механизма сквозной проводимости при этой температуре. Аналогичные зависимости наблюдались в работе [2]. Рассчитанные величины энергии активации аррениусовских процессов составляют 0.96 эВ (для эпоксидного полимера, немодифицированного наночастицами) и 0.025 эВ (для НК, содержащего 1,12 % мас. НЧ Ag).

Работа выполнена в рамках государственного задания №АААА-А19-119070790003-7 и ААА-А19-119032690060-9 с использованием УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света».

1. Gur'eva L.L., Kuzub L.I., et al. // Polymer Sci. Ser. B. 2022. V. 64. N. 2. P. 209.

2. Новиков Г.Ф., Рабенюк Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И. // Высокомолекулярные соединения. А. 2017. Т. 59. № 5. С. 447.

3. Novocontrol GmbH, WinFit 2.9, Owner's Manual, Germany, 2000, № 12, P. 137.

ОСОБЕННОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ АМФИФИЛЬНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ И
N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ИХ
Au-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Саломатина Е.В.^{1,2}, Гришин И.Д.¹, Пикулин А.В.², Смирнова Л.А.¹
¹ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
² Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: smirnova_la@mail.ru

Контролируемое создание структур с размером ~ 10 нм и плазмонных наночастиц (НЧ) металлов за счет эффектов управляемой самоорганизации в (со)полимерах открывает новые возможности разработки материалов для индустрии вычислительных систем, фотонных устройств, трехмерной оптической записи информации. Перспективными для создания полимерных нанокompозитов являются амфифильные блок-сополимеры (АБС), которые можно получить с использованием полимерных алкоксаминнов. В настоящей работе синтезированы АБС стирола (Ст) с 4-винилпиридином (4ВП) и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА) методом ингибирования с использованием 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Среднечисловая молекулярная масса (ММ) АБС варьировалась в пределах от 2×10^4 до 3.5×10^4 в зависимости от полимерного алкоксаминна – поли(Ст), поли(4ВП) или поли(ДМАЭМ), получаемого на первой стадии синтеза. ММ гидрофобного блока поли(Ст) выше, чем у гидрофильного. Атомно-силовой микроскопией (АСМ) выявлено образование мицеллярных структур в пленках АБС стирола с 4ВП. Замена гидрофильного блока на ДМАЭМА приводит к формированию вертикально-ориентированных ламелей на поверхности пленок блок-сополимеров. АБС можно использовать как нанорезервуары для формирования НЧ золота при УФ-индуцированном восстановлении HAuCl_4 в растворах и пленках полимеров. Методами АСМ и сканирующей электронной микроскопии установлено, что самоорганизацией как АБС, так и НЧ золота можно управлять, изменяя природу растворителя полимеров, когда происходит обращение фаз мицелл, рН-среды и температуры сушки пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10262) и частично Программой стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ PEDOT:PSS, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

Титова Я.О., Труль А.А., Пойманова Е.Ю., Агина Е.В.,
Пономаренко С.А.

*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
E-mail: yaroslava.titova@ispm.ru*

Один из перспективных органических проводников – PEDOT:PSS, представляющий собой водную суспензию комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой, широко используется в органической биоэлектронике благодаря сочетанию хорошей электропроводности и биосовместимости [1]. На его основе можно создавать элементарные устройства для био- и хемосенсорики – органические электрохимические транзисторы (ОЭХТ) [2], в том числе с использованием различных печатных методов.

В данной работе на основе коммерчески доступного PEDOT:PSS PH 1000 были разработаны чернила для струйной печати, из которых напечатаны ОЭХТ на структурированных кремниевых подложках (рис. 1а). Исследование их вольтамперных характеристик (рис. 1б) проводили в воде и физиологических растворах со сложным ионным составом – растворах Рингера и Рингера-Локка, отличающиеся тем, что последний содержит глюкозу. В результате были найдены условия получения стабильно работающих в таких растворах устройств, что позволяет использовать их как универсальную платформу для изготовления ОЭХТ с сенсорными свойствами.

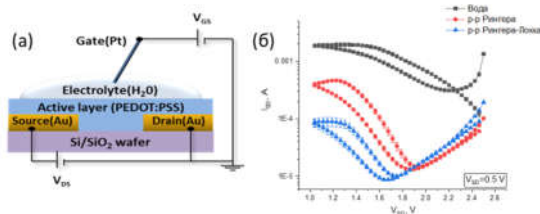


Рис 1. Архитектура устройства (а), типичные передаточные характеристики устройств в различных условиях при $V_{SD} = -0,5$ В (б).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-73-30028.

1. *Liao Jianjun*, et al. // *Sensors*. 2019. V. 19. No. 2. P. 218.

2. *Шапошник П.А.* и др. // *Успехи химии*. 2020. Т. 89. № 12. С. 1483.

ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ о-БЕНЗОХИНОНОВ В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Шушунова Н.Ю., Храмова Д.В., Ковылина Т.А., Чесноков С.А.
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия*
E-mail: Shushunova@iomc.ras.ru

о-Бензохиноны в сочетании с донорами водорода способны инициировать фотополимеризацию олигоэфиракрилатов под действием видимого света. В то же время влияние бензохинонов как ингибиторов снижает эффективность инициирования и поэтому требует изучения. Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата и молекулярно-массовые характеристики полимера, образующегося в присутствии 3,5 - алкилзамещенных о-бензохинонов. Установлено, что процесс протекает со вторичным ингибированием: по окончании торможения наблюдается замедление скорости полимеризации. Полученные полимеры имеют бимодальное молекулярно-массовое распределение, низкомолекулярная мода которого соответствует полимеру, образованному в периоде индукции, а высокомолекулярная – в постиндукционном периоде. Наблюдается прямая связь между ингибирующим действием о-бензохинонов и стерическим параметром заместителей в 3 положении хинонового кольца. Предполагается, что влияние стерического фактора проявляется во время торможения в реакции макрорадикала с молекулой бензохинона по кислороду карбонильной группы, находящейся во 2 положении хинонового кольца. Установлено, что замедление скорости полимеризации, так же, как и торможение, происходит с участием бензохинона, присутствие которого в постиндукционном периоде подтверждено методом УФ-спектроскопии. Обнаружено, что с увеличением концентрации бензохинона исчезает высокомолекулярная мода, молекулярно-массовое распределение приобретает унимодальный характер, что сопровождается уменьшением степени замедления скорости полимеризации ниже значения 0.3, при котором бимолекулярный обрыв подавляется. Замедление становится полноценным ингибированием, которое можно объяснить только регенерацией бензохинона.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10173).

*Материалы на основе
олигомеров. Структура и
свойства полимеров и
полимерных материалов*

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФЕНОЛАЛЬДЕГИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ГИДРИДОРГАНОСИЛОКСАНАМИ

Агеенков А.Д., Консурова С.В., Солдатов М.А.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: ageenkov.a.d@muctr.ru

Одним из способов химического модифицирования олигомеров является поверхностная модификация. Такой способ модификации имеет значительный практический интерес с точки зрения регулирования физико-химических и физико-механических свойств органических покрытий, в частности фенолальдегидных покрытий.

Нами была осуществлена поверхностная модификация модельных систем спирторастворимых новолачных и отвержденных кислотным катализатором резольных бутоксилированных покрытий олигодиметилсилоксанами с различной длиной цепи с концевыми гидридсилольными группами (рис.1). В основе модифицирования лежит реакция Пирса-Рубинштейна, катализируемая трис-(пентафторфенил)-бораном. Для модифицирования использовали толуольные растворы силоксанов с длиной цепи $n = 6, 20, 50$, а также полидиметилгидридсилоксаном. Реакцию проводили в течении 24 часов. Индикатором успешного протекания процесса служил выделяющийся в ходе реакции водород.

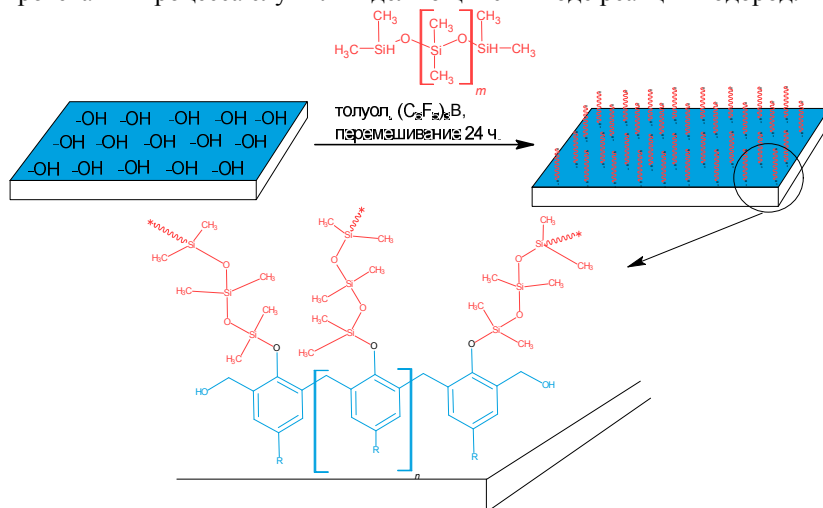


Рис. 1. Схема модифицирования поверхности.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПОИАНИЛИНА

Андриянова А.Н., Латыпова Л.Р., Мустафин А.Г.
Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: anastasia.shishkina1993@mail.ru

Функционализация полианилина (ПАНИ) путем введения заместителя в ароматическое кольцо является эффективным способом модификации. Данное исследование направлено на изучение термической стабильности производного ПАНИ - поли[2-(циклогекс-1-ен-1-ил)анилин] (рис. 1). С помощью интегрального метода Коутса-Редферна была выполнена математическая обработка для поиска наиболее подходящие модели для описания многостадийного процесса термодеструкции образца. Согласно результатам, модель реакции второго порядка (F2) наилучшим образом описывала первый этап разложения ($R^2=0.999$), 2 и 3 этапы лучше описывались диффузионными (D1, D2, D3) и межфазными (S1, S2) моделями ($R^2=0.999$). Вычисленные значения $\Delta H > 0$ для всех моделей.

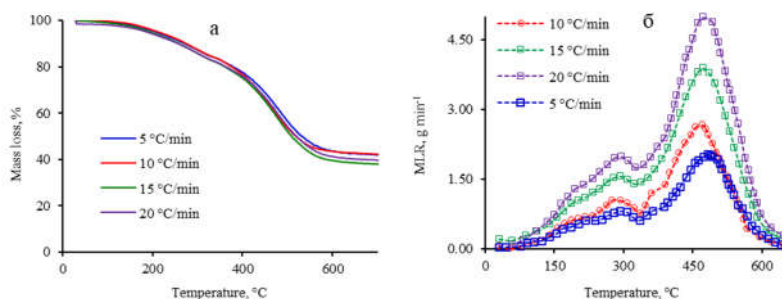


Рис. 1. ТГА (а) и ДТГ (б) кривые термической деструкции полимера при скорости нагрева 5, 10, 15 и 20 °C/мин в атмосфере азота.

Применение и анализ различных механизмов термической деструкции для данных ТГА анализа полимеров позволит в дальнейшем использовать наиболее подходящие модели.

Работа выполнена по теме госзадания 122031400278-2.

ГИБРИДНЫЕ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ АЛЮМОХРОМФОСФАТНЫХ И ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Алексимов Н.В.

*ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет",
Москва, Россия*

E-mail: apeksimov@mirea.ru

Формулирование современных требований к эксплуатационным свойствам новейших композиционных материалов приводит к появлению комплекса материаловедческих задач по созданию модифицированных связующих с улучшенным комплексом характеристик.

Одними из подобных материалов являются модифицированные гибридные микро и наноструктурированные связующие на основе химически сшитых органических и неорганических олигомеров. Примером таких материалов являются микросуспензии алюмохромфосфатных связующих (АХФС) в эпоксидиановых олигомерах.

Одной из основных проблем при введении АХФС в связующее является его повышенная реакционная способность к компонентам смеси, что приводит к появлению большого количества побочных реакций, влияющих как на гранулометрический состав и технологические получаемого связующего, так и на степень конверсии и эксплуатационные свойства матрицы на его основе.

Большую часть задач по оптимизации процесса создания подобных гибридных связующих можно решить путем ведения предварительного стереоселективного синтеза аддуктов АХФС с компонентами связующего и проведения его дальнейшей сонохимической обработки. Полученные таким методом материалы можно успешно применять в качестве связующих с повышенной термостойкостью для полимерных композиционных материалов.

В результате исследований было установлено, что введение неорганических фосфорсодержащих добавок к эпоксидиановым олигомерам повышает их вязкость и снижает время гелеобразования, а так же увеличивает прочность на изгиб, температуры стеклования и эксплуатации и уменьшает степень конверсии матриц на их основе при низких температурах отверждения.

ОТВЕРЖДАЕМЫЕ ГЕРМЕТИКИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Ахмедгораева А.Р., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: a_akhmedgoraeva@mail.ru

Одним из способов повышения прочностных, адгезионных свойств термоплавких герметиков, а так же улучшения их технологичности является введение в состав композиции реакционноспособных олигомеров (PCO). Известны термоплавкие реактивные (отверждаемые), так называемые «reactive hot melt» герметики на основе бутилкаучука. Ранее была установлена эффективность отверждения уретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами, а также силантерминированных форполимеров в среде бутилового и этиленпропилендиенового каучуков. Такие герметики обладают как правило более низкой температурой переработки, хорошей технологичностью, повышенными прочностью и адгезией, сопротивлением хладотекучести, стойкостью к высоким температурам по сравнению с неотверждаемыми термоплавкими герметиками.

Изучалось влияние форполимеров (ФП) на основе олигооксипропиленгликоля (лапрола 3003) с ММ 3000 г/моль и содержанием изоцианатных групп NCO 3.5 мас.% и олиготетраоксиметиленгликоля (СКУ-ПФЛ100) с молекулярной массой 1000 г/ моль и содержанием изоцианатных групп NCO 5.97 мас.%, а также силантерминированного уретанового форполимера (СФП) на основе СКУ-ПФЛ100 на прочностные и адгезионные свойства неотверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК).

Было установлено, что герметики, модифицированные ФП, обладают повышенными прочностными и адгезионными свойствами. Максимальный уровень повышения как прочностных, так и адгезионных свойств (в 2-4 раза) наблюдается при содержании форполимеров равном 60 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Это можно объяснить образованием в среде каучука непрерывной трехмерной сетки в результате взаимодействия форполимеров по концевым функциональным (изоцианатным или алкоксисилановым) группам с молекулами воды.

ECO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF PYROLYSIS' C₄-FRACTION HYDROCARBONS INTO OLIGOMERIC AND POLYMERIC PRODUCTS

Akhundov I.A., Nasirov F.A., Hasanov E.K., Aliyeva A.A.
*Institute of Petrochemical Processes named acad. Y.H. Mamedaliyev
of the NASA, Baku, Azerbaijan.*
E-mail: ilkin.akhundov@gmail.com

It is widely known that one of the main directions in development of the world oil refining industry, is to increase the depths of oil refining. Pyrolysis gases are of special significance in the development of each of these areas. Exacerbation of environmental problems imposes strict requirements on the final transformation of each petrochemical process. Under these conditions, efficient processing of pyrolysis C₄ gases is of special significance. It is widely known that pyrolysis is a large-scale industrial process. Depending on the raw material provided, and the conditions of the pyrolysis process itself, the C₄-fraction consists mainly of butens, isobutylene and butadiene.

Results on prospective applications for C₄ fraction's hydrocarbons, specifically butadiene-1,3 (BD) and isobutylene (IB) are presented in the work. The study used the C₄ pyrolysis fraction obtained at SOCAR's «Azerkimya» Production Association (Azerikimya Production Association of the State Oil Company of the Republic of Azerbaijan, Sumgayit city).

Sulfokationites (new polymer-type catalysts) were used to obtain alkyl-tertiary-alkyl esters and oligomers by the interaction of IB with methanol, ethanol or isopropanol in mild conditions. New metal-organic catalytic systems (Ni-, Co-dithiophosphate or dithiocarbamate as well as organic compounds of aluminum) with various modifiers were used for the oligomerization of BD. Solutions of metal complexes in aromatic solvents were analyzed. Solutions of metal complexes of different concentrations were prepared and analyzed on a «Nanosizer» spectrometer using the method of dynamic light scattering.

Results of the research provide a substantial basis for the creation of environmentally and cost-effective processing of pyrolysis' C₄-fraction. Effective catalytic systems have been developed for the eco-chemical conversion of hydrocarbons in this fraction into prominent petrochemical products (oligomers, polymers, ethers, and etc.).

ВРЕМЕННАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ В МОДИФИКАЦИИ БИТУМОВ

Аюпов Д.А.¹, Хакимуллин Ю.Н.²

¹*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия*

²*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru

Одним из самых существенных и общим для всех битумополимерных вяжущих недостатком является их склонность к расслоению, что осложняет их хранение и транспортировку. Поэтому серьезного внимания заслуживает применение модификаторов, способных к химическому взаимодействию с битумами. Перспективным способом модификации в этом направлении является отверждение олигомеров в среде битума – так называемая «временная пластификация». При этом битум также может участвовать в химической реакции.

Проведены исследования в двух направлениях: применение в качестве временного пластификатора эпоксидного олигомера, а также синтез в среде битума уретанового модификатора. В первом случае эпоксидный олигомер является не только пластификатором, но и химическим модификатором битума. В случае с уретановым модификатором временным пластификатором выступают полиэфирные компоненты: лапрол либо продукт алкоголизной деструкции эластичного полиуретана – отхода мебельной промышленности. В качестве отвердителя использовались полиизоцианат МДИ с 31%-ным содержанием изоцианатных групп и изоцианатный форполимер – с 3%.

Методом ИК-спектроскопии доказано протекание модифицирующих химических реакций. Реализован ротатабельный двухфакторный план, что позволило оптимизировать составы и технологию приготовления вяжущих.

Выявлено, что химическая реакция уретанообразования продолжает протекать в течение двух суток после завершения технологического процесса модификации. Определены температуры деструкции вяжущих. Показано, что функциональность отвердителя положительно влияет на свойства получающихся композиций. Также положительно на свойства композиции влияет наличие в полиэфирном компоненте аминных групп, так как образующиеся мочевиновые связи прочнее уретановых.

ВОДОДИСПЕРСИОННЫЕ ОЛИГО- И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Бадамшина Э.Р., Курочкин С.А., Карпов С.В., Тарасов А.Е.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: badamsh@icp.ac.ru

Загрязнение воды и почвы в силу их конденсированного состояния имеет наиболее выраженный локальный характер и, как следствие, негативное воздействие на окружающую среду. Традиционные методы очистки воды, такие как осаждение, флокуляция, коагуляция, обработка воды активированным углем, не позволяют эффективно очищать воду от органических загрязнителей. В настоящее время основные усилия по разработке методов очистки воды направлены на применение мембранных технологий. В качестве перспективных материалов для очистки воды рассматриваются дендримеры и высокоразветвленные полимеры, молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) и другие.

В докладе будут рассмотрены молекулярно-импринтированные полимеры и вододисперсионные полиуретаны (ВДПУ), в том числе химически модифицированные, с повышенной способностью к образованию супрамолекулярных соединений типа «гость-хозяин», поскольку такие материалы позволяют как предотвращать загрязнения воды, так и селективно и высокоэффективно удалять органические загрязнители, содержащиеся в воде даже в малых количествах.

Концепция молекулярного импринтинга при создании материалов для очистки воды от органических загрязнителей построена на формировании в таких материалах, так называемых, отпечатков молекул-шаблонов загрязнителей. За счет этого МИП обладают способностью специфично, селективно и эффективно распознавать и связывать за счет ковалентного или нековалентного взаимодействия молекулы органических загрязнителей, на которые настроены МИП.

ВДПУ представляют собой амфифильные полимеры, что обеспечивает их склонность к самоорганизации, способность образовывать мицеллы или везикулы и, как следствие, возможность инкапсулирования малополярных молекул биологически активных веществ и создание на основе ВДПУ систем очистки воды, а также предотвращения ее загрязнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2020-794).

КВАДРАТИЧНАЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАКРИЛОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ХИНОКСАЛИНОВЫМИ ХРОМОФОРАМИ

Балакина М.Ю.¹, Вахонина Т.А.¹, Фоминых О.Д.¹, Шмелев А.Г.^{1,2},
Калинин А.А.¹

¹*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

²*КФТИ им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

E-mail: mbalakina@yandex.ru

Интерес исследователей к полимерным материалам с квадратичной нелинейно-оптической (НЛО) активностью обусловлен возможностью их использования при создании электрооптических устройств, предназначенных для хранения и передачи больших объемов информации. В настоящей работе рассмотрены результаты исследования полимерных материалов на основе метакрилатов, содержащих органические D-π-A хромофоры с диалкиланилиновым донорным, трицианофуранильным акцепторным фрагментами и дивинилхиноксалиновым π-электронным мостиком. НЛО коэффициенты, d_{33} , полимерных пленок, созданных на основе названных материалов, определены методом генерации второй гармоники (параметры лазерной системы: длина волны 1028 нм, длительность импульса 200 фс, частота импульсов 3 кГц, энергия импульса 164 мкДж, средняя мощность 492 мВт). Для композиционных материалов на основе ПММА установлено оптимальное содержание хромофоров-гостей в матрице, проанализировано влияние заместителей в донорном и акцепторном фрагментах хромофора на величину d_{33} материала, а также на релаксационную стабильность НЛО отклика [1]. Специальное внимание уделено установлению влияния температурно-временного протокола полинга, в ходе которого устанавливается нецентросимметричная организация хромофоров в матрице, необходимая для проявления квадратичных НЛО свойств, на d_{33} материала. Проведено сопоставление НЛО характеристик материалов «гость-хозяин» и материалов на основе метакриловых сополимеров с хиноксалиновыми хромофорами в боковой цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-13-00206).

1. *Kalinin, A.A. et.al. // Dyes Pigm. 2021. 184. P. 108801.*

О РОЛИ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТЕРМОВСПЕНИВАЕМЫХ СТРУКТУР

Богданова В.В.¹, Кобец О.И.¹, Бурая О.Н.¹, Перевозникова А.Б.²

¹ Учреждение Белорусского государственного университета

"Научно-исследовательский институт физико-химических проблем"

² Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,

Минск, Беларусь

E-mail: bogdanova@bsu.by, kobetsoi@mail.ru

Для изучения причин различной огне-термоизолирующей эффективности двух термовспениваемых композиций (ТВК1 и ТВК2), содержащих одну и ту же газо-коксообразующую систему (ГКС) – полифосфат аммония : пентаэритрит : доломит : терморасширяющийся графит, и отличающихся химической природой пленкообразующих агентов (стирол-акриловая и винил-ацетатная эмульсии, соответственно), проведены сопоставительные исследования процессов термодеструкции обоих ТВК и составляющих их компонентов. Одновременно получены экспериментальные данные о физико-механических свойствах (вспенивание, механическая прочность, плотность, морфология) продуктов прогрева этих же ТВК, определен рентгенофазовый состав ГКС в широком температурном интервале (200–800°C). При сопоставлении результатов огневых испытаний ТВК1 и ТВК2 по ГОСТ Р 53306 и комплексного термического анализа (ДСК, ТГ, ДТГ) связующих, ТВК и ГКС установлено, что огне-термозащитная эффективность определяется температурными интервалами термодеструкции и взаимодействия компонентов ТВК. Выявлено, что лучшие термоизолирующие свойства продуктов термоокисления более эффективной термовспениваемой композиции ТВК1 на основе стирол-акриловой эмульсии обусловлены близкими температурными интервалами формирования органо-минеральных структур и образования летучих продуктов термодеструкции ГКС (240–375°C). Кроме того, продукты прогрева ТВК1 по сравнению с ТВК2 в широком интервале температур характеризовались более высоким коэффициентом вспенивания, механической прочностью, а также более равномерной мелкопористой структурой кокса, что способствует увеличению ее термоогнезащитной эффективности. Полученные результаты позволяют наметить пути увеличения эффективности известных и разработки новых термо-огнезащитных материалов с улучшенными свойствами на основе олигомерных пленкообразователей.

МОДИФИЦИЯ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ ЭД-20
КОМБИНАЦИЕЙ ФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ И
ГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ

Борисов С.В., Соломатина А.А., Каменев Ю.Н., Ваниев М.А.
*ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет
(ВолгГТУ), г. Волгоград, Россия*
E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Роль полимерных композитов в развитии промышленности неуклонно растет. Актуальным научным направлением является модификация эпоксидных связующих, например, для снижения горючести. Для решения проблемы распространенным методом является введение неорганических наполнителей химически инертных к полимерной матрице, в частности, солей металлов. Недостатком является большой расход наполнителя и падение упруго-прочностных характеристик. В этой связи, научный и практический интерес вызвала идея создания полимерного материала, модифицированного химически связанным неорганическим соединением. Целью данной работы является разработка связующего на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной комбинацией фосфорной кислоты, алюминия и гидрофосфата аммония.

В результате проведенных исследований установлено, что при обозначенной модификации эпоксидиановой смолы с применением триэтилентетрамина в качестве отвердителя время желатинизации составляет около 60 мин. Получаемые полимеры характеризуются значением модуля упругости при изгибе до 2.6 ГПа и напряжением при разрушении до 63 МПа. Кислородный индекс образцов достигает 24.5% об. при содержании связанного фосфора не более 1% масс. В результате термогравиметрического анализа выявлено, что в интервале 300 – 400°C наблюдается наиболее активная потеря массы, коксовый остаток не превышает 6.5% масс. Комплекс достигаемых показателей предопределяет перспективу применения модифицированных нами эпоксидных смол в технологиях изготовления стеклопластиков.

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013).

ОСОБЕННОСТИ РЕОКИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАСТВОРОВ
ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ В СМЕСИ МОНОМЕРОВ
ДИ(1-МЕТАКРИЛОКСИ-3-ХЛОРПРОПОКСИ-2-)
МЕТИЛФОСФОНАТА И ГИДРОГКИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Борисов С.В., Кудрявцева Д.А., Кувшинова Д.Р., Ваниев М.А.,
Кочнов А.Б., Новаков И.А.

*ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет
(ВолГТУ), г. Волгоград, Россия*

E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

На сегодняшний день, в связи с высоким темпом развития технологий, растет и спрос на конструкции из полимерных композитных материалов (ПКМ). Ранее нами были разработаны полимеризационноспособные композиции на основе растворов поливинилбутираля (ПВБ) в ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-) метилфосфонате (ФОМ-II) и гидроксипропилметакрилате (ГЭМА). Однако, для применения их в качестве связующих для изготовления ПКМ необходимым являлось проведение реокинетических исследований, что и стало целью данной работы.

Для исследований было выбрано соотношение ФОМ-II:ГЭМА – 2:1. Содержание ПВБ варьировалось от 1 до 7% масс. В качестве отвердителя была использована окислительно-восстановительная система нафтенат кобальта-пероксид метилэтилкетона в массовом соотношении 5:4 на 100 масс.ч. мономеров. С помощью метода ротационной вискозиметрии были получены зависимости изменения вязкости от времени отверждения.

Установлено, что начальные значения исследуемой характеристики в зависимости от доли и молекулярной массы ПВБ лежат в пределах от 72 до 795 мПа·с. Анализ полученных реокинетических кривых выявил особенность полимеризации разработанных связующих, заключающуюся в том, что время их гелеобразования растет с повышением концентрации и молекулярной массы ПВБ от 82 до 417 минут. Следовательно, растворенный полимер не только увеличивает вязкость композиции, но и играет роль ингибитора радикальной полимеризации. Вероятно, это связано со снижением кинетической подвижности образующихся на первой стадии иницирования реакционных центров в виду увеличения вязкости реакционной среды.

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБАМИДОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ.

Бужин Н.В., Киселёв А.Г., Мухаметова Г.М., Гриднев А.А.,
Крашенинников В.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,
E-mail: buzin1996_96@mail.ru*

В последнее время активно разрабатывается новый подход к производству печатных плат – структурирование поверхности с помощью лазера, для чего лазером удаляются некоторые элементы поверхности и наносятся токопроводящие электрические элементы печатной платы. Для этих целей полимер должен быть структурно прочным при комнатной температуре, но термически легко удаляться под действием лазерного луча. В настоящей работе изложены термические свойства поликарбамидов.

Поликарбамиды легко получают реакцией диизоцианата с диаминами. Несмотря на то, что их термические свойства хорошо изучены [1], упор, до сих пор был сделан на увеличение термической стабильности поликарбамидов [2]. И все же в некоторых работах показано, что поликарбамиды способны быстро и легко разлагаться [3]. В соответствии с целями настоящей работы были исследованы свойства поликарбамидов с упором на понижение термической устойчивости и на полноту разложения. Были исследованы ТГА более 20 поликарбамидов. Навески образцов составляли 5-8 мг, скорость расхода газа была 50 мл/мин. Анализ проводился при скорости нагрева 20°C /мин до температуры 900°C. В качестве модельной реакции был использован, так же, метод быстрого термического разложения (минутный нагрев при температуре 400°C), имитирующий действие лазерного луча.

Результаты по быстрому разложению показали, что большинство исследованных поликарбамиды разлагаются в условиях эксперимента на 93-95%, что не удовлетворяет поставленной задаче. К таким поликарбамидам относятся поликарбамиды полученные на основе ароматических диизоцианатов и гексаметилен диизоцианата. Причем, в качестве диаминов выступали все использованные диамины (N,N'-диметилэтилендиамин, N,N'-диметилэтилендиамин, N,N'-ди-tert-

бутилэтилендиамин, N,N'-бис(3-аминопропил)метиламин, пиперазин, 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидин, этилендиамин, пропилендиамин).

В нашей работе показано, что поликарбамиды на основе нелинейных диизоцианатов (изофрон диизоцианат, 1,3-бис(изоцианатометил)циклогексан) показывают наилучшие результаты термического разложения. В сочетании с алифатическими диаминами степень термического разложения почти полная. Так к примеру образцы состава N,N'-диметилэтилендиамин + 1,3-бис(изоцианатометил)циклогексан и пиперазин+изофрон диизоцианат достигают 100% разложения при относительно невысоких температурах, в то время как, для сравнения, полимеры N,N'-диметилэтилендиамин + гексаметилендиизоцианат и пиперазин+гексаметилендиизоцианат показывают только 37.44 и 31.38% разложения соответственно.

Полученные результаты, предположительно, связаны как с легкостью испарения термической деполимеризации поликарбаматов, с одной стороны, так и трудностью вторичных реакций продуктов деполимеризации.

На основании полученных результатов предложены поликарбамиды пригодные в качестве быстро и достаточно полно термически разлагаемых лаков для использования в производстве печатных плат, как поликарбамиды на основе изофрон диизоцианата и таких относительно недорогих и доступных аминов как N,N'-диметилэтилендиамин, N,N'-диизопропилэтилендиамин, пиперазин, 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперазин.

1. *Беляков В.К., Букин И.И., Тараканов О.Г., Берлин А.А. // Высокомолекулярные соединения. 1971. №7. С. 1585.*
2. *Горохов В.И., Федотова О.Я., Коршак В.В. // Высокомолекулярные соединения. 1974. № 2. С. 359.*
3. *Федотова О.Я., Горохов В.И., Каретников Г.С., Коршак В.В. // Высокомолекулярные соединения. 1971. № 9. С. 2144.*

ВЛИЯНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ АДДИТИВНЫМ ПРОИЗВОДСТВОМ ПО ТЕХНОЛОГИИ DLP

Ваниев М.А.¹, Лалатович А.¹, Сидоренко Н.В.¹, Хаширова С.Ю.²

¹ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград, Россия

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, Россия

E-mail: vaniev@vstu.ru

Цель работы заключалась в изучении влияния антибактериальных добавок (АД), таких как метакрилат гуанидина, уротропин и полидиаллилдиметиламмонийхлорид на фотополимеризацию олигомерных композиций и свойства материалов, получаемых аддитивным производством по технологии DLP.

Исследованы реологические свойства жидких ФПК на основе олигоуретанметакрилата, диметакрилата триэтиленгликоля и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), содержащие 0.5-5.0% указанных антибактериальных добавок. По результатам спектрального анализа установлено, что присутствие использованных АД не приводит к существенному изменению спектра поглощения ФПК. Одновременно определено, что в использованных концентрациях все АД не оказывают негативного воздействия на процесс фотополимеризации. По данным ДСК скорость фотополимеризации и глубина отверждения ФПК не снижаются.

Оценка свойств показала, что в зависимости от рецептуры ФПК прочность фотополимерного материала при разрыве составляет порядка 51-61 МПа; прочность при изгибе 147-156 МПа; ударная вязкость 6.3 – 8.5 кДж/м²; деформационная теплостойкость (НДТ) 90-104°С. Определение контактных углов смачивания поверхности материалов, напечатанных методом DLP, свидетельствует о том, что они обладают достаточно высокой лиофильностью при контакте с водой и «искусственной слюной». В частности, образец из ФПК, содержащий 5% раствор метакрилата гуанидина в ГЭМА, характеризуется контактным углом смачивания водой и искусственной слюной 25 и 19°, соответственно. Такой уровень свойств является предпосылкой возможности изготовления из разработанных ФПК материалов стоматологического назначения.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ВОДНОДИСПЕРСИОННОЙ ГРУНТОВКИ

Васялина А.А.^{1,2}, Милославская В.В.^{1,2}, Бакунин Д.О.²,
Ожиганов В.В.¹, Ильин А.А.²

¹ЗАО «НПК «ЯрЛИ», Ярославль, Россия

²Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия

E-mail: ilyinaa@ystu.ru

Обладая экологичностью, современные воднодисперсионные лакокрасочные материалы (ЛКМ) позволяют получать покрытия с приемлемым уровнем защитных свойств металлических поверхностей [1]. Одной из основных задач получения современных ЛКМ является поиск новых полимерных (олигомерных) функциональных добавок, позволяющих сокращать время диспергирования пигментов и наполнителей в различных пленкообразующих системах или в воде и не ухудшать эксплуатационные свойства сформированных покрытий.

Цель настоящей работы — поиск новых функциональных добавок (альтернативы добавке Disperbyk 190 фирмы ВУК (Германия)) для получения воднодисперсионной грунтовки.

Объектом исследования служила акрил-стирольная дисперсия, основа воднодисперсионной грунтовки, различные диспергаторы, в водном растворе которых диспергируются пигменты и функциональные наполнители (красный железоксидный пигмент, тальк, фосфат цинка в соотношении 1:0.65:0.9, соответственно).

Диспергирование пигментов проводилось в погружной бисерной мельнице Dispermat LC-110 (производства VMA-Getzmann) при скорости вращения ротора 2000 об/мин, загрузка 1 кг до требуемой степени перетира частиц ~30 мкм (по клину).

Установлено, что неионогенный диспергатор, представляющий собой синтетический полимер с пигмент-афинными группами, может служить альтернативной функциональной добавки Disperbyk 190. Его использование позволяет сократить время энергоемкой стадии диспергирования пигментов в воде с 40 до 25 минут, не ухудшая эксплуатационных свойств сформированных покрытий.

1. Кислова Ю. Прогноз развития российского рынка воднодисперсионных лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. № 3. С. 10.

СИНТЕЗ И НЕЛИНЕЙНО ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ХИНОКСАЛИНОВЫМИ ХРОМОФОРАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

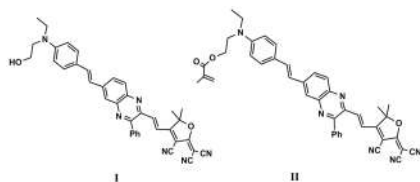
Вахонина Т.А.¹, Гайсин А.И.¹, Фазлеева Г.М.¹, Калинин А.А.¹,
Шмелев А.Г.^{1,2}, Исламова Л.Н.¹, Мухтаров А.Ш.¹,
Хаматгаллимов А.Р.¹, Балакина М.Ю.¹

¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

²КФТИ им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: TanyaVakhonina@yandex.ru

Впервые получены метакриловые полимеры, содержащие в боковой цепи дипольные хромофоры с хиноксалиновым фрагментом в пие-электронном мостике, и изучена их квадратичная нелинейно оптическая (НЛО) активность. Сополимеры получали двумя способами: функционализацией сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты хромофором **I** с использованием реакции этерификации и радикальной сополимеризацией MMA с мономером **II**. Определены



физико-химические характеристики сополимеров, а также измерены НЛО коэффициенты, d_{33} , материалов, изготовленных на их основе. Сополимеры, полученные вторым способом,

характеризуются вдвое большими значениями НЛО коэффициентов, чем сополимеры, полученные первым способом. Синтезированные полимеры показали хорошую временную и термическую стабильность НЛО отклика. После хранения образцов при комнатной температуре в течение трех месяцев значения d_{33} практически не изменились. Прогрев образцов при 50°C в течение 100 часов также не привел к существенному снижению НЛО коэффициента, последующий прогрев при 65°C в течение 100 часов показал, что для сополимера, полученного методом функционализации, сохраняется 90% исходного НЛО-отклика, а для сополимеров, полученных сополимеризацией - 85%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ; проект № 21-13-00206.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕЩЕНИЯ ВЫСОКО- И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Ворончихин В.Д.¹, Сушкевич Е.Ю.¹, Челноков П.А.², Игуменова Т.И.³

¹*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия*

²*Красноский завод синтетического каучука, г. Красноярск, Россия*

³*Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева, Воронежский филиал, г. Воронеж, Россия*

E-mail: vvd-77@mail.ru

Способ совмещения высоко- и низкомолекулярных каучуков (механический при смешении и на стадии синтеза полимера) оказывает влияние на свойства создаваемых эластомерных материалов. Высокомолекулярной компонентой в работе являлись бутадиен-нитрильные каучуки различной полярности (БНКС-18, БНКС-28, БНКС-40), а олигомерной составляющей – серийные марки низкомолекулярного бутадиен-нитрильного каучука СКН-10-1А, СКН-18-1А и СКН-26-1А.

Совмещение латекса высокомолекулярного каучука с эмульсией олигомера, а также последующее выделение проводилось по традиционным методикам. Механическое совмещение высоко- и низкомолекулярных каучуков осуществлялось на валковом смесителе.

Установлено, что механическое совмещение в большей степени понижает вязкость смеси в сравнении с совмещением на стадии синтеза, что характеризует большую степень дефектности образуемой полимерной системы.

Присутствие олигомерных бутадиен-нитрильных каучуков в составе резиновых смесей обеспечивает увеличение индукционного периода и оптимального времени вулканизации.

Полученные вулканизаты стандартного состава, вне зависимости от способа совмещения высоко- и низкомолекулярной компоненты, имеют пониженный уровень упруго-прочностных свойств и повышенную динамическую выносливость.

Отмечается повышение уровня работы разрушения вулканизатов каучук-олигомерных композиций с введенным на стадии латекса олигомером, обусловленное рассеиванием энергии деформирования в низкомолекулярной фазе.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АНТИОКСИДАНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АМИНИРОВАНИЕМ ПОЛИКЕТОНА

Ворончихин В.Д.¹, Любяшкин А.В.¹, Товбис М.С.¹,
Дубков К.А.², Иванов Д.П.², Семиколонов С.В.²

¹*Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

E-mail: vvd-77@mail.ru

Проведены исследования по оценке взаимодействия поликетона, содержащего 9 масс.% статистически распределенных карбонильных функциональных групп и молекулярную массу $M_n=5400$, с ароматическими первичными аминами (анилином и *n*-аминофенолом). В результате реакции аминирования поликетона получены олигомеры, содержащие в своей структуре вторичные ароматические амины. Это обуславливает приобретение модифицированными поликетонами свойств нелетучих и невымывающихся стабилизаторов.

Анализ полученных образцов аминированного поликетона проводился с использованием метода ИК-спектроскопии.

Проведенный анализ показал, что условиях проведения реакции (температура 60-65°C, время 2-8 часов) возможен синтез серии антиоксидантов с различной долей не прореагировавших карбонильных групп и получение, тем самым, продуктов разной стабилизирующей активностью.

Доказана эффективность полученных соединений в качестве невымывающихся агрессивными средами антиоксидантов в композициях на основе каучука БНКС-28АМН.

Также установлено, что в эластомерных композициях продукты аминирования поликетона проявляют не только антиокислительные свойства, но и диспергирующее действие по отношению к техническому углероду.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОТВЕРДИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОИМИДАМИ ЭПОКСИДОВ И ИХ АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ В СОЕДИНЕНИЯХ С ВОЛОКНАМИ

Вяткина М.А.¹, Горбаткина Ю.А.¹, Сторожук И.П.², Павлукович Н.Г.²,
Солодилов В.И.¹, Третьяков И.В.¹

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: maria26396@gmail.com

В работе исследовано влияние состава эпоксиолигоимидных матриц на их физико-механические свойства. За основу всех композиций приняты эпоксидная смола ЭД-20 (100 м.ч.), отвердитель – изо-метил тетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА) (90 м.ч.), ускоритель – 2-метилимидазол (0.2 м.ч.). Модификаторами служили четыре реакционноспособных олигоимида (СПИ), синтезированные в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН.

Рассчитано количество МТГФА, необходимое для стехиометрического отверждения смолы ЭД-20, при изменении концентрации СПИ от 0 до 30% (относительно массы ЭД-20); при этом учтено, что молекулы олигоимидов сами содержат ангидридные группы. Оказалось, что для смолы ЭД-20 оно равно 81 м.ч. Для связующих, содержащих СПИ, МТГФА требуется ещё меньше.

Сравнение диаграмм растяжения образцов, содержащих 81 и 90 м.ч. МТГФА показывает, что избыток отвердителя не изменяет прочности модуля упругости и относительного удлинения немодифицированной матрицы. Не влияет он и на прочность сцепления матрицы со стальными волокнами диаметром 150 мкм.

Введение в смолу олигоимидов приводит к росту адгезионной прочности τ (до 42%). Величина эффекта зависит от концентрации и структуры вводимых модификаторов.

Избыток отвердителя, по мере роста количества СПИ, увеличивается. Для ответа на вопрос, почему наблюдается рост значений τ при увеличении избытка МТГФА, требуются дальнейшие исследования.

СОЗДАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ХРОМОФОРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Гайсин А.И.¹, Вахонина Т.А.¹, Яковлева Е.О.¹, Фазлеева Г.М.¹,
Калинин А.А.¹, Шмелев А.Г.^{1,2}, Исламова Л.Н.¹,
Мухтаров А.Ш.¹, Шарипова А.В.¹, Балакина М.Ю.¹

¹*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

²*КФТИ им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

E-mail: adelgaysin@ya.ru

Для получения полимерных материалов, проявляющих квадратичный нелинейно-оптический (НЛО) отклик, синтезированы метакриловые мономеры, содержащие анилиновые фрагменты, N-метил,N-фениламино-2-гидроксипропилметакрилат (АМА) и 3,5-бис[2-(N-этиланилино)этокси]бензилметакрилат (МБА-1), проведена их сополимеризация с метилметакрилатом с последующей азо-функционализацией. В результате получены метакриловые сополимеры с одинарными, или би-азо-хромофорными фрагментами в боковой цепи. Концентрация хромофор-содержащих звеньев в полимерах составляет от 5 до 50% моль. Исследованы некоторые физико-химические характеристики сополимеров, такие как молекулярная масса, температура стеклования, термостойкость. Методом Келена-Тюдеша определены относительные активности мономеров для пары ММА:АМА.

Одновременно с проведением работ по получению и исследованию полимеров, содержащих азо-хромофоры, в лаборатории синтезированы новые хромофоры, содержащие в своем составе гетероциклические фрагменты: индолизиновые ((МННОРІ-1)-V-ТСF), хиноксалиновые (7-ННЕА-VQPhV-ТСF) с реакционноспособной гидроксильной группой и гексильной привязывающей группой. Введение хромофоров в состав сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты проводили в ходе реакции этерификации по методу Стеглиха. Электретирование пленок, полученных методом центрифугирования, проводили в поле коронного разряда. Методом генерации второй гармоники измерены нелинейно-оптические коэффициенты синтезированных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ; проект № 21-13-00206.

ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Генберли З.А., Азизбейли Г.Р., Кулиева И.М., Хамиев М.Дж.
Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
г. Баку, Азербайджанская Республика
E-mail: qenberlizeynab@gmail.com

Полиолефины широко используются в производстве конструкционных полимерных изделий. Однако, для удовлетворения потребности в изделиях, обладающих специфическим комплексом свойств, требуется проведения дополнительных исследований по их модификации структуры и свойств. В связи с этим, целью данной работы было проведение комплекса исследований, направленных на повышение физико-химических показателей высоконаполненных полимер-олигомерных систем при сохранении на удовлетворительном уровне их текучести расплава и относительного удлинения.

В работе приводятся результаты исследований влияния кварца на основные физико-механические характеристики композитов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). С целью улучшения совместимости и свойств смешиваемых компонентов смеси использовали компатибилизатор и пластификатор на основе низкомолекулярного олигоэтилена (ОЭ) с молекулярной массой 2500. Исследовали комплекс важнейших физико-механических, термомеханических и дилатометрических характеристик композитов. В качестве компатибилизатора применяли - функционализированный малеиновым ангидридом (МА) полиэтилен высокой плотности – ПЭМА марки Ecxellor PO 1040. Степень прививки МА в составе ПЭВП составляет 5.6% масс.

Показано, что компатибилизатор (К) и воскообразный олигомерный пластификатор (ОЭ) оказывают существенное влияние на структурные особенности и комплекс физико-механических свойств композитов на основе ПЭВП и кварца (к). Использование этих модификаторов вполне оправдано и позволяет существенным образом откорректировать свойства композитных материалов в нужном направлении. По сути дела, речь идет о получении конструкционных композитных материалов с заранее заданными физико-механическими свойствами.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОТВЕРЖДЕНИЯ АЛКИДНО-СИЛОКСАНОВОГО ОЛИГОМЕРА НА ТВЕРДОСТЬ ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Голубев А.А.¹, Федякова Н.В.¹, Курбатов В.Г.^{2,3}

¹*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

³*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

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

Модификация алкидных олигомеров кремнийорганическими соединениями позволяет получать покрытия с повышенными защитными и физико-механическими свойствами. Свойства получаемого покрытия зависят ряда факторов таких, как способ модифицирования, режим отверждения, структура и соотношение исходных олигомеров. Ввиду этого актуальным является исследование влияния режима отверждения на физико-механические и эксплуатационные свойства покрытий.

Отверждение алкидно-силоксановых олигомеров осуществлялось при 25°C в течение 7 суток, при 80°C в течение 2 часов, при 140°C – 1 час, при 200°C – 30 мин. Отверждение алкидно-силоксановых лаков осуществлялось как в присутствии сиккатива, а также в его отсутствии. Для определения твердости покрытий использовался маятник Кенига.

Исследовано влияние режима отверждения на твердость алкидно-силоксановых покрытий. Полученные при 25°C алкидно-силоксановые покрытия имеют невысокую твердость (0.53-0.73 о.е.), что связано с невысокой глубиной отверждения покрытий. Повышение температуры до 80°C приводит к росту густоты сшивки олигомера, за счет окислительной полимеризации и, вероятно, частично за счет трехмерной поликонденсации, происходит увеличение твердости до 0.55-0.75 о.е. Добавление сиккатива при 80°C увеличивает плотность сшивки за счет окислительной полимеризации присущей алкидным олигомерам, в этом случае твердость равна 0.58-0.78 о.е. При 140°C механизм отверждения за счет поликонденсации становится преобладающим, что приводит к получению высокой степени сшивки и, как следствие, высоких значений твердости покрытий (0.59-0.77 о.е.). Наибольшая относительная твердость (0.64-0.84) алкидно-силоксанового покрытия достигается при температуре сушки 200°C.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОАРМИРОВАННЫХ ОРГАНОПЛАСТИКОВ

Горенберг А.Я.¹, Иванова-Мумжиева В.Г.¹, Харченко Е.Ф.²,
Кормаков А.В.², Крайнов А.С.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,
²АО ЦВМ «Армоком», Хотьково,

E-mail: viva@chph.ras.ru

В работе изучалось строение композитов с однонаправленными органическими волокнами, классифицируемых по объему армирования как высоко- и предельноармированные (ВАОВ и ПАОВ). Известные нам работы получения таких материалов приведены в [1]. В наше время сохраняется интерес к ним в новой нише применения [2].

К вопросу о структуре такого материала возвращались с развитием микроскопии. Даже растровый электронный микроскоп (РЭМ) не давал предельно ясной картины – не видно границ моноволокон органических нитей. Профилированные моноволокна сливаются в сплошное поле.

Чтобы подчеркнуть границы раздела органических моноволокон, в связующее добавили небольшое количество углерода марки П 267-Э. Его частицы округлые, размером десятки нанометров. Они не проникают внутрь моноволокон, не мешают их профилированию и хорошо отображают границу раздела, давая контраст низким сигналом вторичной электронной эмиссии.

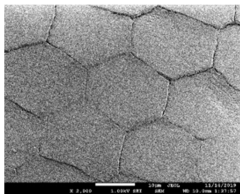


Рисунок. Образец ПАОВ с объёмным содержанием арамидных волокон более 98%. Связующее с углеродом. Увеличение $\times 2000$. Маркер 10 мкм.

Работа выполнена по Государственному заданию ФИЦ ХФ РАН.

1. Харченко Е.Ф., Протасов В.Д., Червяков А.С. и др. // Получение и свойства предельноармированных органопластиков. ВОТ, вып. 1(53), 1984, сер. XV.
2. Харченко Е.Ф. // Высокопрочные предельноармированные органопластики, М. 1999, НТЦ Информтехника, с.111-131.

СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЛИУРЕТАНАХ

Грачев В.П.¹, Джалмуханова А.С.¹, Бубнова М.Л.¹, Курочкин С.А.^{1,2},
Венидиктова О.В.³, Барачевский В.А.³, Алдошин С.М.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный технический университет

им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия.

³Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Москва, Россия

E-mail: grachov@icp.ac.ru

При использовании фотохромных соединений в стеклообразных полимерных средах одной из главных проблем является существенное замедление фотохромных превращений вследствие недостаточной молекулярной подвижности. Менее остро эта проблема может стоять в эластомерах, обладающих большим свободным объемом при температуре эксплуатации, в частности, полиуретанах (ПУ). Такие фотохромные материалы могут представлять интерес для создания светочувствительных камуфляжных покрытий.

Для синтеза полиуретанов был выбран изофорондиизоцианат (ИФДИ) и олигодиол - полифуриг (ПФ-1000), который характеризуется высоким пропусканием в УФ области выше 240 нм. С целью получения устойчивой к воздействию растворителей ПУ матрицы в состав полимеризационной композиции вводили разветвляющие агенты [1]. В качестве таких агентов были выбраны: полифункциональный олигоизоцианурат (ОИЦ) – продукт частичной циклотримеризации ИФДИ с 30% конверсией изоцианатных групп, трифункциональный триэтаноламин (ТЭА) и тетрафункциональный диэтилтолуолдиамин (Этакюр-100). В результате были получены полиуретановые пленки, отвержденные ОИЦ (ПУ-ОИЦ), ТЭА (ПУ-ОН), и Этакюр-100 (ПУ-НН), а также пленки на основе водоразбавляемого полиуретана (ВРПУ) [2].

Фотохромные пленки ПУ-НН-1, ПУ-ОН-1, ПУ-ОИЦ-1 были получены путем обработки поверхности соответствующего недоотвержденного форполимера с избыточными изоцианатными группами раствором спирооксазина – 1,3-дигидро-9'-гидрокси-1,3,3-триметилспиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]нафто[2,1][1,4]оксазин] (ФС-1), содержащего гидроксильную группу. Скорость фотохимических превращений в ПУ-ОИЦ-1 оказалась в 20 раз ниже, чем в двух других.

В образцах ПУ-НН-2, ПУ-ОН-2, ПУ-ОИЦ-2, ВРПУ-2 гидроксилсодержащий спирооксазин вводился в исходную реакционную систему, поэтому ФС-1 равномерно распределен в объеме полимера. В результате скорости фотохимических превращений в образцах различаются не более, чем в 2.5 раза, причем, в образце ПУ-ОИЦ-2 скорость даже выше, чем в ПУ-НН-2 и ПУ-ОН-2.

