



международная  
научно-практическая  
конференция

**Новые полимерные  
композиционные  
материалы**

Микитаевские чтения

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

2024

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

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР КОНФЕРЕНЦИИ АО «ГК «ТИТАН»

Материалы XX международной научно-практической конференции

## **Новые полимерные композиционные материалы**

### ***Микитаевские чтения***

Нальчик 2024



УДК 54.1  
ББК 24.7  
Н 76

**Н 76** Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения [Текст]:  
Материалы XX Международной научно-практической конференции. – Нальчик:  
Издательство «Принт Центр», 2024. – 382 с. – 250 экз. – ISBN 978-5-907725-94-2

Сборник содержит материалы ведущих специалистов и молодых ученых, работающих в области синтеза модификации и исследования полимеров и полимерных композиционных материалов, представленных на XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», состоявшейся в г. Нальчике 4-10 июля 2024 года.

***Редакционная коллегия:***

Хаширова С.Ю.

Васильева В.В.

Копотилова А.А.

Шульгин А.В.

Молоканов Г.О. – ответственный редактор

**ISBN 978-5-907725-94-2**

УДК 54.1

ББК 24.7

УДК 621.763

## АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА

**Абдрахманова А.Э., Сотов А.В., Зайцев А.И., Попович А.А.**

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

*E-mail: abdrahmanova.an@yandex.ru*

**Ключевые слова:** аддитивное производство, полимерный композит с эффектом памяти формы, ячеистые структуры, FDM-технология, коэффициент восстановления формы.

Аддитивное производство (АП) полимеров и металлов в настоящее время уже является реальностью для многих сегментов передового производства. Однако существует сегмент, который считается будущим аддитивного производства – передовые современные материалы. Наиболее перспективными материалами в сегменте АП полимеров являются 4D-материалы с ячеистыми структурами и эффектом памяти формы (ЭПФ). Объединение стратегий АП для получения инновационных материалов с ЭПФ путем внедрения сложной геометрии ячеистых структур, включения различных наполнителей, а также непрерывно-армирующих компонентов расширяет границы свойств существующих материалов. Такие многофункциональные конструкции особенно интересны в приборостроении, авиационной, аэрокосмической и биомедицинских отраслях.

Включение в структуру различных наполнителей дало развитие классу композитных материалов с ЭПФ. Во многом свои уникальные свойства такие материалы получают благодаря широкому выбору материалов с использованием технологий АП. Наполнитель может выполнять как функциональное, так и конструктивное назначения. Интеграция в макро и микроструктуру полимеров с ЭПФ функциональных наночастиц, углеродных нанотрубок и непрерывных волокон позволяет получить больше преимуществ – улучшить характеристики срабатывания ЭПФ, таких как скорость активации, увеличение коэффициента восстановления формы, снижение/увеличение температуры активации в зависимости от требований к применению, улучшение свойств биосовместимости, снижение потребления ресурсов от источника питания. В связи с недостаточными механическими свойствами полимер, во многих случаях наполнитель выполняет помимо функционального назначения армирующее.

Другим способом получения заданных свойств полимерного композита с ЭПФ является внедрение в изделие ячеистых структур. Ячеистые структуры и класс метаматериалов имеют преимущества для многих применений, где свойства материала задаются на стадии проектирования. Улучшение механических свойств обеспечивает уникальная макроструктурная топология, в то время как традиционные материалы достигают свои свойства благодаря составу материала и способу их обработки. Применение ячеистых структур уже широко используются в космической отрасли в качестве амортизаторов для энергопоглощения ударных волн, защитных слоев в посадочных системах космических аппаратов и оборонной техники, а также поглощение электромагнитных волн. Функциональность ячеистых структур и метаматериалов во многом определяется параметрами этих структур, а именно типом элементарной ячейки и ее размерами. Настройка этих параметров позволяет изготавливать изделия для различного применения. Варьируя параметры элементарной ячейки, получают так называемые функционально-градиентные материалы (ФГМ) с неоднородностью свойств по объему.