И, наконец, в образцах ПУ-НН-3, ПУ-ОН-3, ПУ-ОИЦ-3, ВРПУ-3, где фотохромное соединение вводилось в предварительно полностью отвержденную матрицу без свободных NCO-групп, нет ковалентного связывания ФС-1 с полимерной матрицей и фотохромное соединение свободно распределено в объеме полимера. Во всех образцах константы фотохимических превращений свободно распределенного ФС-1 превышают таковые в образцах с ковалентно связанным спирооксазином. Здесь мы наблюдаем хорошую корреляцию спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений ФС-1 с жесткостью полимерных матриц, которая характеризуется модулем упругости E' при 20°C – температуре, при которой снимались спектрально-кинетические характеристики фотохромных полимеров. С уменьшением E' с 710 до 290 МПа в ряду ПУ-НН-3, ПУ-ОН-3, ПУ-ОИЦ-3, ВРПУ-3 константа быстрого процесса k_1 увеличивается от 0.157 до 0.284 с⁻¹.

В матрице ВРПУ, в которой скорости фотохромных превращений оказались максимальными, были исследованы спектрально-кинетические характеристики еще 5 фотохромных соединений относящихся к разным классам – спирооксазинам, спиропиранам и хроменам. Анализ полученных данных позволяет говорить о том, что в матрице ВРПУ скорости фотоокрашивания сопоставимы или почти не отличаются от скорости фотоокрашивания в растворах. Скорость темновой релаксации почти у всех исследованных соединений в пленке ВРПУ замедляется в два раза по сравнению с растворами.

Работа выполнена по государственным заданиям Минобрнауки РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008 и № гос. регистрации АААА-А19-119040590066-7, в рамках темы № 0026-2019-0020. Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

1. Грачев В.П., Джалмуханова А.С., и др. // Известия АН. Серия химическая. 2018. №3. С. 535.
2. Грачев В.П., Джалмуханова А.С., и др. Высокомолек. соед. 2020. Б. 62. № 4. С. 276.

СВЯЗУЮЩИЕ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ МЕТОДОМ ПУЛТРУЗИИ.

Гусев К.И.¹, Водолазский О.С.¹, Далинкевич А.А.¹,
Антипов Ю.В.¹, Мараховский С.С.²

¹АО «Центральный научно исследовательский институт специального
машиностроения» (АО «ЦНИИСМ»), Хотьково, Россия

E-mail: tsniism@tsniism.ru

²ООО «Компания «Армопроект», Москва, Россия

E-mail: sergey@armoproject.ru

Метод пултрузии позволяет изготавливать длинномерные изделия постоянного сечения из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Изделия, изготовленные указанным методом, находят применение в строительстве, электронной промышленности, а также для изготовления нагруженных элементов конструкций различного назначения.

Повышение температуры эксплуатации конструкционных ПКМ является актуальной задачей, для решения которой необходимо увеличить теплостойкость применяемой полимерной матрицы.

В настоящей работе было разработано полимерное связующее на основе эпоксидной и винилэфирной смол, исследованы его технологические, теплофизические и физико-механические характеристики, исследовано влияние концентрации ускорителей на процесс отверждения связующего, а также изготовлен ПКМ на его основе методом пултрузии.

Процесс отверждения связующего исследовали методом ДСК, температура стеклования отвержденного связующего составила 160°C.

ТГА анализ отвержденного отвержденного связующего при нагревании в атмосфере воздуха со скоростью 10 К/мин показал 5% потерю массы при 326°C.

Были исследованы реологические характеристики связующего при помощи ротационного вискозиметра Брукфильда, жизнеспособность разработанного связующего при 30°C составила не менее 1 ч.

Таким образом было разработано полимерное связующее для изготовления длинномерных профилей постоянного сечения из ПКМ методом пултрузии с повышенной на 40°C теплостойкостью по сравнению с прототипом.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛКООРДИНИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Давлетбаева И.М.¹, Сидорова М.И.¹, Пупышева У.А.¹, Давлетбаев Р.С.²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, ²Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Одним из способов воздействия на химическое строение и морфологию полиуретанов является их координационное структурирование. При изучении взаимодействия полимеров с металлокомплексными системами важным является рассмотрение способности макромолекул взаимодействовать с ионами металлов и влияния координационного связывания на свойства получаемых материалов. В случае полиуретанов факторами, способствующими воздействию металлокомплексных соединений, являются наличие доменов жестких блоков, а также координационно-способных уретановой и сложноэфирной групп. В данной работе исследованы особенности структурирования полиуретанов координационными соединениями железа (III) и меди (II) и влияния металлокомплексного связывания на механические и электрофизические свойства металлкоординированных полиуретанов. Результатом металлокомплексной модификации явилось повышение предельной прочности на разрыв, предельного удлинения при разрыве и понижение удельного объемного электрического сопротивления полученных полиуретанов на три порядка. Высказано предположение, что необычное повышение эластических свойств полиуретанов, сопровождающееся ростом их прочности, обусловлено тем, что дополнительные межмолекулярные связи, образованные за счет металлокомплексного связывания, являются лабильными. Исследованы особенности координационного связывания простых и сложных олигоэфирдиолов и уретановых преполимеров на их основе. Установлено, что природа координационного связывания и воздействия металлокомплексных систем определяющим образом зависит от природы олигоэфирдиола, используемого для синтеза полиуретанов.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, НТУ «Сириус», ОАО «РЖД» и Образовательного Фонда «Талант и успех» в рамках научного проекта № 20-33-51001»

КОМПЛЕКСНЫЕ АНТИПИРЕНЫ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАМЕТОКСИМЕТИЛМЕЛАМИНА И
ДИГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ

Евтушенко Ю.М., Борисов К.М., Григорьев Ю.А.,
Кучкина И.О., Шевченко В.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
E-mail: evt-yuri@mail.ru*

Повышение огнестойкости полимеров и композиционных материалов на их основе связано с поиском новых эффективных антипиренов. Наиболее привлекательным направлением в этой области считают поиск и исследования комплексных антипиренов на основе фосфора и азота, которые в ряде случаев проявляют симбатное действие на повышение огнестойкости многих синтетических материалов, в частности связующих на основе эпоксидных смол. Наиболее богатым источником азота является меламин, а фосфора – фосфорная кислота и ее производные. В силу этого на практике в качестве антипиренов применяют меламинфосфат, пирофосфат меламина, полифосфат меламина и ряд других P,N-содержащих соединений.

Гексаметоксиметилмеламин (НМ-3), обладая высокой функциональностью по метоксильным группам, широко используют в качестве отвердителя полимерных смол различной природы. Гомоконденсацию НМ-3 осуществляют в присутствии п-толуолсульфокислоты при 150°C. Дигидрофосфат аммония (ДГФА) является эффективным антипиреном, но его использование на практике ограничено по ряду причин.

Методом термогравиметрии установлено, что при нагревании индивидуальных НМ-3 и ДГФА до 120°C отсутствуют ощутимая потеря массы и эндо-и экзоэффекты, что свидетельствует об отсутствии сколь-нибудь значимых химических превращений. Взаимодействие НМ-3 (постоянная масса) с ДГФА (переменная масса) изучено по потере массы (формальдегид и метанол) во времени при 100°C. Установлено, что гомоконденсация НМ-3 имеет место при массовом соотношении компонентов НМ-3:ДГФА = 10:(2-12), при этом потеря массы по НМ-3 для всех образцов в зависимости от массовой доли ДГФА составляет 22-26% (максимальная теоретическая потеря массы 29%).

Полученные результаты свидетельствуют о катализе гомоконденсации НМ-3 ДГФА. Микрочастицы ДГФА обволакиваются образующимся полимером, осуществляя его микрокапсулирование (рис.). Наиболее эффективными для эпоксидных смол холодного отверждения являются антипирены при соотношении ГМ-3 и ДГФА 10:(7-9).

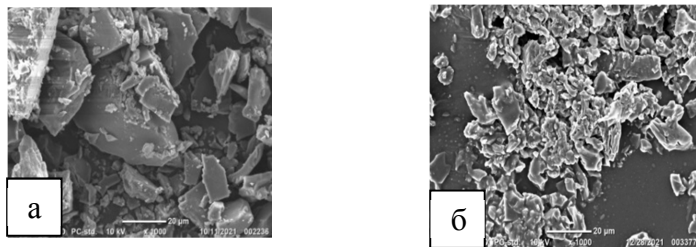


Рис. Микрофотографии ДГФА (а) и инкапсулированного ДГФА (б)

СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КОМПАУНДА, НАПОЛНЕННОГО СТЕКЛОШАРАМИ

Евтушенко Ю.М., Борисов К.М., Гончарук Г.П., Григорьев Ю.А.,
Кучкина И.О., Шевченко В.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
E-mail: evt-yuri@mail.ru*

Эпоксисодержащие связующие широко используют для создания литой изоляции в электротехнической промышленности при производстве сухих трансформаторов, монолитной изоляции токопроводов, в комплектных распределительных устройствах элегазовой изоляции. Наиболее широко применяют эпоксидный компаунд на основе низкомолекулярной эпоксидно-диановой смолы, жидкого циклоалифатического ангидрида дикарбоновой кислоты, кварцевой муки и некоторых других функциональных добавок. Ввиду крайне низкого значения тангенса угла диэлектрических потерь, как при нормальных условиях, так и при повышенной температуре 155°C, соответствующей классу нагревостойкости системы изоляции, компаунд широко применяют в высоковольтных машинах и аппаратах.

В работе [1] показано, что использование сферических частиц кварца в сравнении с кварцевой мукой позволяет значительно повысить массовую долю наполнителя и вследствие этого ряд теплофизических свойств литой изоляции. В настоящей работе изучены сравнительные свойства компаундов на основе кварцевой муки рис. а и алюмосиликатных стеклошаров (рис. б) с 65%-ным наполнением (таблица).



Рис. Микрофотографии кварцевой муки (а) и алюмо-силикатных стеклошаров (б)

№	Наименование показателя	Кварцевая мука	Стеклошары
1	Начало термодеструкции, °С	383	389
2	Пик термодеструкции, °С	395	403
3	Тепловой эффект термодеструкции, Дж/г	1621	1200
4	Остаточная масса при 700°С, %	60.7	67.7
5	Температура стеклования, °С	113.8	116.0
6	Диэлектрическая проницаемость (10 ⁶ Гц)	5.5	0.9
7	Проводимость (10 ⁶ Гц)	2×10 ⁻⁷	5×10 ⁻⁸
8	Плотность, г/см ³	1.807	1.339
9	Усилие на разрыв, мПа	43.2	49.4
10	Относительное удлинение, %	4.7	7.1
11	Кислородный индекс, %	21	22
12	Теплопроводность порошков, Вт/(м·К)	0.0496	0.0596

Как следует из таблицы, эпоксидный заливочный компаунд наполненный стеклошарами, имеет определенные преимущества перед компаундом на основе кварцевой муки по всем сравниваемым показателям.

1. Varivodov V.N., Kovalev D.I., Zhulikov S.S. et al. Power Technology and Engineering. 2021. Vol. 54. No. 6. p. 915-922.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ *транс*-ПОЛИНОРБОРНЕНА
НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ КАУЧУКОВ
ОБЩЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОКЛАДОК
РЕЛЬСОВЫХ СКРЕПЛЕНИЙ

Егоров Е.Н., Матюнин А.Н.

Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия

E-mail: enegorov@mail.ru

В настоящее время одной из актуальных проблем при эксплуатации современного железнодорожного транспорта является вибрация, которая передается в окружающую среду в виде механического шума. Для решения этой задачи применяются резиновые прокладки рельсовых скреплений [1-4], которые изготавливаются с использованием функциональных ингредиентов направленного действия, позволяющие повысить вибродемпфирующие (шумо- и вибропоглощающие) свойства резины. Таким функциональным ингредиентом является *транс*-полинорборнен (ТПНБ) [5, 6]. В связи с этим нами изучено влияние ТПНБ на физико-механические, эксплуатационные, динамические и диэлектрические свойства резины на основе комбинации изопренового СКИ-3, бутадиен-метилстирольного СКМС-30АРК и бутадиен-нитрильного марки NBR 6280 каучуков.

Резиновая смесь на основе вышеуказанных каучуков включала вулканизирующие агенты – серу, тетраметилтиурамдисульфид, N,N'-дитиодиморфолин; ускоритель вулканизации – N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид; активаторы вулканизации – белила цинковые, стеариновую кислоту; противостарители – ацетонанил Н, N-изопропил-N'-фенил-*л*-фенилендиамин, воск ЗВ-П; наполнители – технический углерод П 234, диоксид кремния марки Zeosil 1165 МР, полые корундовые микросферы НСМ-*Л*, каолин и другие ингредиенты.

Исследуемый ТПНБ марки Norsorex NS представлял собой мелкозернистый порошок белого цвета с размером частиц 300-400 мкм. Для улучшения совместимости ТПНБ с эластомерной матрицей была разработана каучукоподобная композиция ТПНБ с маслом индустриальным И-12А и дибутилсебагинатом (композиция КС) при соотношении 1:1:0.5 (по массе). Первый вариант резиновой смеси не содержал КС, а второй – пятый варианты смеси готовились с использованием 15, 30, 45, 60 и 100 мас. ч. каучуков. Резиновая смесь готовилась на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков 60-70°С в течение 20 мин. Физико-механические и

эксплуатационные (изменение массы после суточной экспозиции в масле индустриальном И-20А, стандартной нефтяной жидкости СЖР-3 и воде при температуре 23°С) свойства вулканизатов исследовались согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Динамические параметры (тангенс угла механических потерь ($tg\delta$)) вулканизатов, характеризующие их вибродемпфирующие свойства, определялись на динамическом механическом анализаторе Metravib VHF 104 при степени деформации 0.01% в режиме растяжения-сжатия, температуре 30°С и частоте 1000 Гц. Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_V) вулканизатов определяли на тераомметре Е6-13А в интервале температур от 20 до 60°С при напряжении 100 В. Результаты исследований физико-механических свойств показывают, что при возрастании содержания композиции КС, а, следовательно, и ТПНБ, в резиновой смеси наблюдается уменьшение условной прочности при растяжении, твердости, сопротивления раздиру и увеличение относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации сжатия вулканизатов. Возрастание содержания КС в резиновой смеси приводит к уменьшению изменений массы после экспозиции в И-20А, СЖР-3 и воде. Максимальное значение $tg\delta$ наблюдается для вулканизата третьего варианта смеси. Исследования диэлектрических свойств свидетельствуют, что увеличение содержания ТПНБ в резиновой смеси способствует повышению ρ_V . Установлено, что с возрастанием температуры величины ρ_V вулканизатов уменьшаются вследствие увеличения подвижности свободных зарядов под влиянием флуктуации теплового движения.

1. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. // Российский химический журнал. 2021. Т. 65. № 1. С. 56.
2. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. // Материаловедение. 2021. № 12. С. 11.
3. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Григорьев В.С., Кольцов Н.И., Ворончихин В.Д. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2022. Т. 15. № 1. С. 110.
4. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Саломатина Е.В., Матюнин А.Н. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. № 5. С. 94.
5. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 11. С. 96.
6. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И., Ворончихин В.Д. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2021. Т. 14. № 1. С. 38.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОБОРСИЛАЗАНОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
АМОРФНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ SiBCN
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Жукова С.В., Кузнецова М.Г., Драчев А.И., Стороженко П.А.
АО "Государственный научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений" ("ГНИИХТЭОС"),
Москва, Россия
E-mail: zhukova@eos.su

Предкерамические олигоборсилазаны были получены химическим взаимодействием олигометилгидридсилазана с амминбораном $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$. С помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B установлено формирование сшитой олигоборсилазановой структуры, с образованием фрагментов: $-(\text{CH}_3)\text{HSi}-\text{N}^+\text{H}_2\text{B}^-\text{H}_3$, $-\text{N}^+\text{H}_3\text{B}^-\text{H}_2-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$, $-\text{N}^+\text{B}^-\text{H}-[\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}]_2$, $\text{BH}-[\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}]_2$, $\text{B}-[\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}]_3$.

Рентгеновский элементный микроанализ (РЭМА) показал, что в результате пиролиза синтезированного олигоборсилазана при температурах выше 1000°C образуется керамика SiBCN.

Согласно данным рентгеновской дифракции (РФА) керамика SiBCN, полученная пиролизом при 1500°C , имеет аморфную структуру с вкраплением до 20 об.% нанокристаллов SiC размерами ~ 4 нм кубической структуры с симметрией F-43m и периодом решетки $a=4.358\text{\AA}$.

Сопоставление результатов РЭМА и РФА позволяет предположить, что практически все атомы C в составе керамики вошли в структуру нанокристаллов кубического SiC, растворенных в аморфной $\text{Si}_2\text{B}_3\text{N}_3$ фазе.

Известно, что подобные структуры характеризуются предельно высокими физико-механическими свойствами. Таким образом, проведенные исследования показали, что в результате химического взаимодействия олигометилгидридсилазана с амминбораном получены сшитые олигоборсилазаны, которые могут быть использованы для формирования аморфных керамических матриц керамоматричных композиционных материалов, термоустойчивых до 1700°C и выше.

На основе синтезированных олигоборсилазанов были разработаны пропитывающие составы, для изготовления керамоматричного композита.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СВОБОДНЫХ АМИНОГРУПП
В ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМАХ
НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ЕГО НИТРАТА

Журбенко А.С.¹, Жаворонок Е.С.¹, Сенчихин И.Н.²

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

²*ИФХЭ РАН, Москва, Россия*

E-mail: zhurbenko_anton@mail.ru

Создание новых полимерных композитов с уникальными физико-химическими свойствами и биологической активностью является перспективной задачей полимерного материаловедения. Большое внимание в настоящее время уделяется композитам с наночастицами серебра, обладающих интересными оптическими свойствами и бактерицидной активностью. На примере эпоксиаминных систем с наночастицами серебра нами ранее было показано, что восстановление ионов серебра в олигомерных средах представляет собой длительный процесс, причем существенное влияние на него оказывают функциональные группы олигомеров – прежде всего аминогруппы отвердителя. В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию влияния концентрации свободных аминогрупп на образование наночастиц серебра в отверждающейся эпоксиаминной системе.

Эпоксиаминные матрицы формировали из эквивалентной смеси эпоксидных олигомеров (ЭО) – дианового ЭД-20 с $M_n=382$ и полиглицидилового эфира олигооксипропилентриола Лапроксида 703 с $M_n=732$ и средней функциональностью по эпоксидным группам 2.43, отверждая ее олигооксипропилендиамином Jeffamine D-230 с $M_n=230$. В качестве прекурсора наночастиц серебра использовали $AgNO_3$ (Merck) в виде раствора в ацетонитриле (х.ч.). Синтез наночастиц серебра совмещали с процессом отверждения эпоксиаминной системы, который осуществляли по ТТТ-диаграмме, ранее полученной для данной эпоксиаминной системы. Для характеристики полученных пленок использовали методы УФ-спектрофотометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной микроскопии.

В рамках работы синтезированы эпоксиаминные нанокомпозиты с частицами, содержащими серебро. Исследовано влияние концентрации отвердителя и времени введения прекурсора в отверждающуюся эпоксиаминную смесь на закономерности получения наночастиц. Установлено влияние свободных аминогрупп отвердителя Jeffamine D-230 на свойства нанокомпозитов.

БИТУМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Закирова Л.Ю.¹, Хакимуллин Ю.Н.¹, Галимзянов М.Ю.¹, Аюпов Д.А.²

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

²*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия*

E-mail: Kell18@rambler.ru

Известны работы по модификации низковязких, в основном дорожных битумов, ТЭПами а также, изоцианатами или форполимерами на основе, как правило, простых олигоэфиров и установлена возможность химического взаимодействия изоцианатных групп с функциональными группами компонентов битума (гидроксильными, аминными) и водой диффундирующей в процессе хранения и происходящее при этом изменение фракционного состава битума-содержания асфальтенов, смол, масел.

Изучалась возможность и эффективность модификации изоцианатами высоковязкого, строительного битума. Использовался нефтяной битум марки БНС 90/10. В качестве полиэфиров - Лапролы 3003 и 3603 и полиизоцианат (IsoPMDI 92140 Lupranat M20S).

В работе исследовалось взаимодействие ПИЦ с битумом. Анализ ИК-спектров продуктов реакции показал, что в композиции битума с полиизоцианатом по сравнению с чистым полиизоцианатом существенно уменьшается пик на полосе 2274, что объясняется уменьшением концентрации N=C=O- групп в объеме материала, и расходом их на протекание реакций образования уретановой и мочевиной групп с гидроксильными и аминными группами битума - полосы поглощения 1597 (возможно 1459), 721 и 1663 см⁻¹. Так же ИК-спектры свидетельствуют о наличии полос поглощения соответствующей амидной 1719-1777 см⁻¹ группам образовавшимся в результате взаимодействия изоцианатной группы с карбоксильными группами асфальтогеновых кислот.

Такой же набор реакций характерен и для битумной композиции, содержащей кроме ПИЦ олигоэфиры. В этом случае возможно в случае протекания взаимодействия олигоэфира с изоцианатом образование трехмерной сетки, оказывающей влияние на свойства композиции. И действительно существенно (с 90 до 140°C) повысилась температура размягчения, эластичность – с 13 до 80% и другие показатели.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ДЫМООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Захарченко А.А., Ваниев М.А., Борисов С.В., Новаков И.А.
ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет
(ВолГТУ), г. Волгоград, Россия
E-mail: aliona.ryzhkina@mail.ru

В действующем в Российской Федерации СНиП 21-01-97 "Пожарная безопасность зданий и сооружений", дымообразующая способность, является одним из основных параметров пожарной опасности применяемых в строительстве материалов. Промышленные марки жестких ППУ относятся к горючим материалам с высокой дымообразующей способностью. Для снижения коэффициента дымообразования ППУ целесообразно использовать соли металлов.

В качестве дымоподавляющих агентов ППУ предложено использовать *o*-гидрофосфат (*o*-ГФМ) меди и *o*-борат цинка (*o*-БЦ). ППУ были получены на основе комбинации Фосполиола II с Лапролом 4003, антипиреном-модификатором полифосфатом аммония, в качестве отвердителя использовался полиизоцианат DESMODUR 44V20L, каталитическая система дибутилдилауринат олова–третичный амин. Экспериментальные данные по определению кислородного индекса и коэффициенту дымообразования при горении и тлении в табл.1.

Таблица 1. Результаты определения значения кислородного индекса (КИ) и коэффициентов дымообразования при горении ($D_{гор}$) и тлении ($D_{тлен}$)

Компоненты	Соотношение компонентов	КИ об. %	$D_{гор}$ м ² /кг	$D_{тлен}$ м ² /кг
ФП II :Л 4003	70:30	27.5	885	642
ФП II :Л4003:ПФА	65:35:35	31.5	659	549
ФГП:Л4003:ПФА:°ГФМ:°o-БЦ	65:35:35:3,5:3,5	36.5	569	519

Результаты оценки стойкости к горению образцов ППУ показали, что все они относятся к наивысшей категории стойкости ПВ-0. Наилучший эффект в части повышения значений кислородного индекса обеспечивается в результате введения в рецептуру ППУ комбинации *o*-бората цинка и *o*-гидрофосфата меди. Суммарное количество солей цинка и меди, составляющее 7 масс.ч (по 3.5 масс.ч каждого), обеспечивает достижение уровня КИ 36.5 об.%. В присутствии солей металлов $D_{гор}$ снижается на 35.8%, $D_{тлен}$ на 19.2%.

ПРОЧНОСТЬ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР С УЧЕТОМ ИХ ГЕОМЕТРИИ

Иванова-Мумжиева В.Г., Горенберг А.Я.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,
E-mail: viva@chph.ras.ru

В настоящей работе предлагается коррекция расчета прочности для полых стеклянных микросфер (ПСМ) марки МС-ВП-А9, изготовленных в АО НПО «Стеклопластик». Полые стеклянные микросферы хорошо подходят под определение "тонкая сферическая оболочка", для которых хорошо известны зависимости прочности и потери устойчивости при всестороннем сжатии. Эти формулы содержат удельную толщину стенки оболочки t/D , т.е. отношение толщины к диаметру. Возникает очевидный интерес измерить геометрию представительного числа отдельных частиц, а именно диаметр D и толщину стенки t по периметру их сечения (скола), вычисляя их средние значения.

Ранее такая методика с использованием РЭМ применялась нами для измерения толщины стенки ПСМ в широком диапазоне диаметров микросфер [1]. В настоящей работе полученные ранее зависимости значения средней толщины по периметру микросферы от диаметра были расширены зависимостями минимальной и максимальной толщины от диаметра.

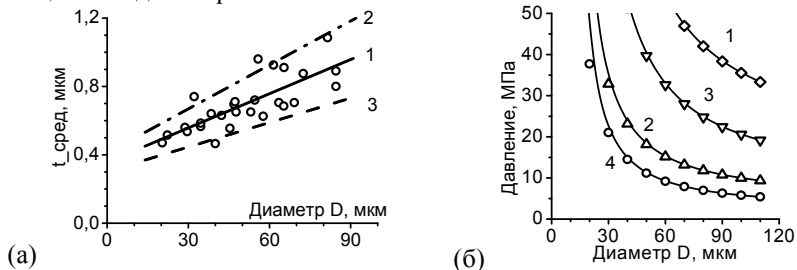


Рис. 1. (а) Средние толщины стенки $t_{\text{ср,ед}}$ (1) дополненные линиями максимальных $t_{\text{макс}}$ (2) и минимальных $t_{\text{мин}}$ (3) толщин стенки от D . (б) Давление потери устойчивости ПСМ при всестороннем сжатии от D .

На рисунке 1(а) приведена экспериментальная зависимость средней толщины $t_{\text{ср,ед}}$ стенки микросфер от их диаметра. Диаметр микросфер

меняется от 20 до 85 мкм, при этом $t_{\text{сред}}$ увеличивается от 0.45 до 1.1 мкм. Данные аппроксимируются прямой линией (1) $t_{\text{сред}} = A + B \times D$, где $A = 0.35717$, $B = 0.00667$ и D —диаметр микросферы. График 1(а) дополнен линиями аппроксимации минимальной (3) $t_{\text{мин}}$ и максимальной (2) $t_{\text{макс}}$ толщин стенки.