Помимо повышенной производительности при гашении ударных волн, другим полезным применением ФГМ становится гетерогенное строение человеческих частей тела. Механические свойства, как например модуль упругости при сжатии, могут быть адаптированы путем изменения относительной плотности ячеистой структуры для персонализированной ампутированной остаточной конечности с неравномерным распределением «мягких» и «жестких» сегментов тканей индивидуально для каждого пациента. Изготовление вкладыша протеза из полимерных композитов с ЭПФ и с функционально-градиентной структурой способен изменять адаптационные характеристики таких изделий для решения проблемы колебания объема и формы культи индивидуально для каждого пациента.

В рамках анализа литературы было выделено два типа полимерных материалов перспективных в области протезирования для создания ячеистой структуры. По технологии FDM из каждого полимера были напечатаны элементарные ромбовидные ячейки высотой 28 мм и толщиной стенки 1 мм для исследования ЭПФ в зависимости от режима печати и проведения пост-обработки для снятия остаточных напряжений. Установлены зависимости о влиянии температуры экструзии на коэффициент фиксации и восстановления формы на образцах в состоянии после печати и после термической обработки отжигом. Результаты настоящего исследования могут быть использованы в дальнейшей разработке ячеистых структур с ЭПФ из эластичных полимеров для области протезирования нижних конечностей.

### **Благодарность**

Исследование выполнено за счет гранта Санкт-Петербургского научного фонда, договор № 23-РБ-0939.

УДК 547.7, 661.5, 691.175.2

**МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

**Александрян К.В.<sup>1,2</sup>, Самойлова Н.А.<sup>1,3</sup>, Абушахманова З.Р.<sup>1,4</sup>, Масталыгина Е.Е.<sup>1,4</sup>,  
Пантюхов П.В.<sup>1,4</sup>**

<sup>1</sup> *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

<sup>2</sup> *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

<sup>3</sup> *Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН*

<sup>4</sup> *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

*E-mail: alexsanyan.kristine@gmail.com*

**Ключевые слова:** биокomпозиты, полимолочная кислота, полилактид, механические свойства, наночастицы серебра, полиэтиленгликоль.

С каждым годом объемы накопленных полимерных отходов, в частности, бытовых возрастают, и все более актуальными становятся вопросы по их хранению и утилизации. Существует большое количество подходов, применяемых для переработки синтетических полимеров путем смешения с рядом других (как синтетических, так и природных) полимеров. Целью данных исследований помимо утилизации, является также придание новых свойств полученным материалам. Однако стоит отметить, что особенно важным представляется поиск новых подходов по созданию биоразлагаемых материалов, которые могли бы под воздействием внешних факторов разлагаться на безвредные для природы вещества. Одним из полимеров, представляющих интерес, является полилактид, получаемый из молочной кислоты. По своим свойствам полилактид близок к ряду синтетических полимеров, однако у него есть и недостатки, в частности, он хрупок. При создании новых материалов полилактид пластифицировали с использованием полиэтиленгликоля (ПЭГ) различной молекулярной массы. Смешение проводили в условиях высоких температур и сдвиговых деформаций при различном соотношении компонентов. Для придания материалам функциональности, были разработаны биокomпозиты на основе пластифицированного полилактида с введением стабилизированных наночастиц серебра. Из полученных биокomпозитов были отпрессованы пленки для проведения дальнейших исследований. Поскольку одними из важных характеристик материалов являются их механические и термические свойства, то они были изучены в зависимости от массы используемого ПЭГ, а также от введения и количества наночастиц серебра. Полученные результаты позволят подобрать оптимальные рецептуры биокomпозитов для дальнейшего их исследования.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-00076.