Давление потери устойчивости тонкой сферической оболочки, найденное по *линейной теории*, для коэффициента Пуассона $\mu = 0,3$ описывает формула (1):

$$p_{\text{с}} = \frac{2}{\sqrt{3(1-\mu^2)}} E \left(\frac{t}{R}\right)^2 = 1,21E \left(\frac{t}{R}\right)^2 \quad (1)$$

Для сферических оболочек истинные значения критических давлений лежат обычно гораздо ниже значений, найденных по линейной теории, и поэтому задача об устойчивости сферической оболочки обычно ставится как *нелинейная*. Решение известно как формула Муштари (2), которая имеет вид:

$$p_{\text{с}} = 0,34E \left(\frac{t}{R}\right)^2 = 1,36E \left(\frac{t}{D}\right)^2 \quad (2)$$

Можно предположить, что разная по периметру толщина сферической оболочки может влиять на давление потери устойчивости. Для ПСМ такое изменение толщины происходит плавно. Учитывая, что модель ПСМ это тонкая сферическая оболочка, можно рассчитать давление потери устойчивости с учетом средней и минимальной толщины стенки t ПСМ.

На рисунке 1(б) кривые рассчитаны 1 – по линейной теории и t средней, 2 – по нелинейной теории и t средней, 3 – по линейной теории и t минимальной, 4 – по нелинейной теории и t минимальной. Для тонкой сферической оболочки из хрупкого стекла момент потери устойчивости даже в локальном месте равносителен разрушению и является его критерием.

Работа выполнена по Государственному заданию ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН.

1. Горенберг А.Я., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М., Коростылёв Е.В. Связь морфологии и прочности пустотелых стеклянных микросфер. Сб. тезисов «Полимеры-2016», с. 101-103.

РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Ирдинкин С.А.¹, Ахмадуллин Р.М.², Шкодич В.Ф.²,
Раков А.В.¹, Антипин И.С.³

¹ООО ИВЦ «Инжехим», Казань, Россия

²ООО НТЦ «Ахмадуллины», Казань, Россия

³Казанский Федеральный Университет Казань, Россия

E-mail: shkodich@mail.ru

Полифениленсульфид (ПФС) суперконструкционный термопласт, необходимый для разработки наукоемких технологий. В России до 2021 г. ПФС промышленно не производили.

Для решения этой проблемы была разработана отечественная технология получения высокомолекулярного полифениленсульфида, мощностью 5 т/год. Процесс протекает в условиях некатализируемой жидкофазной высокотемпературной поликонденсации при $pH > 12$, по принципу олигомерных технологий с выходом $\sim 70\%$.

Варьирование технологических параметров (температуры, продолжительность синтеза) позволяет регулировать реологические и термические характеристики получаемого полифениленсульфида.

Выпущена опытно-промышленная партия гранулированного (ПФС-Г). Произведенный ПФС-Г имеет необходимый комплекс свойств для производства полимерных композиционных материалов методами экструзии, а по комплексу физико-механических свойств близок к марке Ryton@ XE5500BL ненаполненного полифениленсульфида применяемого в аэрокосмической индустрии.

ПФС-Г обладает температурами стеклования и плавления кристаллической фазы и требуемыми характеристиками к высокопрочным полифениленсульфидам. В сравнение с Ryton@ XE5500BL обладает более высокими механическими свойствами наряду с высоким удлинением при разрыве, более низким влагопоглощением, что характерно для линейного полифениленсульфида, макромолекулы которого образуют высокоупорядоченные надмолекулярные структуры.

Показана возможность путем направленной (со)поликонденсации и модификации полифосфатом кремния полифениленсульфида варьировать показатель текучести расплава и степень кристалличности для расширения марочного ассортимента.

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Каюмов М.Н.¹, Сазонов О.О.¹, Давлетбаев Р.С.², Панов Н.М.¹,
Давлетбаева И.М.¹

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,*

²*Казанский государственный энергетический университет,*
г. Казань, Россия

sazonov.oleg2010@gmail.com

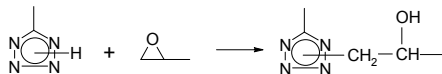
На основе аминокэфиров борной кислоты (АЭК) синтезированы полиуретаны. Для внесения пространственных затруднений в гиперразветвленную структуру АЭК были синтезированы терминированные гидроксильными группами аддукты (ЭМ) диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и моноэтаноламина. На основе соответствующих АЭК-ЭМ были получены полиуретановые плёночные материалы (АЭК-ЭМ-ПУ). Показано, что АЭК-ЭМ-ПУ проявляют относительно высокие значения механической прочности и модуль Юнга, которые меняются не аддитивно росту содержания ЭМ. Установлено, что паропроницаемость и газотранспортные свойства АЭК-ЭМ-ПУ возрастают с повышением содержания модификатора ЭМ в составе АЭК-ЭМ. Согласно полученным результатам изменения значений коэффициентов проницаемости и идеальной селективности для различных пар газов от содержания ЭМ проявляют неаддитивный характер. Полученные результаты согласуются с данными механических и физико-химических испытаний и подтверждают выводы об иерархической организации надмолекулярной структуры АЭК-ЭМ-ПУ и обусловленными этим обстоятельством размерами и химическим строением поверхности пор. Проявление же полимерными плёночными образцами высоких значений паропроницаемости свидетельствует о том, что граница раздела между порами является гидрофильной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-19-00136.

ЭПОКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, КАК СШИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Акамова Е.В., Мясникова В.С.
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru

N-H незамещенные тетразольные циклы представляют собой весьма реакционные функциональные структурные фрагменты, в частности, в относительно «мягких» условиях реагируют с различного типа алкилирующими агентами, например, с оксирансодержащими (эпоксидными) соединениями.



Учитывая множество вариантов введения тетразольного цикла в структуру макромолекул различных по природе полимеров, его можно рассматривать, как перспективную «якорную» функциональную группу для дальнейшей модификации высокомолекулярных соединений, в том числе, и для получения сетчатых, склонных к образованию гелей полимеров. В качестве сшивающих агентов для тетразолсодержащих полимеров могут быть использованы классические бифункциональные эпоксидные смолы. Строение получаемой указанным способом трехмерной сетки представляет собой сшитые между собой мостиковыми фрагментами эпоксидного соединения однотипные макромолекулы тетразолсодержащего полимера. Гораздо более разнообразная по строению пространственная сетка может быть получена при реакционном смешении тетразол- и оксирансодержащих полимеров, в макромолекулах которых гетероциклические фрагменты распределены случайным образом. В результате реакции «якорных» функциональных групп макромолекулярные клубки разнородных полимеров оказываются связанными в единое формирование, называемое парным полимером. Получаемая в результате макромолекулярных реакций трехмерная сетка может объединять цепочечные фрагменты с диаметрально противоположными свойствами: ионизирующиеся и неионгенные, гидрофильные и гидрофобные, гибкоцепные и жесткоцепные блоки. Подобные сочетания структурных фрагментов являются основой концепции создания «умных» полимерных материалов, включая и гелевые системы.

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНЫ –
ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРОИЗВОДСТВА
ООО «ГАЗПРОМ НЕФТЕХИМ САЛАВАТ»

Кирюхин А.М., Федорова З.Д., Хисамутдинова О.Ю., Алябьев А.С.
ООО «Газпром нефтехим Салават», Салават, Россия
E-mail: 28kam@snos.ru

Особенностью суспензионного метода получения полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) является наработка заметного количества побочного продукта – полиэтиленового воска (ПВ). Для выпуска трубных и литьевых марок ПЭВП при работе на титан-магниевого катализаторах различных производителей характерны значительные отличия в количестве и физико-химических характеристиках образующихся ПВ. При изменении технологических режимов получения ПЭВП исследованы характеристики нарабатываемых ПВ методами ДСК (прибор DSC Q2000) и ВЭЖХ (гель-хроматограф PL-GPC 220). Проведено сравнение ММР и теплофизических характеристик (данные ТГА и ДСК) импортных неокисленных ПВ: серии Coschem (Корея), серии Wiwax Wiraten (Польша), Polywax2000 (США) и др.

Нарабатываемые при производстве полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) низкомолекулярные полиэтилены (НМПЭ), по сравнению с ПВ имеют более высокие степени разветвленности и непредельности. Большинство промышленных партий НМПЭ характеризуется бимодальным ММР. Показано, что это вызвано примесями ПЭНП. Проведено сравнение свойств НМПЭ с характеристиками востребованных на рынке восков ПВ-200 и ПВ-300, выпускавшихся концерном Белнефтехим (Новополоцк). Также исследованы характеристики композиций производимых на ООО «ГПНС» НМПЭ и ПВ. Показано, что ни ПВ, ни НМПЭ, ни их композиты, не позволяют получить аналогов полиэтиленовых восков ПВ-200 и ПВ-300.

Таблица. Молекулярно-массовые характеристики НМПЭ и ПВ при выпуске различных марок ПЭВП на производства «ГПНС»

Образец	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	D
Типичный НМПЭ	2.4	5.2	34.3	2.2
Тугоплавкие НМПЭ	2.9-3.2	25-40	350-500	7.8-10.7
ПВ трубной марки, Kt № 3	0.23	2.2	196	8.8
ПВ литьевой марки, Kt № 1	0.26	2.9	93.2	9.3
ПВ-200	0.81	5.4	32	6.7

НОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГИБКИХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Киселёв А.Г., Мухаметова Г.М., Бузин Н.В., Гриднев А.А.
*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
E-mail: agkis@rambler.ru

В последнее время наблюдается растущий интерес к привлечению лазеров в производстве электронных компонент и интегрированных монтажных плат с целью упрощения производства и снижения веса электронных приборов. Предложенный десять лет назад немецкой компанией LPKF [1] метод прямого лазерного структурирования (DLS) нашел широкое применение в электронике для создания антенн в мобильных устройствах и трехмерных проводящих структур на литых монтажных основаниях (3D-MID). Данная работа направлена на установление состава лака и наполнителя.

Под методом прямого лазерного структурирования понимается нанесение токопроводящих дорожек на диэлектрики при помощи лазера. Сущность его заключается в покрытии поверхности подложки, обычно литьевого полимера, композитным лаком с последующим нанесением лазером необходимого рисунка/структуры. Лазерный луч разлагает и испаряет органическую компоненту лака, обнажая неорганическую составляющую с активатором меднения. После этого изделие химически меднят. Условия и состав меднящего раствора подбираются так, что медь оседает только в местах травления лазером [2]. Однако состав лака и наполнителя остается неустановленным.

Поскольку этот метод используется для создания примерно половины всех трехмерных проводящих структур на литых монтажных основаниях, разными исследователями были предприняты определенные попытки исследовать метод прямого лазерного структурирования и его усовершенствовать. В основном, были предложены различные композиционные материалы в качестве подложки, такие как, полиамиды, поликарбонаты, полистирол-малеиновый ангидрид, полифениленсульфид, полипропилен и другие полимеры. Эти материалы были экструзионно наполнены такими неорганическими наполнителями, как титан, алюминий, медный порошок, стеклянные волокна, соли меди [3, 4].

Цель работы – исследование особенностей стирол-метакрилатных полимеров в качестве связующего для неорганического наполнителя при нанесении токопроводящих дорожек на подложки под действием

лазера. В отличие от используемого некоторыми авторами подхода получения подложки посредством экструзионного наполнения, в данной работе для создания поверхности абляции был использован композитный лак. Стирол-метакрилатный лак, содержащий неорганический наполнитель, наносился на поверхность полимерных пластин (АБС-пластик). Такой подход, на наш взгляд, имеет определенные преимущества по сравнению с экструзионным наполнением. Во-первых, он позволяет использовать любую литую монтажную плату, что удешевляет производство. Во-вторых, использование лака позволяет легко менять поверхностные свойства подложки посредством изменения состава лака.

Исследованы различные стирол-метакрилатные композиты с минеральными наполнителями в качестве подложки при нанесении медных дорожек на поверхность с помощью лазерной абляции. Обработанные лазером части подложки химически меднились. Показано, что как недостаточный нагрев лазером подложки с нанесенным лаком, так и ее перегрев, негативно сказывается на проведении химического меднения. Были применены различные стирол-метакрилатные и чисто метакрилатные связующие. Измерение закономерностей лазерной абляции привело к выводу, что на успешном проведении химического меднения сказывается наличие в продуктах абляции остатков связующего, которое мигрирует в результате абляции на поверхность неорганического наполнителя, что препятствует последующему меднению обработанных лазером участков подложки. Применение шитых стирол-метакрилатных полимеров препятствует данной миграции и позволяет достигать устойчивого меднения обработанной лазером поверхности. Показано, что при правильном подборе параметров абляции в качестве наполнителя лака можно использовать различные мелкодисперсные минералы – тальк, окислы хрома и железа (охра).

1. Pat. EP 2267184 (publ. 2010). A method for plating a copper interconnection circuit on the surface of plastic device.
2. *Heininger N.* 3D-DLS Components for New Production Opportunities // *Microwave Journal*. 2012
3. *Balzereit S., Proes F., Altstadt V., Emmelmann C.* Properties of Copper Modified Polyamide 12-Powders and Their Potential for The Use As Laser Direct Structurable Electronic Circuit Carriers // *Mater. Sci.* 2018. V 23. P. 347.
4. *Jiratti T., Mavinkere R.S., Suchart S., Catalin I.P.* 3D-MID Technology for Surface Modification of Polymer-Based Composites: A Comprehensive Review // *Polymers*. 2020. V. 12. № 6. P. 1408.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ С ПОВЫШЕННОЙ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю.
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*
E-mail: kostromina.n.v@muctr.ru

Современной тенденцией при создании новых конструкционных полимерных материалов является применение смесевых композиций на основе реактопластов, модифицированных термопластами [1], [2].

В работе использовали эпоксициановый олигомер ЭД-20, ароматический диаминный отвердитель – диэтилтолуолдиамин DETDA 80. В качестве модификаторов использовались термостойкие термопластичные полимеры: полиэфиримид (ПЭИ), поликарбонат (ПК), полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭСФ), поливинилформальдегид (ВФ). Определена ударная вязкость связующих (А), прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$), прочность на изгиб, сдвиговая адгезионная прочность ($\tau_{сд}$), температуру стеклования (T_c) оценивали термомеханическим методом. Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица. Свойства связующих на основе ЭД-20

модификатор	A, кг·см/см ²	$\sigma_{сж}$, МПа	$\tau_{сд}$, МПа	T_c , °C
без модификатора	22	48	6.3	120
ПСФ	75	70	15.6	170
ПЭСФ	93	92	11.0	175
ПЭИ	62	105	11.5	158
ПК	48	112	12.3	160
ВФ	53	63	12.0	125

Показано, что введение в эпоксидное связующее термопластов позволяет повысить адгезионную прочность при сдвиге и ударную вязкость композиций.

1. Елбакиева А.В., Хлаинг З.У., Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальдегидом // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 6 (202). С. 32-34.

2. Малаховский С.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю. Связующие для углепластиков на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластом // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 5. С. 18-22.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

Курбатов В.Г.^{1,2}, Пугачёва Т.А.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: kurbatovvg@list.ru

Композиции на основе акриловых олигомеров в сочетании с аминокформальдегидными смолами находят широкое применение в различных областях техники. Такие системы должны быстро отверждаться до высоких содержаний сетчатого полимера. Ввиду этого необходимо оптимизировать процесс отверждения в частности по температуре, играющей важную роль в формировании сетчатой структуры.

Пленкообразующей основой являлся сополимер метилметакрилата (ММА)-стирола (СТ)-2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). В качестве отвердителей использовались гексаметоксиметилмеламин (ГМММ), тетрабутоксиметилгликолурил (ТБМГ), тетраметоксиметилгликолурил (ТММГ). Катализатором отверждения служила *n*-толуолсульфоновая кислота. Температура отверждения варьировалась от 155 до 215°C.

Показано, что при снижении температуры отверждения композиций от 215 до 155°C наблюдается уменьшение содержания сетчатого полимера с 90 до 15% при использовании в качестве отвердителей ГМММ и ТММГ. При этом предельное содержание гель-фракции для композиции на основе сополимера, содержащего 45% мол. ГЭМА остается соизмеримо независимо от температуры отверждения.

Снижение содержания ГЭМА в (мет)акриловом сополимере до 20% мол. приводит к более значительным изменениям в процессе отверждения. При использовании ТММГ и ТБМГ наблюдается снижение содержания гель-фракции как в начальные моменты времени, так и в конце отверждения. Для ГМММ температура оказывает влияние только на содержание гель-фракции в начальный момент времени. Это связано с тем, что ГМММ обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с производными гликолурила.

Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

ОЛИГОМЕРЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ГЕРМЕТИКОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Макущенко И.С., Смирнов Д.Н., Козлов И.А.
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Москва, Россия

E-mail: ivan.makushenko@yandex.ru

В авиационной промышленности применяется широкая номенклатура герметизирующих материалов. Полисульфидные герметики пользуются наибольшим спросом, т.к. они обладают комплексом уникальных свойств. Наибольшее распространение получили полисульфидные олигомеры, представляющие основу для тиоколовых герметиков, отечественных марок I и II, зарубежных марок LP-32 и LP-23, G-112 и G-21 [1,2].

На сегодняшний день активно набирает популярность альтернатива полисульфидному олигомеру – это гибридные олигомеры на основе полиуретана или полиэфира с концевыми меркапто ($-SH$) группами. Выпускаются данные полимеры под маркой «AR-полимер», «Р-3», «Р-5». Как и другие полисульфиды, гибридные олигомеры с меркаптогруппами имеют отличную адгезию к большому перечню материалов (бетон, древесина, стекло, металл и т.д.), являются стойкими к агрессивным средам, пожаробезопасны и имеют долгий срок эксплуатации. Одним из главных достоинств гибридных олигомеров являются низкая стоимость и экологичность производства в сравнении с обычными полисульфидными олигомерами [3].

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ активно проводятся исследования полисульфидных и гибридных олигомеров в качестве основных компонентов при производстве герметизирующих материалов авиационного назначения.

1. *Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А., Смылова Р.А.* Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л.: Химия, 1983. 128 с.
2. *Вахрушева Я.А., Смирнов Д.Н., Макущенко И.С.* Исследование сроков хранения герметиков на основе жидкого тиокола в ненапряженном состоянии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. № 9. Ст.09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.06.2022).
3. Полимер, содержащий тиоловые группы, и включающая его отверждаемая композиция: пат. 2015106941 Рос. Федерация. № 2617686; заявл. 20.09.2016; опубл. 26.04.2017.

ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Марамыгина Е.С.¹, Груздева М.А.¹, Пугачёва Т.А.², Курбатов В.Г.^{1,2}

¹*Ярославский государственный технический университет,*

Ярославль, Россия

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: kurbatovvg@list.ru

Катодное электроосаждение теоретически считается наиболее предпочтительным методом окраски, т.к. покрытия не подвержены воздействиям, отрывающим их от подложки, а также олигомеры в катионной форме дают щелочную реакцию, т.е. по своей природе являются ингибиторами коррозии. Таким образом, получение пленкообразующих, и в частности эпоксидных, для катодного электроосаждения и исследования их свойств является актуальной задачей.

В качестве пленкообразующих веществ использовались модифицированные диэтаноломином низкомолекулярные эпоксидные олигомеры (ЭО). Отвердителем выступал гексаметоксиметилмеламин (ГМММ), содержание которого варьировалось от 5 до 25% от массы олигомера. Катализатором отверждения служила *n*-толуолсульфоновая кислота. Отверждение проводилось при 180°C в течение 30 минут.

Для олигомера полученного при соотношении ЭО : ДЭА равном 1 : 1 рН составляет 7.8. При этом дальнейший рост рН до 8.1 приводит к укрупнению частиц олигомера и осаждению его из раствора. Для олигомера полученного при соотношении ЭО : ДЭА равном 1 : 2 рН при котором происходит потеря растворимости составляет 8.0. Дальнейшее увеличение рН до 8.2 приводит к получению устойчивой дисперсии олигомера.

Изучен процесс формирования покрытий из водоразбавляемых композиций на основе модифицированного ЭО. Показано, что с увеличением содержания ГМММ и катализатора отверждения наблюдается рост содержания сетчатого полимера в покрытиях. Установлено, что физико-механические свойства покрытий возрастают с увеличением содержания ГМММ. Также было показано, что с увеличением содержания катализатора отверждения до 10% прочность на удар и изгиб снижаются, что вероятно обусловлено протекающими процессами самоконденсации отвердителя. Это в свою очередь повышает хрупкость покрытий.

СОЗДАНИЕ В ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМСЯ СЛОЕ СМЕЖНЫХ МОНОЛИТНЫХ И ПОРИСТЫХ УЧАСТКОВ СКАНИРУЮЩИМ СВЕТОВЫМ ЛУЧОМ

Менсов С.Н.^{1,2}, Полуштайцев Ю.В.²

¹*Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева,*
²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*
Нижний Новгород, Россия
E-mail: mensov@iomc.ras.ru

Современным методом формирования полимерных 2D- и 3D-изделий сложной геометрии является оптическая стереолитография. Свойства и структура материала всего послойно печатаемого объекта задаются составом используемых фотополимеризующихся композиций (ФПК) и добавлением в них различных наполнителей. Создание же изделий, сочетающих фрагменты с разнородной структурой, в одном технологическом процессе открывает новый потенциал для оптической печати различных каркасов тканевой инженерии, пористых мембран и фильтров, проточных нано- и микрореакторов с высокой площадью рабочей поверхности.

Для решения задачи получения комбинированного пористо-монолитного материала с использованием композиции одного состава была исследована возможность управления процессом формирования структуры полимера за счёт различных режимов фотоиницирования полимеризации промышленного олигомера ОКМ-2 с добавлением 20% бутанола в качестве порообразующего агента. Было установлено, что пористый полимер самоформируется вследствие гетерофазного расслоения композиции при быстрой монолитизации её на участках с исходно большой концентрацией добавки. В то же время, стимулируя сканирующим световым пятном процессы диффузионного перераспределения компонентов ФПК, тем самым обеспечивая вытеснение порообразователя непосредственно из области полимеризации, можно создавать однородные участки полимерного слоя. Было показано, что эффективно это может быть достигнуто не только медленным перемещением пятна воздействия, но и неоднократным прохождением траектории сканирования. При этом общее время, затрачиваемое на формирование однородного полимерного трека при быстром повторяющемся сканировании, не превышает длительность формирования за один проход такого же по длине пористого полимерного участка.

ПОРИСТЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Михайлова С.Т.¹, Резниченко Д.С.², Соколов И.Е.¹

¹РТУ МИРЭА

²НИИЭМИ

Москва, Россия

E-mail: mst2904@mail.ru

Современный уровень развития техники и технологий требует создания новых эластомерных композиционных материалов (ЭКМ) с повышенными техническими характеристиками, работающих в еще более жестких условиях воздействия низких и высоких температур и различных сред.

Эластомерные материалы на основе наиболее распространённых фторорганических каучуков, представляющих собой сополимеры фтористого винилидена, тетрафторэтилена и гексафторпропилена по маслобензостойкости и теплостойкости превосходят большинство существующих эластомерных материалов на основе других синтетических каучуков. Однако использование фторкаучуков для получения пористых изделий ограничено в связи с наличием жесткой полимерной матрицы, что создает трудности при получении и регулировании пор в изделиях. [1]

В последнее время в промышленности активно применяются так называемые флюидные технологии, в которых используются вещества, находящиеся в сверхкритическом состоянии (СКС). [2]

В настоящей работе исследована возможность получения пористых эластомерных материалов на основе фторкаучука с использованием сверхкритической флюидной технологии.

Установлено, что основными параметрами, оказывающими существенное влияние на процесс порообразования в эластомерных материалах на основе фторорганических каучуков, являются время насыщения материалов двуокисью углерода, температура, давление насыщения и степень предварительного сшивания.

1. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / Нудельман З.Н. - М.: "ПИФ РИАС", 2007. 384 с.

2. McHugh Mark A., Krukonis Val. J. Supercritical Fluid Extraction: principles and practice. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994. 514 p.

ФОСФАТНЫЕ ЭПОКСИЭФИРЫ, ГИДРАТИРОВАННЫЕ
Порошковые фенольные связующие и их олигомер-
полимерные солевые структуры в технологии
наполненных пенококсобразующих огнезащитных
композитов

Николаев П.В., Константинова Е.П., Урматских С.Е., Птицын Д.А.
*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический
университет», Иваново, Россия*
E-mail: konst@isuct.ru

Фосфатные эпоксиэфиры (ФЭ) (олигоэфирфосфаты, олигоэфирфосфатполиолы) – аддукты оксидных олигомеров и ортофосфорной кислоты являются продуктами полифункционального назначения. ФЭ, полученные в среде гомоконденсирующихся растворителей-кетонов, содержат концевые 1,3-диоксолановые циклы. Они испытаны в качестве отвердителей-антипиренов в оксидных связующих, преобразователей металлов и ржавчины. В технологии различных лакокрасочных материалов ФЭ и их соли по эффективности диспергирования не уступают импортным аналогам. Кроме того, они улучшают свойства покрытий.

Высокую эффективность ФЭ показали в сочетании с гидратированным порошковым фенольным связующим (СФП) при получении пенококсобразующих покрытий. По сравнению с аналогами кратность пенококса возрастает в 1.5 раза, увеличивается адгезионная и когезионная прочность пенококса. Поверхность СФП проявляет высокую хемосорбционную способность по отношению к парам воды, содержащимся в воздухе. Совокупностью анализов показано, что продуктом хемосорбции является полимерный гидратный комплекс (ПГК) сетчатой структуры, образованный новолачным олигомером ($f=5-10$), уротропином ($f=4$) и водой (дипольная функциональность $f = 2$). Реакционная способность ПГК выше по сравнению с исходным СФП. ФЭ в кислой форме также катализируют гомоконденсацию СФП. Катализ водой и кислотами связан с участием данных веществ в лимитирующей стадии гомоконденсации СФП – переносе протона от фенольного гидроксила к атому азота уротропина. Напротив, в связующем резольный олигомер – СФП ФЭ ингибируют процесс взаимоотверждения олигомеров, что увеличивает жизнеспособность композитов.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА ПОЛУЧЕННОГО В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

Орган В.М.¹, Митрофанова Е.В.¹, Курбатов В.Г.^{1,2}

¹*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Проводящие полимеры и, в частности полианилин (ПАНИ) обладает широкой областью применения ввиду своих ценных свойств, таких как электрическая проводимость, окислительно-восстановительная активность, легкость синтеза, атмосферостойкость и др. Одним из способов получения ПАНИ является синтез в двухфазной системе «органический растворитель-вода». Актуальным представляется изучение влияния используемого органического растворителя на свойства ПАНИ.