УДК 621.763

## ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

**Абызова Е.Г.<sup>1</sup>, Петров И.С.<sup>1</sup>, Бриль И.И.<sup>1</sup>, Чешев Д.Л.<sup>1</sup>, Иванов А.А.<sup>1</sup>, Хоменко М.<sup>2</sup>, Аверкиев А.<sup>1</sup>,  
Фаткуллин М.И.<sup>1</sup>, Коголев Д.А.<sup>1</sup>, Больбасов Е.Н.<sup>1</sup>, Маткович А.<sup>3</sup>, Чен Дж.<sup>4</sup>, Родригес Р.Д.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

<sup>2</sup> ИППЛИТ РАН — филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

<sup>3</sup> Леобенский университет, Леобен, Австрия

<sup>4</sup> Университет электронных наук и технологий Китая, Чэнду, Китай

E-mail: abyzovaeg@gmail.com

**Ключевые слова:** термопластичные полимеры, композиты, восстановленный оксид графена, лазерная обработка.

Лазерная обработка для создания полимерных композитов с наноматериалами устойчиво развивается благодаря высокой точности, локальному воздействию на материалы и возможностью настройки режима обработки. Углеродные наноматериалы обладают уникальными характеристиками, такими как высокая прочность, отличная электропроводность и большое отношение площади поверхности к объему, что делает их перспективными для создания композитов, улучшающих механические свойства и эффективность устройств, таких как сенсоры и другие электронные приборы. Лазерное излучение используется для создания различных полимерных композитов, включая углеродные нанотрубки, графен и наночастицы.

Оксид графена (ОГ) является одним из перспективных наноматериалов, который при воздействии лазерного излучения восстанавливается до проводящего восстановленного оксида графена (ВОГ). Хотя литература содержит множество исследований по лазерной интеграции наноматериалов в полимеры, механизмы формирования композита остаются недостаточно изученными.

Целью данного исследования является изучение механизма формирования проводящего композита из восстановленного оксида графена и различных термопластичных полимеров в зависимости от мощности лазерного излучения, а также его свойств. Исследование проводилось на таких термопластичных полимерах, как полиэтилентерефталат (PET), полиэтилентерефталатгликоль (PETG), акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), нейлон, поли-L-молочная кислота (PLLA), термопластичный полиуретан (TPU), сополимер стирола и бутадиена (SBS) и поливинилиденфторид (PVDF). Поверхность полимеров покрывалась водной дисперсией оксида графена с концентрацией 1 мг/мл, высушивалась и обрабатывалась лазером с длиной волны 438 нм при мощностях 24, 40, 55 и 78 мВт и скорости обработки 25 мм/мин.

Стабильность образцов ВОГ/полимер проверялась на сохранение проводимости слоя ВОГ после обработки ультразвуком. При минимальной мощности лазера на высокоскоростных видеозаписях видна тонкая линия ВОГ с незначительной модификацией оксида графена по краям из-за теплового воздействия. С увеличением мощности лазера увеличивается и ширина линии ВОГ. При мощностях 55 и 78 мВт происходит абляция материала вдоль пути лазерного луча и последующее восстановление оксида графена по краям. В этом случае ширина области абляции значительна, и образцы остаются непроводящими, за исключением PVDF. Лазерное воздействие на пленки ОГ и ВОГ вызывает нагрев полимера, который становится жидким. ОГ восстанавливается до ВОГ, а полимер перемешивается с ВОГ, образуя композит. При остывании композит затвердевает, формируя проводящий слой ВОГ.

Таким образом, исследование раскрывает механизмы формирования проводящего композита ВОГ с термопластичными полимерами. Разработанная технология позволяет управлять проводимостью и стабильностью изделия, регулируя мощность лазерного излучения.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-12-20027 и финансировании администрации Томской области.

УДК 677.473

## ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА ГУАНИДИНИЛИРОВАНИЯ ХИТОЗАНА МЕТАКРИЛАТОМ ГУАНИДИНА

**Агоева Э.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А.**

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

*E-mail: [eleonora\\_agoeva@mail.ru](mailto:eleonora_agoeva@mail.ru)*

**Ключевые слова:** хитозан, гуанидинилирование, метакрилат гуанидина.

Проведённый анализ литературных источников указывает на то что хитозан обладает целым рядом полезных свойств благодаря высокой плотности заряда, способности к образованию водородных связей и реакционноспособным гидроксо- и аминогруппам, присутствие которых открывает большие возможности для макромолекулярного дизайна и получения многочисленных модифицированных форм с ценными свойствами. Химически функционализированные биополимеры хитозана обладают улучшенными характеристиками, например, такими как биомедицинскими.