ПАНИ был получен окислительной полимеризацией анилина в присутствии персульфата аммония в двухфазной системе «органический растворитель – вода». В качестве органических растворителей использовались гексан, дихлорэтан ксилол, метоксипропилацетат, толуол, хлористый метилен, хлороформ.

Исследована кинетика синтеза ПАНИ в двухфазной системе «органический растворитель-вода». Показано, что время индукционного периода, а также пиковая температура синтеза определяются природой выбранной органической фазы. С помощью УФ- и ИК-спектроскопии показано, что полимер содержащийся и в водной фазе, и в органической фазе обладает характерными для ПАНИ полосами поглощения.

Установлено, что используемый в качестве органической фазы органический растворитель влияет на выход получаемого ПАНИ. Отмечено, что в зависимости от используемого органического растворителя масса полимера, содержащаяся в водной и органической фазе различна.

С помощью газовой пикнометрии определены плотности ПАНИ. Показано, что используемый для синтеза органический растворитель оказывает влияние на плотность ПАНИ, выделенного как из водной, так и из органической фазы.

СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИМЕРА, ПОЛУЧАЕМОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИИ ОЛИГОМЕРНОГО АМИНОАМИДНОГО И АМИНОФЕНОЛЬНОГО ОТВЕРДИТЕЛЕЙ

Паль В.А., Черезова Е.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

E-mail: vikawooow@mail.ru

Для улучшения свойств эпоксидных покрытий в настоящее время используются композиции отвердителей с различающимися функциональными группами. В ходе данной работы изучено влияние условий отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 композицией олигомерного аминоксидного отвердителя Л-18 и аминоксидного отвердителя АФ-2. Соотношение ЭД-20:Л-18:АФ-2=100:55:15, по массе. Отверждение проводилось при трех режимах (без подвода тепла, термостатирование при 60°C (2 ч.), термостатирование при 40°C (6 ч.) и 100°C (6 ч.).

Методом ИК-спектроскопии показано, что степень конверсии эпоксидных групп в композиции, отверждаемой без подвода тепла, достигает 50%, полная конверсия эпоксигрупп отмечена при ступенчатом режиме, включающем последовательное нагревание при 40 и 100°C.

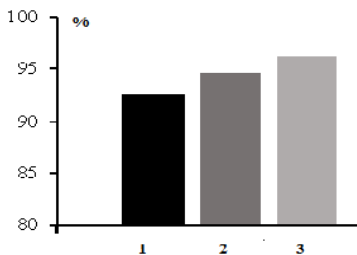


Рис. 1. Влияние условий отверждения на количество гель-фракции эпокси-полимера: 1 – без подвода тепла, 2 – 60°C (2ч.), 3 – 40°C (6 ч.) и 100°C (6 ч.)

При ступенчатом режиме отверждения у полимеров отмечаются повышение количества гель-фракции (рис. 1), прочности на удар с 60 до 80 см (ГОСТ 4765-73), прочности при изгибе с 6 мм до 4 мм (ГОСТ 6806-73), адгезионной прочности покрытия с 1 балла до 0 баллов (ГОСТ 31149-2014). При сочетании отвердителей в составе композиции на ДМА-графиках фиксируется один пик с температурой стеклования 97.2°C.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ОКСИДА ГРАФИТА НА ОСНОВЕ
СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА РАЗЛИЧНОЙ
ТОПОЛОГИИ. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Перепелицина Е.О.¹, Комендант Р.И.¹, Симбирцева Г.В.²,
Бабенко С.Д.², Курмаз С.В.¹

¹*ИПХФ РАН, Черногловка, Россия*

²*Филиал ФИЦ им. Н.Н. Семенова РАН, Черногловка, Россия*

E-mail: jane@icp.ac.ru

Получены новые композиционные материалы на основе биосовместимого сополимера N-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом 1,6-гександиола (ДМГД) разветвленного строения и сеччатого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) с оксидом графита (ОГ) в качестве наполнителя.

Две группы образцов – порошки полимерных композитов ОГ на основе амфифильного сополимера ВП-ДМГД с абсолютной величиной $M_w = 47.8$ кДа и $PD = 1.7$, полученные из его разбавленных растворов, и пленки полимерных композитов, приготовленные путем фотоотверждения полимерных композиций ВП-ДМТЭГ (40:60 мас.%) и диспергированного с помощью ультразвука ОГ (0.2-1 мас.%), а также соответствующие полимерные матрицы, не содержащие наполнитель, охарактеризованы методами ИК-, УФ- и видимой спектроскопии, динамического рассеяния света. Морфология поверхности пленок полимерных композитов ВП-ДМТЭГ-ОГ, полученных при различных временах ультразвуковой обработки, изучена с помощью оптической микроскопии.

Проведены высокочастотные (9.8 ГГц) и низкочастотные измерения (25 Гц - 1 МГц) комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности полимерных композитов и проанализированы их зависимости от топологии полимерной матрицы и условий формирования. На основе амфифильных полимеров с различной архитектуры и различных форм графеноподобных материалов могут быть получены гибридные материалы с ценными электрофизическими свойствами для биомедицинских приложений.

Работа выполнена по темам Гос.задания № АААА-А18-118112290069-6, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А19-119101590029-0.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИ

Полунин С.В.¹, Горбунова И.Ю.¹, Кербер М.Л.¹, Крючков И.А.²
¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия
²ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
автоматики им. Н.Л. Духова», Москва, Россия
E-mail: giy161@yandex.ru

При получении композиционных материалов на основе реактопластичных матриц важное значение имеют технологические свойства связующих. Поэтому исследование процессов их отверждения является актуальной задачей.

В работе исследовали влияние полисульфонов на особенности отверждения связующего на основе эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 и отвердителя – 4,4'-диаминодефинсульфона.

Реокинетику процессов отверждения исследовали методами постоянного сдвига и осцилляции на реометре Kinexus Ultra+ при температурах 160, 170 и 180°C, вязкоупругие свойства отвержденных систем исследовали методом ДМА на приборе DMA Gabo Eplexor, испытания прочности при изгибе проводили на машине Intron 3365, после испытаний были получены микрофотографии поверхности излома при помощи металлографического инвертированного микроскопа Olympus GX 53.

Введение термопластичного модификатора не меняет общего характера процесса отверждения, однако приводит к увеличению времени гелеобразования связующего, что связано с повышенной вязкостью реакционной смеси при добавлении полисульфона.

Модуль упругости отвержденных образцов по данным ДМА в присутствии термопласта понижается по сравнению с чистой отвержденной ЭД-20, что связано с пониженным модулем упругости самого полисульфона, и со снижением плотности сшивки. Температура стеклования модифицированных систем при этом меняется с повышением содержания термопласта по-разному в зависимости от вида полисульфона.

Прочность при изгибе проходит через максимум с увеличением содержания термопласта, микрофотографии свидетельствуют о различном характере разрушения образцов, модифицированных полисульфоном, по сравнению с чистой сшитой ЭД-20.

УСТОЙЧИВОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА НА ВОЗДУХЕ

Сачков Ю.И., Юнин П.А., Пахомов Г.Л.

Институт Физики Микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: sachkov@ipmrras.ru

Фталоцианин марганца (MnPc) парамагнитный комплекс со спином $3/2$, обладающий интересными, но до сих пор не вполне понятными электрофизическими свойствами в твердой фазе [1]. Одним из любопытных эффектов является появление большого количества кристаллических вискерсов при вакуумном росте слоев MnPc в магнитном поле [2], а также декорирование магнитных микроструктур – полей рассеяния доменных стенок или магнитных микрочастиц.

Основной проблемой при обсуждении результатов измерений почти всегда становится стабильность MnPc при обращении на воздухе [1], при этом координационные и редокс-процессы хорошо изучены для растворов, откуда и идёт их проецирование на кристаллическую фазу.

В данной работе изучено естественное старение MnPc, в виде упорядоченных вакуумно-осажденных пленок и кристаллического порошка, на воздухе и в инертной атмосфере (аргон). Используются методы микроскопии, рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии, масс-спектрометрии. По результатам наблюдений, мы не обнаружили химических превращений в твердотельных образцах MnPc даже при длительных временах экспозиции (месяцы). Характерные трансформации спектральных полос могут быть объяснены морфологическими процессами, т.е., изменениями в упаковке молекул, деградацией текстуры и пр., в основном – обратимыми. В инертной среде старение происходит медленнее, но по похожему механизму накопления примесей.

Полученные результаты важны для объяснения структурно-зависимых эффектов, например, магнитных или электрических, в молекулярных системах на основе сильно взаимодействующих металлокомплексов или олигомеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №20-72-00118.

1. *Yunin P.A., Sachkov Yu.I., Travkin V.V., Pakhomov G.L.* Stability of manganese(II) phthalocyanine films in ambient air // *Macroheterocycles*. 2022. DOI: 10.6060/mhc224426y

2. *Yunin P.A., Sachkov Yu.I., Travkin V.V., Skorokhodov E.V., Pakhomov G.L.* Nanostructuring of Mn(II)Pc thin films by vacuum deposition in a weak magnetic field // *Vacuum*. 2021. 194, 110584

СОЗДАНИЕ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО АЗИДСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА

Тарасов А.Е., Перепелицина Е.О., Романова Л.Б., Бадамшина Э.Р.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Звездообразные полимеры относятся к разветвленным полимерам, имеющим компактную структуру, представляющую собой центральное ядро с присоединенными к нему несколькими (как минимум тремя) линейными цепями, что определяет их уникальные реологические свойства и обеспечивает возможность использования в самых различных приложениях – биомедицине, наноэлектронике, в качестве компатибилизаторов полимерных смесей и т.д. Таким центральным ядром для формирования звездообразных полимеров может выступать неполный нитрат β -циклодекстрина (НЦД), который представляет собой полифункциональную молекулу, в которой часть гидроксильных групп замещена на нитратные. Благодаря возможности контролировать степень нитрования можно получать соединения с заданным количеством гидроксильных групп и исходящих от них соответствующим количеством лучей, используя различные реакции этих групп с подходящими мономерными/олигомерными молекулами.

Отметим, что в литературе отсутствуют сведения о получении звездообразных полимеров на основе НЦД и описании их свойств, в связи с чем нами была поставлена актуальная задача синтеза звездообразных полимеров на основе НЦД и замещенного оксетана, содержащего эксплозофорные группы (3,3-бис(азидометил)оксетана), и исследования структуры и свойств полученных соединений.

В результате разработан метод синтеза этих звездообразных полимеров. Методами жидкостной хроматографии, спектроскопии, термического анализа определены их структура и физико-химические свойства. Исследовано реологическое поведение синтезированных полимеров. Установлена более низкая степень кристалличности звездообразного сополимера на основе НЦД по сравнению с гомополимером 3,3-бис(азидометил)оксетана. Показано, что молекулярная масса полимеров зависит как от концентрации реагентов, так и от степени нитрования НЦД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2020-803)

ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЕ ПИГМЕНТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, ДЛЯ НАПОЛНЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ОЛИГОМЕРОВ

Терешко А.Е., Голиков И.В., Индейкин Е.А.
*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*
E-mail: tereshkoe@yustu.ru

В настоящее время на заводах, перерабатывающих железосодержащее сырье образуется значительное количество отходов в виде оксидов железа в различной степени окисления. Ряд предприятий перерабатывают выше упомянутые отходы в продукты для использования в качестве пигментов и наполнителей полимерных композиционных материалов [1, 2].

В связи с этим нами исследованы свойства и возможность использования для наполнения лакокрасочных покрытий пигментов, полученных из отходов производства Старооскольского металлургического комбината и пигментов, полученных из отходов производства ПАО «Северсталь».

Показано, что такие материалы могут быть использованы при изготовлении лакокрасочных материалов на основе алкидных, эпоксидных, уралкидных олигомеров, а также в порошковых красках. Сформированные покрытия имеют хорошую адгезию, стойкость к удару и блеск. Что касается коррозионной стойкости, то самые низкие противокоррозионные свойства относятся к алкидному связующему. Наиболее перспективным с точки зрения проявления противокоррозионных свойств — это покрытия на основе эпоксидных смол. Защитные покрытия на основе уралкидных пленкообразователей устойчивее покрытий на основе алкидных пленкообразователей, но уступают эпоксидным.

1. Сафиуллий М.И., Степин С.И. Синтез и исследование пигментных свойств продукта прокаливания смеси бегхаузной пыли и доломита. Вестник казанского технологического университета 14.11. 130-132. (2011).

2. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Ленинград: Изд-во «Химия» ленинградское отделение, 1987.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ

Терешков А.Г., Нелюб В.А.

*Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет),
Москва, Россия*

E-mail: atereshkov@emtc.ru

В мире активно ведутся работы с применением термопластов конструкционного назначения для создания углепластиков [1, 2]. В связи с чем, актуально создание отечественных термопластичных углеродных препрегов, способных перерабатываться в готовые изделия высокопроизводительными способами. Объектом исследования являются термопластичные препреги, изготавливаемые из углеродной ткани и термопластичного связующего. Целью работы является снижение затрат на изготовление изделий из углепластика и повышение их эксплуатационных характеристик путём оптимизации технологических параметров. Поставленная цель достигается путем обоснованного выбора связующего и наполнителя для изготовления препрега, разработку технологии формования и их технико-экономический анализ, проведения многокритериальной оптимизации технологических параметров и изготовление образцов композитов на основе термопласта. Выбрана технология электростатического напыления, определены следующие оптимальные параметры технологического процесса: температура печи подплавления – 350°C, скорость протяжки ленты – 8 м/мин., температура в печи удаления аппрета – 250°C, расстояние между каландрами – 0,2 мм.

Работа выполнена в рамках программы государственной поддержки центров Национальной Технологической Инициативы (НТИ) (Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» на базе МГТУ им. Баумана)

1. *Chukov D., Nematulloev S., Zadorozhnyy M., Tcherdyntsev V., Stepashkin A., Zherebtsov D.* Structure, Mechanical and Thermal Properties of Polyphenylene Sulfide and Polysulfone Impregnated Carbon Fiber Composites // *Polymers*. 2019. No 11. P. 684.

2. *Yao S.S., Jin F.L., Rhee K.Y., Hui D., Park S.J.* Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: a review // *Compos Part B Eng*. 2018. No 142. P. 50.

УДАРСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ И АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОМ

Третьяков И.В., Корохин Р.А., Солодилов В.И.

Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: TretiakovI.V@yandex.ru

Повышение ударостойкости полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ) – актуальная задача. В работе исследованы механизмы разрушения эпоксидных матриц, модифицированных полиэфирсульфоном и стеклопластиков на их основе в условиях низкоскоростного удара.

Установлено влияние полиэфирсульфона (ПЭС) на ударостойкость эпоксидных матриц (Эп) и стеклопластиков (СП) на их основе, определена остаточная прочность стеклопластиков после нанесения низкоскоростного удара.

Показано, что диссипативные свойства модифицированных матриц и стеклопластиков на их основе определяются фазовой структурой матрицы, образующейся в процессе отверждения исходно гомогенной полимерной смеси. При концентрации ПЭС до 10 мас.% в эпоксидном полимере образуются дисперсные фазы, обогащенные Эп, диаметром 1 – 6 мкм. При содержании ПЭС в Эп 15 – 20 мас.% образуется структура типа матрица – дисперсия, в которой непрерывная фаза обогащена ПЭС, дисперсная – эпоксидным полимером (инверсия фаз). На формирование фазовой структуры гибридных матриц значительно влияет армирующая структура волокон в ПКМ. Значительные изменения структуры видны при концентрации ПЭС 15 – 20 мас.%, инвертированные фазы вытянуты вдоль армирующих волокон.

Определена корреляция энергии разрушения однонаправленных СП и энергии разрушения модифицированных матриц. Увеличивая энергию разрушения эпоксидной матрицы, можно увеличить прочность ПКМ.

Добавление полиэфирсульфона в эпоксидную матрицу положительно сказывается на остаточных свойствах слоистого стеклопластика. С увеличением концентрации модификатора в Эп падение механических свойств СП из-за повреждений при ударе снижается.

Работа выполнена по Государственному заданию ФИЦ ХФ РАН.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ХРОМОФОРОВ В КОМПОЗИЦИОННОМ ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛЕ В ПРИЛОЖЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Фоминых О.Д., Шарипова А.В., Шалин Н.И., Балакина М.Ю.
*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: fod5@yandex.ru

Одной из ключевых стадий при создании материала с квадратичной нелинейно-оптической (НЛО) активностью является полинг, в ходе которого создается нецентросимметричная организация хромофоров, необходимая для проявления квадратичного НЛО отклика. Для разработки эффективного протокола полинга (выбора температуры, T_p , времени и величины приложенного электрического поля) необходима информация о локальной подвижности хромофоров и участков полимерной цепи. Она может быть получена на основе моделирования методом молекулярной динамики в приложенном электрическом поле. Были исследованы линейные метакриловые сополимеры с азо- и хиноксалиновыми хромофорами в боковых цепях, MMA-MAZ и MMA-MAQ, а также композиционные полимерные материалы с родственными хромофорами-гостями. Моделирование было выполнено в рамках двух подходов, отличающихся способом уравнивания полимерных систем, с помощью пакета программ GROMACS в силовом поле GAFF, а также Desmond с силовым полем OPLS3. Материал был упакован в ячейку с помощью компрессионного протокола (NPT ансамбль), на последней стадии моделирования было приложено постоянное электрическое поле различной напряженности от 100 до 1000 В/мкм. Степень ориентации хромофоров оценивалась по среднему углу между векторами дипольных моментов хромофоров и приложенным полем (GROMACS), либо по углу между общим дипольным моментом полимерного материала в ячейке и направлением приложенного поля (Desmond).

При фиксированной напряженности поля увеличение температуры приводит к росту степени упорядоченности хромофоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 21-13-00206).

1. Schrödinger Release 2021-4: Desmond Molecular Dynamics System, D.E. Shaw Research, New York, NY, 2021. Maestro-Desmond Interoperability Tools, Schrödinger, New York, NY, 2021.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАКРИЛОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ХИНОКСАЛИНОВЫМИ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ ХРОМОФОРАМИ

Фоминых О.Д., Шарипова А.В., Шалин Н.И.,
Калинин А.А., Балакина М.Ю.
*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: fod5@yandex.ru

Квадратичный нелинейно-оптический (НЛО) отклик полимерного материала, источниками НЛО активности которого являются дипольные хромофоры, определяется степенью упорядоченности хромофоров в результате их ориентации в приложенном электрическом поле, влиянием окружающей среды, молекулярными характеристиками самих хромофоров, а также их содержанием в материале. При достаточно высоком содержании хромофоров в полимере начинается их нежелательная агрегация, препятствующая созданию нецентросимметричного материала. Одним из способов ее предотвращения является ковалентное присоединение хромофоров к полимерным цепям.

В рамках молекулярного моделирования исследованы полимерные материалы с ковалентно присоединенными хиноксалиновыми хромофорами, а также композиционные материалы с близким мольным содержанием аналогичных хромофоров в полимерной матрице [1]; изучены особенности невалентных взаимодействий в них. Моделирование выполнено в аморфной ячейке (силовое поле OPLS4; программный комплекс Desmond [2]).

Показано, что при ковалентном присоединении хромофоров к полимерной цепи доля хромофоров, участвующих в невалентном связывании друг с другом, меньше, чем в случае композиционных материалов, т.е. ковалентное присоединение к полимерной цепи предотвращает выраженную агрегацию хромофоров, что может обеспечить стабильность НЛО отклика полимерного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 21-13-00206).

1. *Vakhonina T.A. et.al. // J. Appl. Polym. Sci., 2022, e52745.*
2. Schrödinger Release 2021-4: Desmond Molecular Dynamics System, D.E. Shaw Research, New York, NY, 2021. Maestro-Desmond Interoperability Tools, Schrödinger, New York, NY, 2021.

ОЦЕНКА ТЕПЛОЕМКОСТИ, ВЛАЖНОСТНОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РЯДА ЭПОКСИНОВОЛАЧНЫХ СМОЛ

Хамидуллин О.Л., Мадиярова Г.М.

*Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева - КАИ, Казань, Россия*

E-mail: gulnazka_madiyarova@mail.ru

Эпоксидные полимеры благодаря комплексу ценных свойств широко применяются в конструкционных композиционных материалах авиационной и космической промышленности, где влажность, значительные изменения температуры, нагрузки оказывают негативное влияние на свойства композита [1, 2]. По сравнению с волокном в композиционном материале, полимерная матрица более подвержена воздействию температуры и влаги [3, 4]. Поэтому важным является контроль таких параметров матрицы, как теплоемкость, тепловое и влажностное расширение.

В ходе работы экспериментально определены коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) эпоксидных полимеров на основе ряда эпоксисмола с различной степенью полимеризации и аминного отвердителя в широком интервале температур на термомеханическом анализаторе TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch). Теплоемкость исследуемых полимеров определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии на DSC 204 F1 Phoenix. Десорбция влаги изучалась на термогравиметрическом анализаторе при параллельном измерении. Влияние влаги на расширение образцов определено при сравнении КЛТР водонасыщенных и высушенных образцов. Анализ упруго-деформационных свойств проводился на динамическом механическом анализаторе DMA Q800 (TA Instruments). Экспериментально определены значения плотности сшивки исследуемых эпоксиполимеров и проведен сравнительный анализ термического расширения и теплоемкости эпоксиполимеров с различной плотностью сшивки. Показана зависимость теплофизических свойств от плотности сшивки полимера в различных физических состояниях. Анализируется коэффициент влажностного расширения и параметры процесса сорбции воды полимерами с различной плотностью сшивки на основе ряда эпоксисмола.

1. *Jones, F. and J. Foreman*, The response of aerospace composites to temperature and humidity, in *Polymer Composites in the Aerospace Industry*. 2020, Elsevier. P. 253.
2. *Panda, H., et al.*, *Durability Aspects of Structural Adhesive Joints*. 2020. P. 97.
3. *Krauklis, A.E. and A.T.J.P. Echtermeyer*, Mechanism of yellowing: Carbonyl formation during hydrothermal aging in a common amine epoxy. 2018. 10(9): P. 1017.
4. *Yang, Y., et al.*, Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin. 2015. 118. P. 111.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ

Харламова К.И., Ездаков Г.И., Симонов-Емельянов И.Д.
*ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова),
Москва, Россия*
E-mail: kharlamki@gmail.com

Тип дисперсной структуры определяет свойства полимерных композиционных материалов. Применение обобщенной модели позволило провести проектирование структуры (РС – разбавленные, ННС – низко-наполненные, СНС-1 – средне-наполненные до предела текучести, СНС-2 – средне-наполненные после предела текучести, ВНС – высоко-наполненные структуры) дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и изучить ее влияние на комплекс физико-механических характеристик [1].

В ходе работы было проведено моделирование дисперсной структуры ДНПКМ с наполнителями на основе диоксида кремния (стеклянные шарики фракции 200-300 мкм и 40-70 мкм (ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия); стеклянные сферы 0-50 мкм (ООО «Батолит», Россия)) в обобщенных (Θ) и приведенных параметрах (Θ/V , Θ/S_n). ДНПКМ на основе олигомерной матрицы ЭД-20 («Завод им. Я.М. Свердлова», Россия) и отвердителя ТЭТА (TDCC, США) с наполнителями получили путем смешения компонентов на ультразвуковом диспергаторе UP400St (Hielscher, Германия) на минимальной мощности. Образцы лопатки и бруски (тип 5, ГОСТ 12015-66) получали методом заливки в силиконовые формы. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 24 часов и в течении 6 часов при 80°C в термощкафу. Механическую обработку образцов проводили в соответствии с ГОСТ 11262-2017.

Установлено, что при введении дисперсных наполнителей, прочность при растяжении снижается из-за концентрации напряжении на частицах наполнителя при переходе от РС к СНС-2 и уменьшении значения параметра Θ до 0.5-0.4 об. д.

1. *Симонов-Емельянов И.Д.* Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы. 2020. № 1-2. С. 4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПАКОВКИ И МАКСИМАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ ПО ОЛИГОМЕРОЕМКОСТИ

Харламова К.И., Симонов-Емельянов И.Д.
«МИРЭА - Российский технологический университет»
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова),
г. Москва, Россия
E-mail: kharlamki@gmail.com

Разработана обобщенная модель и предложена классификация дисперсных систем по структурному принципу, определена связь структурных параметров со свойствами [1].

Одним из важных параметров для проектирования составов с разными типами структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) является упаковка и максимальное содержание дисперсного наполнителя ϕ_m [1].

Для определения упаковки и максимального содержания дисперсного наполнителя в ДНПКМ нами были разработаны специальные методики [1].

Хорошо известен метод определения маслосоемкости дисперсных наполнителей, который используется для оценки их свойств (ГОСТ 21119.8-75). Метод маслосоемкости был нами унифицирован и введен новый критерий для завершения процесса поглощения льняного масла, который позволяет более объективно рассматривать этот процесс и определять параметр ϕ_m . Установлено, что критерием является формирование из дисперсного наполнителя и льняного масла монолитного шара с матовой поверхностью.

В работе приведена новая унифицированная методика для определения параметра ϕ_m , в которой используется в качестве рабочей жидкости вместо льняного масла низковязкий эпоксидный олигомер, что позволяет учитывать явления на границе раздела фаз при создании ДНПКМ на олигомерной основе.

Представлены данные по олигомероемкости (Y , г/100 г), расчетные формулы для определения параметра ϕ_m для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния с разным размером частиц (от 0,045 до 250 мкм) и проектирования составов ДНПКМ с разными типами структур.

1. *Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Physical and Chemical Fundamentals of Building the Structure of Dispersed Filled Polymer Composite Materials and Nanocomposites // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. Т. 899. С. 694.*

ВЗАИМНОЕ УСИЛЕНИЕ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА И ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА В ЗОНЕ ИХ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА

Хозин В.Г.¹, Низамов Р.К.¹, Гиздатуллин А.Р.²

¹*Казанский государственный архитектурно-строительный
университет, Казань, Россия,*

²*ООО «КазИнжПроект», Казань, Россия*

E-mail: Khozin.vadim@yandex.ru

Рассмотрены два варианта совместной работы (деформирования под нагрузкой) бетона и эпоксидного композиционного материала в изгибаемой конструкции - балке. В первом – одноосно ориентированный эпоксидный базальтопластик в виде круглых арматурных стержней, установлен при бетонировании балки в нижней (растянутой) зоне ее сечения. Во втором – эпоксидное покрытие, хаотически армированное рубленым базальтовым волокном (длина 10-12 мм, диаметр 13 мкм), нанесено слоем 3 мм на нижнюю поверхность железобетонной балки. Бетон – жесткий хрупкий материал (удлинение при разрыве 0.03%), будучи адгезионно связанным с поверхностью базальтопластиковой арматуры, более податливой (удлинение 2%), «сдерживает» ее деформирование при нагружении. Заменяя большой диаметр полимеркомпозитной арматуры (ПКА) на меньший (при сохранении суммарной площади сечения), можно увеличить ее жесткость и снизить прогиб всей балки при нагружении. Эксперименты подтвердили «эффект малых диаметров» ПКА в повышении несущей способности бетонных балок (нагрузка на балку при равном прогибе возрастает на 50%).

Образование трещин в растянутой зоне железобетонных балок определяет их предельное состояние при расчете, поскольку приводит к коррозии стальной арматуры под влиянием внешней агрессивной среды. Нанесение эпоксидных покрытий не только защищает бетонную конструкцию от коррозии, но и существенно повышает трещиностойкость бетона растянутой зоны изгибаемой балки. При ее нагружении трещины в бетоне образуются на расстоянии на 3-4 см выше нижней грани балки, в то время как без покрытия трещины развиваются сразу с нижней поверхности балки. Изгибающий момент образования трещин в балке с покрытием возрастает до 2.5 раз, а ширина раскрытия трещин в бетоне уменьшается до 3-4 раз, то есть налицо рост несущей способности железобетонных конструкций, обусловленный ростом деформативности бетона «в зоне влияния» эпоксидного покрытия, более прочного и более податливого при механическом нагружении.

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ КРЕМНЕЗОЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗЛИЧНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хозин В.Г.¹, Абдрахманова Л.А.¹, Низамов Р.К.¹, Обухова В.Б.²

¹*Казанский государственный архитектурно-строительный
университет, Казань, Россия,*

²*ООО «ХИМУНИВЕРС», Казань, Россия*

E-mail: Khozin.vadim@yandex.ru; laa@kgasu.ru; nomak_kazan@mail.ru

Кремнезоли представляют собой лиофильные коллоидные системы с наноразмерными частицами, как правило, сферической формы. Поверхность ядра коллоидной частицы, состоящей из диоксида кремния SiO₂, покрыта силанольными группами Si-OH. При связывании гидроксид-ионов наблюдается рост доли полимерных структур. Особенность полимеризации кремнезема заключается в том, что уже при небольшой степени полимерности ионы образуют циклические формы, которые сшиваются в параллельных плоскостях в плотные трехмерные структуры с минимальным количеством силанольных (Si-OH) групп, и появляются объемные структуры с последующим ростом вплоть до образования дисперсных частиц.

Для модификации материалов различного функционального назначения использованы промышленно выпускаемые кремнезоли, стабилизированные ионами натрия, аммония и алюминия с массовой концентрацией диоксида кремния от 15 до 40 масс.%. Переход золь-гель происходит на различных по природе поверхностях компонентов строительных композитов, примеры которых рассмотрены в работе [1]. Системы могут характеризоваться слабым или сильным взаимодействием подложка - золь. Возможны различные механизмы осаждения частиц золя на поверхности подложки. Такие параметры, как природа и шероховатость поверхности, удельная площадь, будут оказывать влияние на формирование геля. Например, в цементных системах коллоидные частицы взаимодействуют с гидроксидом кальция, образующимся при гидратации цемента, что повышает тиксотропность цементной пасты, упрочняет структуру и снижает свободную воду. Для полимерных систем, например, в древесно-полимерных композитах, эффект усиления обусловлен уменьшением концентрации кислотных центров на поверхности древесных частиц в результате их химического взаимодействия с кремнезолем и снижением капиллярной пористости наполнителя при образовании «стеклоподобной» пленки на поверхности древесных частиц.

1. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 25.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОРАСТВОРИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОКРАСКИ В МАССЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хромов А.В.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: arkadiy18@ya.ru

В настоящее время для окрашивания полимерных материалов в массе используются в основном специальные высокодисперсные выпускные формы пигментов. Главным недостатком пигментов является то, что они гетерогенны по отношению к окрашиваемому материалу, частицы пигментов становятся центрами накопления напряжений, что приводит к ухудшению прочностных свойств окрашенных ими полимеров. Окраска полимера низкомолекулярными органорастворимыми красителями обычно связана с их миграционной неустойчивостью, возгонкой и недостаточной растворимостью, что приводит к дефектам окраски.

Гибридные полимерорастворимые красители, состоят из ковалентно связанных хромофорной и олигомерной частей. Их применение может решить часть проблем, связанных с окраской полимеров пигментами и органорастворимыми красителями.

Хромофорная и олигомерная часть имеют функциональные группы, способные количественно вступать между собой в необратимую реакцию, образуя ковалентную связь между частями молекулы такого гибридного красителя.

В случае олигомерной части наиболее интересны эпоксидные группы. Они достаточно высокоактивны и необратимо реагируют с широким спектром функциональных групп.

Ответной частью для этих групп, могут служить различные функциональные группы, присутствующие в структуре красителей. например карбоксильные и арилсульфамидные, которые не сопряжены с хромофором и мало влияют на его спектр поглощения. В этом случае мен между спектрами поглощения исходного и конечного красителей наблюдается сдвиг не более чем на несколько нанометров. Положение максимумов поглощения в этом случае не зависит от длины олигомерной части такого красителя. Красители могут быть, как обычные, так и, флуоресцентные, и т.д.

Хромов А.В., Смирчек В.А // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 12. С. 23-26.

ЭПОКСИ-АМИННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАМИ

Цыклинская А.М.^{1,2}, Бирин К.П.¹, Жаворонок Е.С.³, Сенчихин И.Н.¹

¹ИФХЭ РАН, Москва, Россия

²РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: Kaliby@yandex.ru

Эпоксидные олигомеры являются удобными матрицами для создания композиционных материалов. Введение в них различных модификаторов позволяет направленно изменять свойства отвержденных композиций для конкретной области применения. Одними из перспективных модификаторов являются производные порфириновых макроциклов, обладающие фотосенсибилизирующими свойствами. В настоящей работе исследована возможность модифицирования эпокси-аминных систем тетрафенил- и мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирином для создания новых биоцидных полимерных покрытий.

В качестве объектов исследования выбраны диановый эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 с $M_n=382$ и отвердитель – олигооксипропилендиамин Jeffamine (Hunstan) с $M_n=230$. В качестве модификатора были использованы мезо-тетра(4-карбоксифенил)порфирин (Merck) и тетрафенилпорфирин, синтезированный нами по классической методике [1]. Растворы порфиринов в хлороформе смешивали последовательно с олигоамином и ЭО, взятых в стехиометрическом соотношении. Отверждение полученных композиций проводили по ТГТ-диаграммам [2].

Экспериментально определена растворимость замещенных порфиринов в олигомерах, а по методу аддитивных групповых вкладов (подход Д.В. ван Кревелена) рассчитаны параметры растворимости. В результате отверждения получены стеклообразные полимерные пленки с различным содержанием замещенных порфиринов, исследованные методами электронной спектроскопии поглощения, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Проведена оценка биологической активности полученных материалов по отношению к тестовым грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам, и сделан вывод о перспективности исследования полученных систем и разработки на их основе новых биоцидных материалов.

1. Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J. D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L.// J. Org. Chem. 1967. 32. P. 467.

2. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N.// J. App. Polym. Sci. 2020. 137. P. e49373.

ПРОЧНОСТЬ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК ВОЛОКНИСТЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Черевинский А.П., Пономаренко А.Д., Шапагин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Россия*

E-mail: Cherevinskiy@mail.ru

Важной задачей при получении полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных конструкционными волокнами, является обеспечение хорошего адгезионного контакта на межфазной границе волокно – полимер, который на стадии пропитки волокнистого наполнителя определяется его смачиванием связующим. Ранее, нами было разработано микромеханическое устройство определения краевых углов смачивания моноволокна тестовыми жидкостями и формирования межфазной границы моноволокно-связующее (Drop-Sting test) по методике, описанной в патенте на изобретение № 2750491.

Адгезионные соединения были созданы с помощью эпоксидного олигомера (ЭД-20, Россия), отвержденного полиэтиленполиаминном (ПЭПА), и конструкционных волокон: углеродное, арамидное, стеклянное. Методами краевых углов смачивания, электронной сканирующей микроскопии, физико-механическими исследованиями и плазмохимического травления изучены энергетические характеристики моноволокон, адгезионная прочность на межфазной границе волокно – отвержденное связующее и влияние травления в плазме воздушного разряда на смачиваемость волокна и адгезионную прочность в системе.

Исследован механизм разрушения элементарных ячеек ПКМ, определены прочности межфазных границ при извлечении моноволокон различной природы из отвержденных связующих. Измерены энергетические характеристики поверхности тестовых волокон и показана кинетика их изменения в процессе плазмохимического травления. Построены кинетические зависимости влияния травления в плазме воздушного разряда на адгезионные характеристики элементарной ячейки ПКМ. Изучены структурные изменения поверхности волокон после физической модификации. При исследовании арамидных волокон получена информация о внутренней структуре моноволокна и прочности между структурными элементами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00722).

*Олигомеры и полимеры в
медицине и биологии.
Природные олигомеры*

БИОСОВМЕСТИМЫЙ ПОЛИМЕР И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Алейник Д.Я.¹, Чесноков С.А.^{1,2}, Егорихина М.Н.¹, Юдин В.В.^{1,2},
Морозов А.Г.², Ковылин Р.С.², Линькова Д.Д.¹, Рубцова Ю.П.¹,
Чарыкова И.Н.¹

¹ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия

²Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: daleynik@yandex.ru

Одним из трендов современного медицинского материаловедения является разработка синтетических биосовместимых пористых материалов, обладающих биологической активностью. Разработан биосовместимый пористый гибридный полиакрилат - полилактидный материал. Образцы материала в процессе формирования нагружали васкуло-эндотелиальным фактором роста (VEGF) или молекулами с антибактериальной активностью. В качестве модельных сред использовали фосфатный буфер для пассивной биодеградации, 0.25% раствор трипсина в фосфатном буфере и/или в Версене для активной биодеградации. Концентрацию VEGF определяли методом твердофазного иммуоферментного анализа, используя наборы реагентов фирмы «eBioscience», USA на анализаторе «Sunrise», Австрия. Для определения содержания веществ, обладающих бактерицидной активностью, использовали метод жидкостной хроматографии (жидкостной хроматограф «Knauer», Германия). Для подтверждения бактерицидной активности исследуемого вещества использовали доско-диффузионный метод и культуру изолята *Staphylococcus aureus* штамм 191.

Исследование динамики выделения VEGF показало, что активный выброс фактора происходит в течение первых суток после начала исследования, с последующим резким снижением. Антибактериальный препарат выделялся из материала до 21 дня, с постепенным снижением концентрации. Показана возможность функционализации разработанного полимера, требующая различных подходов в зависимости от природы БАВ.

Работа выполнена в рамках реализации проекта "Приоритет - 2030".

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ СОСУДИСТЫЙ ПРОТЕЗ МАЛОГО ДИАМЕТРА С АТРОМБОГЕННЫМ И ПРОТИВОМИКРОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ: РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Антонова Л.В., Кривкина Е.О., Барбараш Л.С.

*Научно-исследовательский институт комплексных проблем
сердечно-сосудистых заболеваний, Кемерово, Россия*

E-mail: antonova.la@mail.ru

Создание сосудистых протезов с атромбогенной и противомикробной поверхностной модификацией – эффективный способ профилактики инфицирования и тромбирования имплантируемых устройств. **Цель** – разработать биодеградируемые сосудистые протезы различного полимерного состава с атромбогенным и противомикробным лекарственным покрытием и провести комплексную оценку биосовместимости и долгосрочной эффективности в эксперименте. **Материалы и методы.** Методом электроспиннинга изготовлены сосудистые протезы диаметром 4 мм поли(3-гидроксibuтирата-ко-3-гидроксивалерата) (PHBV) и поли(ε-капролактонона) (PCL). Проведено поверхностное модифицирование стенки протезов катионным амфифилом (А) и илопростом (По) посредством комплексообразования с поливинилпирролидоном (PVP). Оценены физико-механические, структурные, гемосовместимые и бактериостатические свойства протезов; скорость высвобождения (По/А), долгосрочная проходимость и ремоделирование протезов на модели овцы. **Результаты.** Поверхностное модифицирование (По/А) не меняло структуру поверхности протезов. Выход (По) выявлен в течение 20 суток. (А) оставался на поверхности сосудистого протеза. Процедура полимеризации с помощью ионизирующего излучения снизила в 1,6 раза предел прочности протезов и в 1.4 повысила их модуль Юнга, ($p < 0.05$). Присоединение (По/А) привело к 6-кратному снижению агрегации тромбоцитов к поверхности протезов и стойкому бактериостатическому эффекту. Спустя 6 месяцев имплантации в сонную артерию овец проходимость протезов PCL/PVP/По/А составила 50.0%, тогда как в группе PHBV/PCL/PVP/По/А – 0%. **Выводы.** Сосудистые протезы PCL/PVP/По/А обладали высокой биосовместимостью и долгосрочной проходимостью с полноценным ремоделированием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №20-15-00075).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФЕРМЕНТА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ РЫБНОГО КОЛЛАГЕНА НА ОБРАЗОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ПЕПТИДОВ

Валетова Н.Б., Часова В.О., Семенычева Л.Л.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Основной задачей тканевой инженерии является создание клеточных матриц (скаффолдов) с последующим образованием сложных клеточных композиций. При получении скаффолдов применяют протеолитические ферменты, гидролизующие пептидную связь белков с целью образования новых связей уже в скаффолде, при этом отмечается влияние молекулярно-массовых характеристик (ММХ) используемого полимера на свойства получаемых матриц [1, 2].

Целью данной работы является анализ влияния природы ферментов: панкреатина, тромбина и трипсина, а также их концентрации, на изменения ММХ в процессе ферментативного гидролиза рыбного коллагена (РК), выделенного из кожи трески. Главной задачей при этом стал контроль ММХ гидролизата коллагена в течение длительного времени.

Выделение РК осуществляли согласно методу [3]. Ферменты панкреатин, трипсин и тромбин – коммерческие продукты с известной протеолитической активностью. Ферментативный гидролиз проводили в водном растворе с рН ~7.2-7.4 в стандартных условиях. ММХ белка до и после гидролиза контролировали методом ГПХ. Во всех случаях основная часть высокомолекулярного РК подвергается ферментативному разрушению в течение первой минуты. В продуктах гидролиза преобладают олигомерные пептиды с ММ ~10 кДа. Концентрация фермента мало влияет на ММХ конечного продукта разрушения белка. В процессе контроля за ММХ пептидов в растворе в течение трех суток установлено полное исчезновение фракции коллагена с ММ больше 20 кДа в случае панкреатина и трипсина. В присутствии фермента тромбина фракция с ММ более 20 кДа при всех субстрат-ферментных соотношениях остается в растворе.

1. *Narayanan K.B., Han S.S. // Enzyme and Microbial Technology. 2022. V. 155. P. 109990.*

2. *Semenycheva L.L., Egorikhina M.N., Chasova V.O., Valetova N.B., Kuznetsova Y.L., Mitin A.V. // Mar. Drugs. 2020. V. 18. P. 208.*

3. Патент РФ 2567171. Способ получения искусственной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена.

ОДНОНИТЕВЫЕ ОЛИГОНУКЛЕОТИДЫ КАК ОЛИГОМЕРЫ: ЗАВИСИМОСТЬ АДсорБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ

Горшков А.В., Роздина И.Г., Евреинов В.В.
ФИЦ химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва
E-mail: irozdina@mail.ru

ДНК и РНК - высокомолекулярные гетерополимеры, играющие главную роль в управлении процессом биосинтеза белков, состоят из последовательности связанных в цепь нуклеотидов. Благодаря свойству комплементарности, нуклеотиды попарно взаимодействуют как в одной цепи, так и между соседними, образуя сложные пространственные структуры, определяемые *последовательностью* составляющих цепь звеньев.

Для чтения *текстов* таких последовательностей и отбора важных для биологии олигонуклеотидов применяются методы хроматографии. Для этого структура ДНК переводится в однонитевое состояние (*он – ДНК*), в котором адсорбционные свойства оказываются весьма схожими со свойствами синтетических олигомеров с функциональными группами. Цепочечная структура *он-ДНК* приводит к фазовому характеру адсорбции, происходящий в узком диапазоне состава растворителя. Для понимания закономерностей разделения таких олигонуклеотидов используется модель адсорбции решеточной цепи.

В простейшем случае *он-ДНК* представляет собой олигомер с концевыми группами, составленный из одинаковых нуклеотидов, $X'(dX)_nX'$, где $n = 5 - 50$. Разделение таких последовательностей в градиенте растворителя аналогично разделению синтетических олигомеров, и отображает их ММР. Вблизи критической точки адсорбции разделение по массам исчезает. Наличие критической точки дает возможность определить эффективные энергии адсорбции различных нуклеотидов, тем самым, предсказать разделение разных последовательностей *он-ДНК*. Коэффициент корреляции между расчетным и экспериментальным временем удерживания $R^2 = 0.98$.

Разделение *текстов он – ДНК* в критической точке определяется дисперсией энергии адсорбции нуклеотидов. Для адсорбции на гидрофобной поверхности дисперсия порядка kT , так что разделение олигонуклеотидов с $n = 5 - 30$ в основном определяется средним составом. Разделение таких гетерополимеров можно описать аналитической теорией.

3D- И 2D-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОСИЛАНОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ В РАМКАХ МНОГОФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Дзеранов А.А.¹, Павленко А.А.¹, Бондаренко Л.С.¹,
Джардималиева Г.И.^{1,2}, Тропская Н.С.^{1,3}, Кыдралиева К.А.¹

¹Московский авиационный институт, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³НИИ СП им. Н. В. Склифосовского, Москва, Россия

E-mail: arturdzeranov99@gmail.com

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по созданию нетоксичных многофункциональных магнитных материалов, обладающих как высокой коллоидной стабильностью, так и высокой намагниченностью. Тетраэтоксисилан (ТЭОС, Т) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС, А) активно используются в биомедицинской области, в частности используются в качестве полимерной защитной оболочки, ковалентно связанной с магнетитом (Fe_3O_4 , М), что позволяет получать функциональные гибридные материалы, которые применяются в доставке лекарственных средств и для иммобилизирующего агента для органических соединений. Нами не было найдено работ, в которых проведён системный анализ по поиску оптимальных параметров получения систем Т-А и М-Т-А, например, максимальный выход готового продукта реакции и значимый заряд поверхности, что обусловило выбор цели данной работы.

Настоящее исследование посвящено оценке влияния условий синтеза 3D- и 2D-сополимеров (на поверхности наночастиц магнетита) ТЭОС и АПТЭС на их состав, выход, значение дзета-потенциала, магнитные свойства и текстурные характеристики продуктов реакции.

В результате многофакторного анализа, проведенного методом планирования эксперимента, была построена статистическая модель, предсказывающая по заданным условиям реакции 3D- сополимеризации ТЭОС и АПТЭС значения откликов. Анализ показал, что наиболее значимым фактором, влияющим на значение дзета-потенциала частиц и на выход продукта, является соотношение Т:А. Наибольшее значение дзета-потенциала (30 мВ) было получено при соотношении Т:А=1:0.25, наибольший выход готового продукта (4.54 г) – Т:А=1:1. Образцы, полученные при соотношении 1:0.5 обладают наибольшей площадью поверхности (70 м²/г) и наименьшим размером (50 нм).

Получены образцы 2D-сополимеров на основе наночастиц магнетита и силоксанов с различными условиями реакции (30-50°C, 1-24 ч, Т:А, М:ТА) методом золь-гель синтеза. Определены оптимальные условия получения нанокомпозита М-Т-А (40°C, 1 ч, Т:А=1:0.5) М:ТА=1:2 и М:ТА=1:1 по величине дзета-потенциалов (39 и 35 мВ), выходу продукта (1.92 и 3.19 г). Намагниченность насыщения образцов равна 27.6 и 31.2 эме/г соответственно, площадь поверхности – 32.3 и 22.9 м²/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранта РФФ 22-73-10222.

ПРОИЗВОДНЫЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ ПРОМОУТЕРОВ АДГЕЗИИ

До Тхи Къеу Лоан, Петрова О.О., Франов В.А.,
Карасева Ю.С., Черезова Е.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*

E-mail: cherezova59@mail.ru

Важной экономической и экологической задачей является комплексное использование не только всей перерабатываемой древесной биомассы, но и вторичное использование продуктов, получаемых из отработанных целлюлозосодержащих материалов. Это определяет перспективность исследований в области технологии повторной переработки целлюлозосодержащих материалов и расширения областей их использования.

В ходе данной работы исследовано влияние олигомерной добавки (ПК-3*) из макулатурного картона (содержание лигнина ~11.8%, целлюлозы – 75%; содержание >COOH – 10.0%, >C(O)H – 3.4%), полученной путем деструкции в растворе $TiCl_4$ в гексане, на адгезионные и физико-механические свойства резины на основе каучуков СКИ-3 и СКД. Резина предназначена для изготовления промежуточного слоя напорных рукавов. ПК-3 вводили в резиновые смеси в количестве 2.0-3.0 мас.ч. Предварительно проведен расчёт совместимости СКИ-3, СКД, и целлюлозы методом Гильдебранда-Скетчарда, который показал, что используемые компоненты имеют близкие параметры растворимости, на основании чего сделан вывод о хорошей совместимости компонентов.

Адгезионные свойства испытуемых материалов с латунированным металлическим кордом 4Л15 и полиэфирным кордом НПЭф 111 текс определяли по ГОСТ 14863-69, физико-механические свойства – по ГОСТ 270-75.

Установлено, что введение ПК-3 позволяет повысить прочность связи резина-металлокорд максимально на 60%. Прочность связи резина-полиэфирный корд у вулканизатов с ПК-3 также выше значений контрольного образца.

На физико-механические показатели (условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, твёрдость по Шору А, эластичность по отскоку) введение ПК-3 практически не влияет.

*Образец порошкового картона ПК-3 предоставлен сотрудниками Института химии Коми ФИЦ «Коми научный центр УРО РАН» Л.А. Кувшиновой, Е.В. Удоратиной.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЛАГЕНА - РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ СКАФФОЛДОВ

Егорихина М.Н.¹, Семенычева Л.Л.², Часова В.О.², Кобякова И.И.¹,
Рубцова Ю.П.¹, Захарычев Е.А.², Алейник Д.Я.¹

¹ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия
²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: egorihina.marfa@yandex.ru

Неотъемлемой частью современной регенеративной медицины является тканевая инженерия, основанная на скаффолд технологиях. Лидирующие позиции среди материалов для тканевой инженерии занимают биополимеры, в частности коллаген и фибриноген. При разработке технологии формирования скаффолдов важно понимание свойств исходных материалов и механизмов обуславливающих формирование структуры. Последнее во многом определяет свойства скаффолдов. Наша работа посвящена выявлению особенностей молекулярных характеристик коллагенов, отличных по видовому происхождению (бычий - БК и рыбный - РК) и их изменений при ферментативном гидролизе в условиях формирования скаффолдов.

Было установлено, что ТК и БК имеют разные исходные молекулярно-массовые параметры, при этом в процессе гидролиза основная часть двух белков гидролизуетя протеолитическими ферментами в течение первой минуты. Образцы коллагена, из разных исходных субстратов гидролизуются с образованием двух низкомолекулярных фракций с Mw~10 кДа и ~20 кДа, причем основная доля гидролизата (больше 80%) приходится на фракцию с ММ меньше 10 кДа. Микроструктура скаффолдов в случае ТК содержит более плотные, густо расположенные фибриллярные участки, для БК имеет в своей структуре узкие, короткие фибриллы несвязанных волокон гидролизованного коллагена. Таким образом, природа коллагена определяет его молекулярно-массовые характеристики и его гидролизатов. Последнее, в свою очередь опосредует формирование структурных элементов и оказывает непосредственное влияние на микроархитектонику скаффолдов формируемых в условиях ферментативного гидролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минздрава России, номер регистрации в ЕГИСУ — 121022500010-6.

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНЫМИ ГУАНИДИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

Жаворонок Е.С.¹, Меркулова М.С.¹, Седишев И.П.¹, Сенчихин И.Н.²
¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
²ИФХЭ РАН, Москва, Россия
E-mail: zhavoronok@mirea.ru

Для создания новых полимерных покрытий, подавляющих жизнедеятельность патогенных микроорганизмов, предпринята попытка модификации эпоксиаминных систем реакционноспособными производными мономерами и олигомерами на основе гуанидина. Предварительное химическое взаимодействие этих веществ с эпоксидным компонентом дает возможность ковалентно вводить их в эпоксиаминную сетку для обеспечения пролонгированного действия покрытия.