Нами проведены исследования по гуанидинилированию хитозана метакрилатом гуанидина. В ходе ряда экспериментов выявлены оптимальные значения условий проведения синтеза – соотношение компонентов, температуры и т.д. Выявлено, что по мере увеличения температуры синтеза хитозана с метакрилатом гуанидина, последний выступает в роли ионного растворителя хитозана.

Для определения молекулярной структуры и для изучения ковалентного и нековалентного взаимодействия полученных образцов гуанидинилированного хитозана, нами использовались методы ИК- и УФ-спектроскопии. На УФ-спектре поглощения выделяется один его максимум при длине волны 210-240нм, тогда как на ИК-спектре гуанидинилированного хитозана выявлено три новых пика при  $1453\text{см}^{-1}$ ,  $1234\text{см}^{-1}$  и  $840\text{см}^{-1}$ . Первый выявленный пик отнесён к связи C-N-C, второй – к образованию C=N связи, а третий – свидетельствует о том, что в координацию с хитозаном включены оба лиганда метакрилат гуанидина – карбоксилат-ион и гуанидин

УДК 547.896.1/.8

**АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ТИАЗОЛОТИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ  
СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**  
Лолаева А.В.<sup>1</sup>, Живчикова А.Н.<sup>1,2</sup>, Теплякова М.М.<sup>2</sup>, Сагдуллина Д.К.<sup>1</sup>, Кузнецов И.Е.<sup>1</sup>, Аккуратов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий

E-mail: akkuratow@yandex.ru

**Ключевые слова:** перовскитные солнечные батареи, сопряженные полимеры, Сузуки, конденсация, дитиоксамид.

Сопряженные полимеры (СП) на основе чередующихся донорных и акцепторных блоков находят широкое применение в качестве полупроводниковых материалов для создания оптоэлектронных и термоэлектрических устройств, ячеек фотокаталитического разложения воды и пр. Большое внимание уделяется использованию СП как дырочно-транспортных материалов (ДТМ) для изготовления высокоэффективных и стабильных перовскитных солнечных батарей (ПСБ).

Методы получения СП базируются в основном на реакциях кросс-сочетания Стилле и Сузуки, которые предполагают использование дорогостоящих катализаторов и металлоорганических предшественников. К тому же, многие из них отличаются низкой стабильностью в обычных условиях и чрезвычайной токсичностью.

В данной работе мы представляем альтернативный подход к синтезу перспективных СП за счет формирования тиазолотиазольных гетероциклов в сопряженной цепи посредством конденсации карбонильных соединений и дитиоксамида. В ходе работы разработано семь различных СП на основе карбазола, тиофена, флуорена, бензола и бензодитиофена. Установлено, что полимеры, полученные классическими реакциями Сузуки, Стилле и некатализируемой поликонденсацией, обладают схожими оптоэлектронными и физико-химическими свойствами. Исследования новых СП в качестве ДТМ в перовскитных солнечных батареях позволили выявить два наиболее перспективных материала на основе карбазола и бензола. Эти ДТМ обеспечивают эффективности преобразования света ПСБ свыше 15%, что сопоставимо с коэффициентом полезного действия устройств на основе тех же материалов, полученных по реакциям Сузуки или Стилле.

Полученные результаты иллюстрируют большие перспективы зеленой химии для получения органических полупроводников высокого качества для современных электронных технологий. Подобные подходы будут наиболее востребованными в получении полупроводниковых соединений органической природы в (полу)промышленных масштабах.

**Благодарность**

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания (122111700041-8).