Для создания эпоксиаминных смесей использованы диановый эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 с $M_n=382$ и олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 с $M_n=230$ (отвердитель). В качестве сырья для модификаторов взяты коммерческие гидрохлорид гуанидина (х.ч.) и гидрохлорид олигогексаметиленгуанидина (ОГМГ) с $M_n=951$ и средним числом разветвлений на молекулу 0.47. В рамках работы из этих модификаторов синтезированы соли – гидросалицилат, гидро-4-аминосалицилат и гидро-4-сульфосалицилат. В ряде случаев для улучшения совместимости солей с эпоксиаминной системой использовали растворитель-компатибилизатор диметисульфоксид (х.ч.).

Синтезированные органические соли гуанидинсодержащих модификаторов охарактеризованы методами ¹H и ¹³C ЯМР, а также элементного анализа и термогравиметрии. Установлены значения степени замещения гидрохлорида на остаток органической соли, молекулярно-массовые характеристики ОГМГ и температуры начала термодеструкции в аргоне. Оценена растворимость синтезированных солей в ЭО и показано, что замена гидрохлорида на органический остаток заметно снижает температуру начала реакции с ЭО. Определена средняя функциональность солей гуанидина и ОГМГ в реакции с ЭО и показано, что в химическое взаимодействие вступает большинство N-H групп модификаторов, а также, в ряде случаев, остатки органических солей. Определена стехиометрия бинарных систем гуанидин (или ОГМГ) : ЭО, а также стехиометрия полученных аддуктов с отвердителем Jeffamine D-230.

Полученные пленки в первичных испытаниях показали выраженную бактериостатическую активность по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам.

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ПРОИЗВОДНЫХ ХОЛИНА КАК ИНИЦИАТОРЫ РАДИКАЛОВ

Касаикина О.Т.¹, Потапова Н.В.¹, Березин М.П.², Ольхов А.А.¹
¹*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: okasai@yandex.ru

Окислительный стресс является естественной защитной реакцией организма на неблагоприятные факторы и сопровождается течением многих неврологических, вирусных, онкологических заболеваний. Пандемия COVID-19 высветила необходимость в доступных, легко производимых в массовом порядке противовирусных волоконистых материалах. В последние десятилетия значительное внимание привлекает использование защитных масок и повязок на раны на основе биополимеров. Биополимеры с включением биологически активных соединений открывают перспективы их применения в регенеративной медицине и доставке лекарств.

Производные холина, включающие катион четвертичного аммония (R_4N^+), играют важную роль в живых организмах [1]. Биомедицинские исследования последних лет показывают, что ацетилхолин (ACh), ключевой медиатор в центральной и периферической нервной системах, синтезируется не только в нейронной системе, но также вырабатывается иммунными Т-клетками, реагирующими на вирусную инфекцию [2]. Ранее [3] нами установлено, что ACh подобно катионным поверхностно-активным веществам (κ ПАВ) каталитически ускоряет распад гидропероксидов (ROOH), первичных продуктов окисления, на радикалы. В данной работе исследовано взаимодействие производных холина (холин, Ch, ацетилхолин, ACh и L-карнитин, LCh) с биополимерами (микрористаллическая целлюлоза, Cel, поли-3-гидроксибутират, PHB, полилактид, PLA и поликапролактон, PCL, используемый в качестве материала для швов) и способность полученных композиций генерировать радикалы в присутствии ROOH.

Анализ размерных характеристик и величин ζ -потенциала методом DLS показал, что добавление ACh в растворы полимеров PHB, PLA, PCL приводит к их уменьшению. Все композиции биополимеров с Ch и, особенно, с ACh катализируют распад ROOH с образованием свободных радикалов. Гетерогенные катализаторы, полученные адсорбцией производных холина на Cel, были испытаны методом

изотермической калориметрии в иницировании радикальной полимеризации стирола, содержащего ROOH. Оказалось, что хемосорбированные ACh и Ch катализируют распад ROOH и иницируют полимеризацию стирола с поверхности, тогда как LCh, адсорбированный на целлюлозе, не влияет на распад ROOH и скорость полимеризации. LCh, в отличие от ACh и Ch, представляет собой внутреннюю соль, в которой катион R_4N^+ нейтрализуется его собственным карбоксианионом, т.е. LCh не имеет внешнего противоиона и, очевидно, по этой причине отличается по механизму адсорбции и взаимодействия с ROOH от ACh и Ch.

Полученные данные показывают, что комбинации ACh и Ch с PLA и PHB в условиях окислительного стресса (при повышенном содержании ROOH) могут проявлять бактерицидные свойства, аналогично катионным поверхностно-активным веществам. Межмолекулярное взаимодействие ACh с PLA и PHB открывает перспективы для создания биополимерных волокнистых материалов, в том числе включающих ACh, с новыми свойствами, которые могут быть использованы в биомедицине. Использование холина и/или ацетилхолина, хемосорбированных на целлюлозе, с гидропероксидом в качестве инициаторов радикалов открывает возможность для создания интересных полимерных композитов.

Работа выполнялась в рамках Госзаданий 1220328000859, № АААА-А19-119041090087-4 и частично поддержана грантом РФФИ № 20-03-00753.

1. *Al-shareeda Z.A., Abramovich R. A., Potanina O.G., Alhejoj H.* // Int. J. Pharm. Qual. Ass. 2020. V. 11. P. 361.
2. *Cox M. A., Bassi C., et al* // Journal of Internal Medicine. 2020. V. 287. P. 120.
3. *Потанова Н.В., Касаикина О.Т., Березин М.П., Плащина И.Г.* // Кинетика и катализ 2020. Т. 61. № 5. С. 700.

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КОЛЛАГЕНА И
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
АЛКИЛБОРАНА И ХИНОНА

Кузнецова Ю.Л., Гушина К.С., Часова В.О., Семенычева Л.Л.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород, Россия*
E-mail: kyul@yandex.ru

Система алкилборан - *n*-хинон позволяет синтезировать полиметилметакрилат (ПММА) по механизму обратимого ингибирования [1]. На начальной стадии образуется олигомерный макроинициатор, включающий фрагменты *n*-хинона и алкилборана, а затем процесс осуществляется в контролируемом режиме.

Предложено использовать систему трибутилборан (ТББ) – 2,5-дигрет-бутил-*n*-бензохинон (ДТХ) для синтеза гибридных сополимеров коллагена и метилметакрилата (ММА). В этом случае роль алкилборана выполняет предварительно борированный коллаген. Особенностью данного процесса является возможность сочетания двух основных направлений формирования привитого сополимера - “grafting from” и “grafting to” и, как следствие, образование сшитого сополимера. Это связано со способностью алкилборана участвовать во всех элементарных стадиях радикальной полимеризации [2]. После окончания реакции не обнаружены гомополимер, непрореагировавшие ММА и ДТХ при массовом соотношении коллаген/ММА/ТББ/ДТХ равном 1/1/0.2/0.02. ММР водорастворимых продуктов гидролиза сополимера коллагеназой содержит моды, отвечающие олигомерным пептидным фракциям коллагена, а органорастворимая часть - привитому высокомолекулярному ПММА, входящему в состав сополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-200911).

1. Додонов В. А., Кузнецова Ю. Л., Вилкова А. И., Скучилина А. С., Неводчиков В. И., Белодед Л. Н. // Известия АН. Серия химическая. 2007. № 6. С. 1119.

2. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИКАРБОНАТА

Курнешова Т.А., Сапунов В.Н., Джабаров Г.В., Кузнецова М.А.,
Воронов М.С.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия.*

E-mail: tatyana.kurneshova.98@mail.ru

Поликарбонат (ПК) – широко распространенный конструкционный пластик, отличительной особенностью которого является чрезвычайно высокая стойкость к воздействию внешних факторов. Поэтому для избежания их накопления требуется разработка специальных методов переработки данного типа пластика. Несмотря на широко распространённый способ утилизации отходов ПК с помощью механической переработки, наиболее перспективной является именно химическая переработка, позволяющая получить из отработанного пластика широкий спектр различных ценных продуктов, состав и строение которых зависит от типа деполимеризующего агента [1, 2]. Несмотря на то, что большинство химических процессов направлено на получение исходных мономеров (дифенилолпропана (ДФП) и различных карбонатов), определенный интерес представляет получение функционализированных производных ДФП, которые могут быть использованы для синтеза новых полимерных продуктов с заданными свойствами [3].

Целью данной работы являлось изучение закономерностей деполимеризации ПК этиленгликолем в присутствии щелочных катализаторов с получением эфиров ДФП и этиленгликоля. В качестве катализаторов были выбраны гидроксид и карбонат калия. Отмечается, что в основе процесса гликолиза лежит деструкция полимерных звеньев сначала на внешней поверхности пластика, а затем и во внутренней структуре. Общая схема деполимеризации ПК представлена на рисунке 1.

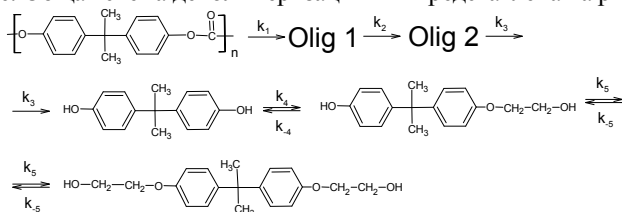


Рисунок 1. Схема основно-каталитического гликолиза ПК

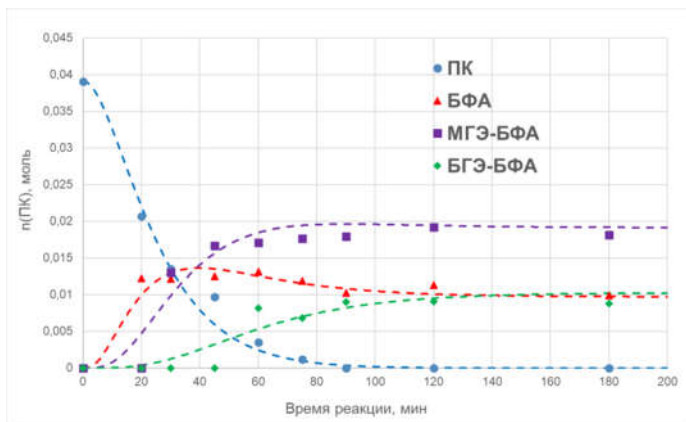


Рисунок 2. Сопоставление экспериментальных данных (точки) с расчетными (линии)

За основу математического описания процесса была взята модель сжимающегося ядра [1, 2]. В результате были определены основные параметры математической модели, позволяющие с высокой точностью описать экспериментальные данные (рис.1б), а также доказано, что тип используемого щелочного агента не влияет на скорость протекания процесса.

1. *Dongpil Kim, Bo-kyung Kim, Youngmin Cho, Myungwan Han, Beom-Sik Kim.* Kinetics of Polycarbonate Glycolysis in Ethylene Glycol // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2009. Vol. 48. p. 685.

2. *Dongpil Kim, Bo-kyung Kim, Youngmin Cho, Myungwan Han, Beom-Sik Kim.* Kinetics of Polycarbonate Methanolysis by a Consecutive Reaction Model // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2009. Vol. 48. p. 6591.

3. *Yin Hong, Guo Su, Yuan Shen-feng, Chen Zhi-rong.* Synthesis of bis(hydroxyethyl ether) of bisphenol A by reacting bisphenol A with ethylene carbonate // *Journal of Zhejiang University.* 2014. Vol. 48. No 3. p. 521.

НЕИЗОЦИАНАТНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОКАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТОВ ЦЕПЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Левина М.А., Забалов М.В., Тигер Р.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: mira_lev@mail.ru*

Получены и охарактеризованы циклокарбонатсодержащие олигомеры из растительных масел - возобновляемого растительного сырья для зеленой химии полиуретанов, установлены их строение и функциональность по циклокарбонатным группам. С использованием модельной реакции *n*-бутиламинолиза олигомеров установлена сравнительная реакционная способность олеиновых, линолевых и линоленовых фрагментов цепей триглицеридов соевого и подсолнечного масел в процессах образования соответствующих гидроксипуриетанов [1-3].

Дана интерпретация аномальной кинетики реакций аминолиза, обусловленная разной реакционной способностью соответствующих фрагментов цепей олигомеров. По данным квантово-химических расчетов методом функционала плотности наибольшую реакционную способность демонстрируют линоленовые фрагменты цепей триглицеридов. Активационные барьеры реакций с участием второй циклокарбонатной группы линолевого фрагмента, второй и третьей групп линоленового фрагмента ниже, чем барьеры превращения первых циклокарбонатных групп соответствующих моделей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Миннауки, Госзадание FFZE-2022-0009.

1. *Забалов М.В., Левина М.А., Тигер Р.П.* // Высокомолекулярные соединения. Б. 2020. Т. 62. № 5. С. 348.
2. *Levina M.A., Zabalov M. V., Krashennnikov V. G., Tiger R. P.* // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2020. V. 129. № 1. P. 65.
3. *Тигер Р.П., Забалов М.В., Левина М.А.* // Высокомолекулярные соединения. С. 2021, Т. 63. № 2. С. 97.

БИОЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭПОКСИАМИННЫХ ПЛЕНОК С ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Меркулова М.С.¹, Грамматикова Н.Э.², Жаворонок Е.С.¹,
Седишев И.П.¹, Сенчихин И.Н.³

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²НИИНА им. Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

³ИФХЭ РАН, Москва, Россия

E-mail: mamerku@yandex.ru

В продолжение работ по ковалентной модификации полимерных систем реакционноспособными модификаторами гуанидинового ряда исследована стойкость модифицированных эпоксиаминных пленок к действию модельных грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

Эпоксиаминные пленки формировали на основе смесей дианового эпоксидного олигомера (ЭО) ЭД-20 с $M_n=382$ и отвердителя – олигооксипропилендиамина Jeffamine D-230 с $M_n=230$. В качестве модификаторов использовали специально синтезированные и охарактеризованные методами ^1H и ^{13}C ЯМР, а также элементного анализа соли гуанидина (мономера) или олигогексаметиленгуанидина (гуанидинсодержащего олигомера) и органических кислот – салициловой, *n*-аминосалициловой и *n*-сульфосалициловой. Пленки готовили путем смешения заданного количества гуанидинсодержащего модификатора с ЭО, с последующим отверждением олигооксипропилендиамином, взятым в стехиометрическом соотношении. Отверждение проводили в две стадии – при постоянных температурах 60 и 90°C, в течение заданного времени. Исследования биологической активности поверхности полученных пленок проводили на тест-культурах *S. aureus* ATCC 29213 (в маннит-солевом агаре) и *E.coli* ATCC 25922 (в питательной среде Эндо).

Экспериментально исследовано влияние концентрации ковалентно-связанного гуанидинсодержащего модификатора, а также способов подготовки поверхности пленок на подавление активности тест-микроорганизмов. Полученные результаты свидетельствуют о выраженном бактериостатическом эффекте уже при концентрации гуанидиновых модификаторов 3-5 мас.% (в расчете на общую массу пленки). Таким образом, можно сделать вывод о перспективности использования исследуемых составов для формирования полимерных покрытий, угнетающих деятельность патогенной микрофлоры.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ДВУХСЛОЙНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) И ПОЛИСАХАРИДА ХИТОЗАНА

Роговина С.З., Яхина А.Р., Жорина Л.А.

Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: s.rogovina@mail.ru

В настоящее время проблема замены упаковки для пищевых продуктов, получаемой из синтетических полимеров, на биоразлагаемые пленочные материалы, производимые на основе природного сырья, является чрезвычайно актуальной, что связано с общим ухудшением экологии и, как следствие, ужесточением требований, предъявляемых к изделиям, используемым в этих целях.

Одним из вариантов создания биоразлагаемой упаковки является разработка композиционных пленок на основе алифатических полиэфиров полилактида (ПЛА) и поли(3-гидроксibuтирата) (ПГБ), синтезируемых из природного сырья соответственно химическим и микробиологическим путем. Благодаря своим физико-химическим характеристикам эти полиэфиры предоставляют альтернативу синтетическим полимерам и могут успешно применяться в качестве компонентов биоразлагаемых пленочных композиций. Однако они обладают рядом недостатков, таких как хрупкость, гидрофобность и высокая проницаемость кислорода, ограничивающие область их применения в качестве упаковки.

В то же время полисахарид хитозан, получаемый дезацетилированием природного полисахарида хитина, за счет невысокой стоимости, доступности, а также бактерицидности и высоких барьерных характеристик по отношению к кислороду, часто используется в качестве упаковочного материала. В то же время значительное набухание хитозана в водных средах и, как следствие, невысокие механические характеристики ограничивают его использование в качестве экологически безопасного упаковочного материала. Поэтому разработка композиционных упаковочных пленок на основе ПЛА, ПГБ и хитозана представляет как практический, так и научный интерес.

Основная проблема, возникающая при получении пленок на основе гидрофобных полиэфиров ПЛА и ПГБ и гидрофильного хитозана связана с их плохой совместимостью.

Использование пластификаторов и компатибилизаторов направленно на улучшение взаимодействия между этими полимерами и способствует увеличению их реологических и механических

параметров, что позволяет создавать материалы с требуемыми характеристиками. Наиболее распространенными пластификаторами, используемыми в композициях на основе ПЛА, являются олигомеры полиэтиленгликоля (ПЭГ) различной молекулярной массы, причем установлено, что пластифицирующее действие ПЭГ наиболее активно проявляется у низкомолекулярных олигомеров.

В работе были получены двухслойные пленки, содержащие в качестве внешнего слоя гидрофобный полиэфир (ПЛА или ПГБ) и ПЭГ с молекулярной массой 400, который эффективно защищает пленку от влаги, а в качестве внутреннего слоя хитозан, который абсорбирует влагу, образуя сухой слой, защищающий пищевые продукты. Такие пленки не только позволяют увеличить прочность материала, но и способствуют улучшению барьерных свойств по отношению к кислороду.

Пленки хитозана были получены из 0.2 N раствора уксусной кислоты, а полиэфирные пленки ПЛА и ПГБ из растворов в хлороформе в присутствии ПЭГ. Затем растворы сливались и высушивались в течение нескольких часов до постоянного веса. Соотношение компонентов в пленке составляло 50:50 (мол.%). Полученные композиционные пленки представляли собой пористые структуры, эластичность которых зависела от количества добавленного ПЭГ.

Характеристики полученного материала были исследованы различными физико-химическими методами. Изучением влаго- и водопоглощения, а также измерением потери массы пленок при различных значениях pH. Установлено значительное снижение водопоглощения полученных композиций по сравнению с хитозаном, благодаря хорошей гидрофобности полиэфиров. При изучении влияния ультрафиолетового излучения (УФ) на исследуемые пленки в течение 7 суток было показано, что в этих условиях происходит заметное нарушение целостности пленок. Сравнительное исследование структуры исходных пленок до и после воздействия УФ-излучения методом ИК-спектроскопии показало различие характеристических линий спектров, что является дополнительным доказательством изменения химической структуры полимеров под действием УФ-излучения. При анализе сколов пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено отсутствие резкой границы раздела полимерных фаз в присутствии ПЭГ, что свидетельствует о наличии физической связи между слоями и, как следствие, хорошей адгезии между этими полимерами.

Таким образом, разработанные пленки взаимно дополняют свойства входящих в них компонентов, что позволяет успешно использовать их в качестве нового типа упаковочных материалов для овощей и фруктов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0082-2019-0008.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ОЛИГОМЕРОВ L-ЛАКТИДА

Седуш Н.Г.¹, Пучков А.А.¹, Бузин А.И.², Чвалун С.Н.^{1,2}

¹НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: nsedush@gmail.com

Олигомеры и полимеры на основе циклических сложных эфиров широко используются в медицине и фармацевтике для создания систем адресной доставки лекарств, тканеинженерных конструкций и др. Актуальным направлением является синтез разветвленных олиго- и полилактидов, в частности звездообразного строения, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с линейными аналогами. Звездообразное строение обеспечивает высокое содержание концевых функциональных групп, увеличивая растворимость полимера, дает возможность модификации концевых групп, например, с целью связывания биологически активных лигандов, лекарственных соединений и макромолекул гидрофильной природы для придания амфифильных свойств

В данной работе методом одностадийной полимеризации с раскрытием цикла были синтезированы и комплексно охарактеризованы звездообразные 3-х, 4-х и 6-ти лучевые олиго- и поли(L-лактиды) со средней степенью полимеризации от 10 до 100 мономерных звеньев на луч. Молекулярное строение и характеристики полученных соединений исследованы методами ЯМР- и MALDI-спектроскопии, а также методом гель-проникающей хроматографии с тройным детектированием. Показано влияние длины и количества лучей на термические свойства материалов, их надмолекулярную организацию и кинетику гидролитической деградации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 18-73-10079-П).

СШИВАЕМЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛАКТИДА И Е-КАПРОЛАКТОНА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Седуш Н.Г.^{1,2}, Калинин К.Т.^{1,2}, Илющенко А.К.¹, Крупнин А.Е.¹,
Крашенинников С.В.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: nsedush@gmail.com

Биоразлагаемые биосовместимые полимеры на основе циклических сложных эфиров активно применяются для изготовления изделий медицинского назначения. Применение аддитивных технологий дает возможность изготовления биоразлагаемых имплантатов сложной формы, в том числе персонализированных, что востребовано во многих областях хирургии и регенеративной медицины. Однако выбор биосовместимых и биоразлагаемых фотоотверждаемых композиций крайне ограничен.

В настоящей работе получены модифицированные олигомеры D,L-лактида и ε-капролактона линейного и звездообразного строения, которые могут быть использованы в фотополимерной и биопечати биоразлагаемых медицинских изделий. Основной целью исследования было установить влияние состава и молекулярной архитектуры олигомеров на свойства получаемых на их основе сшитых материалов. Методом полимеризации с раскрытием цикла были синтезированы и комплексно охарактеризованы линейные и звездообразные (3- и 6-лучевые) олигомеры с длиной луча от 5 до 50 мономерных звеньев. Проведена их модификация производным метакриловой кислоты для получения УФ-сшиваемых соединений. Показано, что в зависимости от молекулярной структуры исходных олигомеров, сшитые материалы характеризовались модулем упругости от 5 до 1 850 МПа, прочностью от 2 до 35 МПа и деформируемостью от 1 до 300%.

Регулируемые в широком диапазоне механические характеристики открывают возможность гибкого «настраивания» свойств материалов и изготовления персонализированных скаффолдов для решения различных биомедицинских задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-5517.2021.1.3).

OLIGOMERIZATION IN THE PRESENCE
NEW IONIC LIQUIDS

Seidova Kh.H.¹, Babashova Y.M.¹, Sadigova N.D.², Aliyeva R.V.¹

¹ *Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mammadaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku*
² *Baku State University, Baku, Azerbaijan*

E-mail: seidovakh@gmail.com

The oligomerization of α -olefins and alkylation of α -olefins with various aromatic compounds are important petrochemical processes. (Oligo)alkylaromatic compounds (OACs) have a wide range of application fields. Currently, the application of the concepts of "Green Chemistry" creates a favorable environment for the development of new eco-friendly technologies. Ionic liquids (IL) are of particular importance in this direction.

We have studied the processes of oligomerization of C₆-C₁₂ α -olefins and (oligo)alkylation of benzene, toluene, o-xylene, and various petroleum fractions with C₆-C₁₂ α -olefins. The IL chosen as catalysts obtained from the reaction of triethylamine hydrochloride with AlCl₃ (IL1) and pyridinamine hydrochloride with AlCl₃ (IL2). Various compounds were used as modifiers in these catalysts (amino-, imino-phenolates of transition metals - M1; N-, O-containing cyclic compounds - M2; metal-polymer composites - M3, etc.). ZnCl₂ was used as a component in the composition of IL and is designated as (K).

The obtained OACs were analyzed by IR-, NMR-, UV- spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry, size exclusion chromatography, XRF, FIA, etc, and the properties and structure of the obtained products were studied. It was found that the composition of the obtained (oligo)alkylate products varies depending on the nature and molar ratio of the catalyst components, modifiers, process temperature, chemical structure of the olefin and arene. The addition of M1 to the IL medium leads to the formation of higher molecular weight products. The use of M2, M3 and K under identical conditions leads to a high yield of alkylate compounds. The processes of (oligo)alkylation of liquid fraction of pyrolysis process (PP) were also studied. It was shown that polymer resins obtain in the alkylation of PP fractions along with OACs. So, the use of PP is more appropriate for the production of various oil polymer resins.

ОЛИГОМЕРЫ СОПОЛИМЕРОВ РЫБНОГО КОЛЛАГЕНА КАК СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СКАФФОЛД-ТЕХНОЛОГИЯХ

Семенычева Л.Л.^{1,2}, Егорихина М.Н.¹, Кузнецова Ю.Л.^{1,2}

¹*Приволжский исследовательский медицинский университет,*
²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*
Нижний Новгород, Россия
E-mail: llsem@yandex.ru

Интенсивное развитие регенеративной медицины предполагает активное участие возможностей синтетической химии. Хорошо известно, что интеграция клеток в скаффолдах возможна, только если сконструированный каркас имеет определенный набор биомиметических свойств. Востребованным материалом для этой цели являются сополимеры рыбного коллагена с природными и синтетическими фрагментами. Очень часто модификацию ингредиентов конструкции проводят при участии ферментов [1-3].

Как прекурсоры скаффолдов перспективны сополимеры рыбного коллагена с виниловыми мономерами (метилметакрилат, бутилакрилат и др.). Гидролиз рыбного коллагена, его сополимеров проводили при разных концентрациях протеаз (панкреатин, трипсин, тромбин), контролируя молекулярно-массовые параметры полимеров до и после гидролиза методом ГПХ. Исследование коллагена и привитых сополимеров, полученных в присутствии различающихся по природе радикальных инициаторов, в присутствии протеолитических ферментов показало, что основную часть гидролизатов (70-80%) составляет олигомерная фракция со значением молекулярной массой ~ 10 кДа. Следует отметить, что нативный рыбный коллаген разрушается под действием ферментов практически полностью в течение нескольких минут, для сополимеров рыбного коллагена процесс проходит медленнее, при этом часто остается заметное количество полимерной фракции с молекулярной массой более 25 кДа.

На основании данных исследования предположена схема формирования скаффолдов, предполагающая их образование скаффолда путем агломерации олигомерных фрагментов полимеров.

Работа выполнена в рамках реализации программы «Приоритет – 2030».

1. Zhou W., Stukel J., et al. // *Biomedical Materials*. 2018. V. 13 (5).
2. Lim X., Potter M., et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2018. 29. 79.
3. Egorikhina M.N., Aleynik D.Ya., et al. // *Bioact. Mater.* 2019 V. 4. 334.

СИНТЕЗ ФАКТИСОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Сибгатуллина А.М., Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: sam21121984@mail.ru

Фактисы представляют собой продукты взаимодействия ненасыщенных растительных масел с молекулярной серой или хлористой серой и используются в качестве полифункциональной добавки в процессах получения композиционных материалов, обеспечивая улучшенный комплекс технологических свойств резиновых смесей и физико-механических характеристик их вулканизатов [1-2]. Содержание фактисов в резине не должно превышать 30% [1]. Однако в настоящее время в России фактисы не производятся, но импортируются, в основном, из европейских фирм.

Нами для синтеза фактисов было выбрано подсолнечное масло как самое доступное сырье и эпоксирированное соевое масло. При синтезе фактисов использовали различное массовое соотношение растительное сырье: сера – 95:5; 90:10; 80:20, 75:25, соответственно. Температуру процесса варьировали от 140 до 180°C. Синтез осуществляли от 2 до 8 ч [3]. Подобраны оптимальные условия синтеза фактисов. Синтезированные фактисы частично растворяются в хлороформе, толуоле, четыреххлористом углероде и в хлористом метиле, содержание ацетонового экстракта составляет 29.4 % мас. Полученные фактисы испытаны в рецептурах резин с положительным результатом.

1. *Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М.* Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. М.: Химия, 1983. 126 с.

2. *Никитин Ю.Н., Копылов Е.П., Гаева Р.В.* Виды, свойства и применение фактисов. Тематический обзор // М.: ЦНИИТЭНефтехим. Серия: Производство РТИ и АТИ, 1974. 47 с.

3. *Сибгатуллина А.М., Рахматуллина А.П., Цыганова М.Е.* Фактисы на основе эпоксирированного соевого масла // «Жить в XXI веке – 2022»: материалы конкурса научных работ студентов и аспирантов КНИТУ; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Изд-во: Научно-инновационный центр, 2022. С. 50.

СОПОЛИМЕРЫ КОЛЛАГЕНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА – ПРЕКУРСОРЫ СКАФФОЛДОВ

Сустаева К.С.¹, Кузнецова Ю.Л.^{1,2}, Егорихина М.Н.², Часова В.О.^{1,2},
Семенычева Л.Л.^{1,2}

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

²*Приволжский исследовательский медицинский университет,*

Нижний Новгород, Россия

E-mail: kariandrs2101@yandex.ru

Регенеративная медицина опирается на создание новых материалов с использованием синтетической химии. Успехи ее развития тесно связаны с созданием скаффолдов с определенными биомиметическими свойствами. Сополимеры коллагена с синтетическими фрагментами представляют интерес как прекурсоры для конструирования таких скаффолдов [1].

Синтезируются гибридные сополимеры коллагена и полиметилметакрилата (ПММА) в присутствии трибутилборана (ТББ). Количество непрореагировавшего мономера и гомоплимера ПММА в реакционной массе после синтеза, а также доля ПММА в сополимере определяется соотношением компонентов: коллаген, метилметакрилат (ММА) и ТББ [2]. Очевидно, что заметные количества ММА и ПММА существенно снижают качество получаемого продукта и делают невозможным использование его в скаффолд-технологиях. Уменьшение концентрации мономера в исходной смеси до соотношения коллаген/ММА равному 1 позволяет ввести весь ММА в привитой сополимер. Он имеет шитую структуру за счет двух путей формирования привитого сополимера: “grafting from” и “grafting to”. ММР водорастворимых продуктов гидролиза сополимера коллагеназой содержит моды, отвечающие олигомерным пептидным фракциям коллагена с массой ~10 кДа, а органорастворимая часть - привитому высокомолекулярному ПММА, входящему в состав сополимера, с массой ~300 кДа. Это подтверждает осуществление прививки.

Работа выполнена в рамках реализации программы "ПРИОРИТЕТ-2030"

1. Aktas N., Alpaslan D., Dudu T.E. // *Frontiers in Materials*. 2022. V. 3. doi.org / 10.3389/fmats.2022.845700

2. Kuznetsova Yu.L., Morozova E.A., Sustaeva K.S. et al. // *Russian Chemical Bulletin*. 2022. V. 71. № 2. P. 389.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ N-РЕАЦЕТИЛИРОВАННОГО ОЛИГОХИТОЗАНА

Уродкова Е.К.¹, Урюпина О.Я.¹, Жаворонок Е.С.², Большакова А.В.^{1,3},
Тихонов В.Е.⁴, Сенчихин И.Н.¹

¹ *Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

² *РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

⁴ *ИНЭОС РАН, Москва, Россия*

E-mail: urodkovakatja@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей формирования наночастиц серебра (AgNPs) в растворе N-реацетилированного олигохитозана (RA-OChT) [1]. Ранее нами были синтезированы дисперсии наночастиц серебра в растворах олигохитозанов с высокой степенью деацетилирования [2], а также высокомолекулярного хитозана (ChTS-311) [3]. Было установлено, что монодисперсные AgNPs в таких олигохитозанах формируются в более узких диапазонах концентраций реагентов, чем в среде высокомолекулярного. При этом в RA-OChT AgNPs имели узкие распределения практически в том же диапазоне концентраций компонентов, что и в ChTS-311.

Методами динамического рассеяния света и УФ-видимой спектрофотометрии исследована кинетика формирования AgNPs в водном растворе RA-OChT. Установлено, что при заданных условиях реакция протекает в течение продолжительного промежутка времени (до 5 часов), однако стабильность дисперсии не сохраняется для систем с высокой степенью превращения. С помощью ИК-спектроскопии исследован характер взаимодействия олигомера с AgNPs и AgNO₃. Установлено, что в процессе формирования нанодисперсий участвуют гидроксильные и аминогруппы RA-OChT. С помощью просвечивающей электронной микроскопии была изучена морфология сформированных AgNPs. Обнаружено, что наночастицы образуют агрегаты, форма которых напоминает четырехлистный клевер.

Методами серийных микроразведений и диффузии в агар была оценена антибактериальная активность раствора RA-OChT и дисперсии на его основе. При малых концентрациях, как в дисперсии, раствор RA-OChT не проявляет заметной активности. В то же время дисперсия на его основе активна по отношению к ряду как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.

1. *Blagodatskikh I.V., et al. // Biomacromolecules. 2017. V. 18. P. 1491–1498.*
2. *Uryupina O.Ya., et al. // Colloid J. 2021. V. 83. P. 142–150.*
3. *Uryupina O.Ya., et al. // Colloid J. 2019. V. 81. P. 194–198.*

ОБРАЗОВАНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ РЫБНОГО КОЛЛАГЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

Часова В.О., Фукина Д.Г., Корягин А.В., Семенычева Л.Л.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*
E-mail: tchasowa.vika@yandex.ru

Разработка новых биоматериалов для замены поврежденных или утраченных тканей органов является одной из актуальных проблем регенеративной медицины. Коллаген наиболее широко используется в качестве базовых материалов для нужд биомедицины, чаще всего в составе сополимеров с природными и синтетическими полимерами. При формировании клеточных матриц – скаффолдов - из природных материалов часто используется ферментативный гидролиз [1, 2].

Целью данной работы является проведение ферментативного гидролиза панкреатином графт-сополимера полиметилметакрилат-коллаген, полученного при облучении видимым светом сложных оксидов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$, являющимися перспективными фотокатализаторами, для образования структур биополимерных материалов с прогнозируемыми свойствами. В результате прививки синтетического мономера на коллаген при соотношении исходных компонентов 1:2 по объему в водной эмульсии образуется графт-сополимер с содержанием синтетического фрагмента 2-10%. Ферментативный гидролиз сополимера проводили в условиях, идентичных таковому для коллагена [3]. Полученные данные свидетельствуют о более медленном разрушении модифицированного синтетическим полимером коллагена по сравнению с исходным белком: только после трех суток гидролиза наблюдается разрушение высокомолекулярной фракции с образованием преимущественно олигомеров с молекулярной массой ~ 10 кДа ($>60\%$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053).

1. Zhang J, Suo H., Xu M., Wang L. // Chinese Journal of Tissue Engineering Research. 2022. V. 26. No 28, P. 4477.
2. Semenycheva, L.L., Egorikhina, M.N., Chasova V.O., et al. // Marine Drugs. 2020. V. 18. No 4. P. 208.
3. Semenycheva L.L., Egorikhina M.N., Chasova V.O., et al. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2020. V. 69, No. 1, P. 164.

ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПОЛИЛАКТИДА:
СИНТЕЗ, ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ АНТИБИОТИКОВ И
ИССЛЕДОВАНИЕ IN VITRO

Юдин В.В.¹, Конев А.Н.¹, Ковылин Р.С.¹, Егиазарян Т.А.¹,
Егорихина М.Н.², Алейник Д.Я.², Чесноков С.А.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования Приволжский исследовательский
медицинский университет Министерства здравоохранения РФ,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: yudin@iomc.ras.ru

В настоящее время пористые полимерные материалы широко используются в медицине при создании новых остеопластических материалов. Они должны иметь систему открытых взаимосвязанных пор для успешного функционирования в качестве имплантата. Кроме того, для обеспечения циркуляции межклеточной жидкости, функционирования клеток, а также васкуляризации, размер пор должен лежать в широком диапазоне от сотен нанометров до сотен микрон, а оптимальная пористость должна составлять 60-80%. Инфекции, связанные с имплантацией - одна из серьезных проблем в современной хирургии. Для профилактики таких инфекций можно обеспечить антибактериальную активность введением антибиотиков в имплантат. В данной работе получены пористые полимеры на основе поли-ДМЭГ и PLA. Фотополимеризация ДМЭГ проводилась в присутствии 70 мас.% порообразующего агента - 1-бутанол, 1-гексанол, 1-октанол или циклогексанол. Средний размер пор зависит от природы порообразующего агента и варьируется от 0.5 до 12 мкм, а пористость 75-78%. Поверхность пор матриц поли-ДМЭГ покрыта полилактидом с сохранением пористой структуры и улучшением прочностных характеристик. Наличие антибиотика в слое PLA обеспечивает антибактериальную активность полимера в течение 7 дней.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

Авторский указатель

Akhundov I.A.	89	Барачевский В.А.	108
Aliyeva A.A.	89	Барбараш Л.С.	159
Aliyeva R.V.	178	Батенькин М.А.	59
Arinstein A.	6	Беганцова Ю.Е.	62
Babashova Y.M.	178	Безсуднов И.В.	54
Hasanov E.K.	89	Бекташи Н.Р.	22
Nasirov F.A.	89	Бекташи С.А.	22
Sadigova N.D.	178	Березин М.П.	23, 167
Seidova Kh.H.	178	Бирин К.П.	155
Абакумов Г.А.	59	Благушина А.И.	29
Абдрахманова Л.А.	153	Богданов А.В.	73
Абрамов И.Г.	54	Богданова В.В.	93
Авраменко Н.В.	56	Богданова Л.М.	63, 65, 78
Агеенков А.Д.	85	Большакова А.В.	182
Агина Е.В.	76, 82	Бондаренко Л.С.	162
Адамян А.Н.	12	Борисов К.М.	112, 114
Азизбейли Г.Р.	105	Борисов С.В.	94, 95, 121
Акамова Е.В.	126	Борщев О.В.	13, 30, 64
Аккуратов А.В.	68	Бредов Н.С.	24
Алдошин С.М.	108	Бубнова М.Л.	36, 108
Алейник Д.Я.	158, 165, 184	Будаева А.С.	77
Алябьев А.С.	127	Будьлин Н.Ю.	46
Андриянова А.Н.	86	Бузин А.И.	176
Анисимов Д.С.	76	Бузин Н.В.	96, 128
Антипин И.С.	124	Букичев Ю.С.	78
Антипов Ю.В.	110	Букичев Ю.С.	65
Антонова Л.В.	159	Булатов П.В.	26
Апексимов Н.В.	87	Бурая О.Н.	93
Аронович Д.А.	7	Валетова Н.Б.	160
Арсеньев М.В.	20, 59, 60, 67, 73	Ваниев М.А.	74, 94, 95, 98, 121
Ахмадуллин Р.М.	124	Василец В.Н.	32
Ахмедгораева А.Р.	88	Васялина А.А.	99
Ахметшина А.И.	27	Вахонина Т.А.	92, 100, 104
Аюпов Д.А.	90, 120	Венедиктова О.В.	108
Бабенко С.Д.	139	Виноградов Д.Б.	26
Бадамшина Э.Р.	66, 91, 142	Владимиров Л.В.	56
Бажанов Д.А.	61	Водолазский О.С.	110
Баймуратова Г.Р.	23	Воронов М.С.	170
Бакина А.А.	38	Ворончихин В.Д.	101, 102
Баклагин В.Л.	54	Вяткина М.А.	103
Бакунин Д.О.	99	Гайсин А.И.	100, 104
Балакина М.Ю.	92, 100, 104, 146, 147	Галимзянов М.Ю.	120
		Галимзянова Р.Ю.	88

Генберли З.А.	105	Евтушенко Ю.М.	112, 114
Герасимов В.К.	44	Егиазарян Т.А.	184
Гиздатуллин А.Р.	152	Егорихина М.Н.	158, 165, 179, 181, 184
Голиков И.В.	143	Егоров Е.Н.	116
Голубев А.А.	106	Ездаков Г.И.	150
Гончарук Г.П.	114	Ефименко Д.А.	29
Горбаткина Ю.А.	103	Жаворонок Е.С.	119, 155, 166, 173, 182
Горбацевич О.Б.	25	Жанситов А.А.	18
Горбунова И.Ю.	130, 140	Жиганшина Э.Р.	20, 60, 67
Горенберг А.А.	107, 122	Жорина Л.А.	174
Горлов М.В.	24	Жукова С.В.	118
Городов В.В.	30	Журавлева Т.С.	71, 72
Горшков А.В.	161	Журбенко А.С.	119
Грамматикова Н.Э.	173	Забалов М.В.	172
Грачев А.В.	56	Заборин Е.А.	30, 64
Грачев В.П.	36, 37, 38, 108	Завьялов С.А.	71, 72
Григорьев Ю.А.	112, 114	Завьялова Е.Г.	76
Григорьян К.А.	37	Закиров И.И.	9
Гриднев А.А.	96, 128	Закирова Л.Ю.	120
Гриневич Т.В.	26	Захарина М.Ю.	59
Гришин Д.Ф.	35, 57	Захарченко А.А.	121
Гришин И.Д.	81	Захарычев Е.А.	165
Гришин С.В.	27	Иванов А.Г.	33
Гришук А.А.	66	Иванов Д.П.	102
Груздева М.А.	133	Иванова О.П.	72
Гурьева Л.Л.	66, 80	Иванова-Мумжиева В.Г.	107, 122
Гусев К.И.	110	Игуменова Т.И.	31, 101
Гущина К.С.	169	Ильин А.А.	99
Давлетбаев Р.С.	111, 125	Илющенко А.К.	177
Давлетбаева И.М.	9, 111, 125	Индейкин Е.А.	143
Далинkevич А.А.	110	Индейкина М.И.	26
Дебердеев Т.Р.	27	Ирдинкин С.А.	124
Денисова Т.Г.	28	Иржак В.И.	63
Джабаров Г.В.	170	Искандарова Э.Г.	22
Джалмуханова А.С.	108	Исламова Л.Н.	100, 104
Джардималиева Г.И.	63, 65, 78, 162	Кабачков В.Н.	32
Джафаров В.Д.	22	Калинин А.А.	100, 104
Дзеранов А.А.	162	Калинин А.А.	92, 147
Дианова А.А.	68	Калинин К.Т.	177
До Тхи Кьеу Лоан	164	Калыгина Т.С.	68
Драчев А.И.	118	Каманев Ю.Н.	94
Дубков К.А.	102	Каминский В.А.	52
Евреинов В.В.	161	Карасева Ю.С.	164

Каримова Л.К.	27	Кузнецова Ю.Л.	169, 179, 181
Карпов С.В.	45, 91	Кузуб Л.И.	63, 66, 80
Касаикина О.Т.	167	Кулиев Э.М.	22
Каюмов М.Н.	125	Кулиева И.М.	105
Кербер М.Л.	140	Курбатов В.Г.	49, 51, 106, 131, 133, 137
Кижняев В.Н.	126	Курданова Ж.И.	18
Киреев В.В.	24, 70	Курмаз С.В.	11, 139
Кирюхин А.М.	127	Курнешова Т.А.	170
Кирюхин Д.П.	32	Курочкин С.А.	36, 37, 38, 91, 108
Киселёв А.Г.	96	Кустова Т.П.	68
Кисёлев А.Г.	128	Кучкина И.О.	112, 114
Кичигина Г.А.	32	Куш П.П.	32
Клименко И.В.	71	Кыдралиева К.А.	162
Климова Н.В.	33	Лалатович А.	98
Клюкин Б.В.	70	Латыпова Л.Р.	86
Кобец О.И.	93	Лахтин В.Г.	29
Кобякова И.И.	165	Лебедев А.В.	33
Ковылин Р.С.	34, 158, 184	Левина М.А.	172
Ковылина Т.А.	83	Левков Л.Л.	13
Козлов И.А.	132	Леньшина Н.А.	73
Колякина Е.В.	35, 57	Лесников И.И.	68
Комендант Р.И.	139	Лесничая В.А.	65
Конев А.Н.	59, 184	Линькова Д.Д.	158
Константинова Е.П.	136	Лобан О.И.	40
Консурова С.В.	85	Логинов Б.А.	71
Кормаков А.В.	107	Лошадкин Д.В.	43
Корохин Р.А.	145	Лупоносов Ю.Н.	13
Корягин А.В.	183	Лысенко Е.А.	41
Костромина Н.В.	130	Любашкин А.В.	102
Кочемасова Д.В.	27	Мадиярова Г.М.	148
Кочнов А.Б.	95	Макущенко И.С.	132
Крайнов А.С.	107	Малаховский С.С.	130
Крашенинников В.Г.	96	Малков Г.В.	45
Крашенинников С.В.	177	Марамыгина Е.С.	133
Кривкина Е.О.	159	Мараховский С.С.	110
Криничная Е.П.	71, 72	Матюнин А.Н.	116
Крупнин А.Е.	177	Махонина Л.И.	36
Крылов В.В.	76	Меденцева Е.И.	41
Крючков И.А.	140	Менсов С.Н.	59, 134
Кувшинова Д.Р.	95	Меркулова М.С.	166, 173
Кудрявцева Д.А.	95	Милославская В.В.	99
Кузнецов А.А.	10, 52, 54	Минеева К.О.	19, 41
Кузнецов И.Е.	68	Минкин В.С.	42
Кузнецова М.А.	170		
Кузнецова М.Г.	118		

Митрофанова Е.В.	137	Пойманова Е.Ю.	76
Михайлова С.Т.	135	Пойманова Е.Ю.	82
Мкртчян Ю.М.	74, 77	Покатилов Ф.А.	126
Молодочкина С.В.	43	Покидова Т.С.	47
Морозов А.Г.	158	Полинская М.С.	30
Морозов П.В.	72	Полунин С.В.	140
Музафаров А.М.	25	Полуштайцев Ю.В.	59, 134
Мурох А.Ф.	7	Пономаренко А.Д.	48, 156
Мусов И.В.	18	Пономаренко С.А.	13, 30, 64, 76, 82
Мустафин А.Г.	86	Попов Н.И.	77
Мухаметова Г.М.	96, 128	Посохова В.Ф.	70
Мухтаров А.Ш.	100, 104	Потапова Н.В.	167
Мясникова В.С.	126	Потеряев А.А.	61
Нелюб В.А.	144	Придатченко М.Л.	26
Низамов Р.К.	152, 153	Птицын Д.А.	136
Николаев П.В.	136	Пугачёва Т.А.	49, 51, 131, 133
Никулова У.В.	44	Пупышева У.А.	111
Новаков И.А.	14, 95, 121	Пучков А.А.	176
Новиков Г.Ф.	78	Рабенюк Е.В.	78, 80
Обухова В.Б.	153	Раков А.В.	124
Ожиганов В.В.	99	Рахматуллина А.П.	180
Олихова Ю.В.	40, 130	Рашмакова А.Е.	35
Ольхов А.А.	167	Резниченко Д.С.	135
Орган В.М.	137	Репина А.В.	42
Осипова Н.И.	19, 41	Роговина С.З.	174
Осыковая Т.В.	75	Роздина И.Г.	161
Павленко А.А.	162	Розенцвиг В.А.	14
Павлюкович Н.Г.	103	Романова Л.Б.	142
Паль В.А.	138	Рубцова Ю.П.	158, 165
Панов Н.М.	125	Румянцев Б.М.	71
Папков В.С.	25	Сазонов О.О.	9, 125
Парфенова А.М.	56	Сакович Р.А.	50
Пахомов Г.Л.	141	Саломатина Е.В.	81
Пахомов П.М.	12	Сапунов В.Н.	170
Перевозникова А.Б.	93	Сачков Ю.И.	141
Перепелицина Е.О.	36, 38, 139, 142	Седишев И.П.	166, 173
Петров А.О.	45	Седуш Н.Г.	176, 177
Петрова О.О.	164	Семенова Г.К.	54
Пикулин А.В.	81	Семенычева Л.Л.	160, 165, 169, 179, 181, 183
Писарев С.А.	13	Семиколенов С.В.	102
Плисс Е.М.	43	Сенчихин И.Н.	119, 155, 166, 173, 182
Плуталова А.В.	19, 41		
Плюснина И.О.	46		
Подрезов Г.А.	45		

Серхачева Н.С.	41	Уродкова Е.К.	182
Сибгатуллина А.М.	180	Урюпина О.Я.	182
Сидельцев М.Е.	68	Устимов А.В.	52
Сидоренко Н.В.	74, 75, 77, 98	Ухин К.О.	55
Сидорова М.И.	111	Фазлеева Г.М.	100, 104
Симбирцева Г.В.	139	Фарафонова О.В.	68
Симонов-Емельянов И.Д.	15, 150, 151	Федорова З.Д.	127
Скоротецкий М.С.	13, 30, 64, 76	Федосеев В.Б.	53
Слонов А.Л.	18	Федосеева Е.Н.	53
Смирнов В.Ф.	34	Федякова Н.В.	106
Смирнов Д.Н.	132	Фоминых О.Д.	92, 146, 147
Смирнова Л.А.	81	Франов В.А.	164
Соколов И.Е.	135	Фукина Д.Г.	183
Сокольская И.Б.	29	Хакимуллин Ю.Н.	88, 90, 120
Солдатов М.А.	85	Хаматгаллимов А.Р.	100
Солдатова А.Е.	54	Хамидуллин О.Л.	148
Солодилов В.И.	103, 145	Хамидулова З.С.	7
Соломатина А.А.	94	Хамиев М.Дж.	105
Спирин М.Г.	63	Харламова К.И.	150, 151
Старостина Т.Ю.	42	Харченко Е.Ф.	107
Стороженко П.А.	29, 118	Хатмуллина К.Г.	23
Сторожук И.П.	103	Хаширова С.Ю.	18, 98
Сурин Н.М.	13, 64	Хижняк С.Д.	12
Сустаева К.С.	181	Хименко Л.Л.	68
Сушкевич Е.Ю.	101	Хисамутдинова О.Ю.	127
Тараканова А.Е.	60	Хозин В.Г.	152, 153
Тарасов А.Е.	66, 91, 142	Храмова Д.В.	83
Тарусина К.А.	51	Хромов А.В.	154
Теньковцев А.В.	17	Цегельская А.Ю.	52, 54
Терешко А.Е.	143	Целищев Ю.Г.	55
Терешков А.Г.	144	Цыганова М.Е.	180
Терещенко М.Д.	68	Цыклинская А.М.	155
Тигер Р.П.	172	Чалых А.Е.	44
Титова Я.О.	82	Чарыкова И.Н.	158
Тихонов В.Е.	182	Часова В.О.	160, 165, 169, 181, 183
Товбис М.С.	102	Чвалун С.Н.	176, 177
Томс Р.В.	41	Челноков П.А.	101
Третьяков И.В.	103, 145	Черевинский А.П.	48, 156
Тропская Н.С.	162	Черезова Е.Н.	138, 164
Труль А.А.	76, 82	Черникова Е.В.	19, 41
Ульянова Д.М.	14	Чесноков С.А.	20, 34, 59, 60, 62, 67, 73, 83, 158, 184
Урматских С.Е.	136	Чистякова М.А.	34

Чуев В.П.	70	Шкодич В.Ф.	124
Шалин Н.И.	146, 147	Шмелев А.Г.	100, 104
Шамсутдинов А.Ш.	55	Шмелев А.Г.	92
Шапагин А.В.	46, 48, 61, 156	Шоипова Ф.Х.	57
Шапошник П.А.	76	Шульга Ю.М.	32
Шарипова А.В.	104, 146, 147	Шулятьева Т.И.	33
Шастин А.В.	45	Шурыгина М.П.	59
Шаулов А.Ю.	50, 56	Шушунова Н.Ю.	83
Шахмурзова К.Т.	18	Юдин В.В.	158, 184
Шевченко В.Г.	112, 114	Юдина А.В.	23
Шершнёв В.А.	63	Юнин П.А.	141
Шестакова А.К.	29	Яковлева Е.О.	104
Шишкин А.Ю.	34	Ярмоленко О.В.	23
		Яхина А.Р.	174

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ОЛИГОМЕРЫ-2022

**Сборник трудов
XIX Международной конференции
по химии и физикохимии олигомеров**

Суздаль, 19 – 24 сентября 2022 г.

ТОМ 2

Ответственный за выпуск М.П. Березин

Подписано в печать 06.09.2022 г.
Формат 60х90 1/16. Гарнитура «Times».
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Тираж 150 экз. Заказ № 112318.

Отпечатано в типографии «Onebook.ru»
ООО «Сам Полиграфист»
129090 г. Москва, Протопоповский переулок, д. 6
Тел. (495) 545-37-10
E-mail: info@onebook.ru
www.onebook.ru