УДК: 541.64:661.63

**СИНТЕЗ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СО-ПОЛИАРЕЛЕНЭФИРКЕТОНОВ**  
**Алакаева Д.А.<sup>1</sup>, Бажева Р.Ч.<sup>1</sup>, Хараев А.М.<sup>1</sup>, Парчиева М.М.<sup>2</sup>, Ялхороева М.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

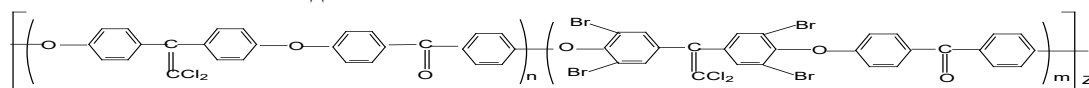
<sup>2</sup> Ингушский государственный университет

E-mail: dinaalakaeva@mail.ru

**Ключевые слова:** сополиареленэфиркетон, высокотемпературная поликонденсация, 4,4'-дихлордифенилкетон, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен.

К полиареленэфиркетонам обращено пристальное внимание огромного количества ведущих ученых всего мира в области химии и физики полимеров. Многочисленные исследования направлены на изучение закономерностей синтеза, разработки новых методов и способов получения, а также синтез ПЭК, содержащих в структуре различные атомы или группы для придания материалам заранее заданных характеристик. Здесь следует особо отметить перспективность использования новых мономеров, особенно бисфенолов и бифункциональных олигомеров, для получения большого разнообразия со- и блок-сополимеров различного состава и строения, с новыми свойствами на основе сочетания фрагментов структуры известных полимеров, что позволяет улучшить свойства и существенно расширить области применения последних. Перспективным направлением является использование ароматических полиэфиркетонов для создания композиционных материалов различного назначения.

В данной работе представлены некоторые результаты по синтезу и основным свойствам сополиареленэфиркетонов (со-ПАЭК) на основе смеси двух бисфенолов 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБС-2), взятых в различных мольных соотношениях с 4,4'-дихлордифенилкетон, строения которых можно представить в виде формулы, где соотношение n/m изменяется от 1 до 0 моля:



Со-ПАЭК получены методом высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения. Кинетические исследования показали, что оптимальными условиями для синтеза данных со-ПАЭК являются: растворитель- N,N-диметилацетамид, температура реакции - 160-1650С, в качестве депротонирующих агентов и реагентов нуклеофильного замещения использовали смесь карбонатов калия и натрия, время проведения синтеза -3-4 часа после полного удаления азеотропной смеси вода:хлорбензол.

Для подтверждения состава и строения использованы ИК-спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализы. Доказательством образования сополимера, а не смеси гомополимеров являются данные турбидиметрического титрования. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования имеют унимодальный характер. Полученные со-ПАЭК характеризуются низкой полидисперсностью и различаются растворимостью в хлорированных органических растворителях. С увеличением содержания остатка 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена растворимость сополимера в хлорированных и диполярных растворителях увеличивается.

Все со-ПЭК обладают высокой термоокислительной стойкостью. Так, например, температуры начала деструкции для всех составов лежат выше 400<sup>0</sup>С, потеря 50%-ной массы у полимеров наблюдается при температуре 570-590<sup>0</sup>С. С увеличением содержания бисфенола ТБС-2 в со-ПАЭК наблюдается обратная зависимость - температура начала деструкции уменьшается.

Из раствора в хлороформе методом полива получены бесцветные, прозрачные и эластичные пленки. Пленки из со-ПАЭК с содержанием остатка 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена 70 и более % имеют светло-желтый оттенок. По причине широкого использования полиэфиркетонов в качестве пленочных материалов и покрытий, велика доля исследовательских работ по получению, обработке и изучению свойств полиэфирных пленок.

В данной работе методом высокотемпературной поликонденсации синтезированы со-ПАЭК с различными соотношениями бисфенолов С-2 и ТБС-2. Со-ПАЭК характеризуются высокими значениями термических и механических характеристик, все образцы синтезированных сополимеров отвечают нормам тепло-, огне-, термостойкости полимерных материалов конструкционного назначения, что позволяет рекомендовать их в качестве конструкционных материалов. Хорошая растворимость со-ПАЭК в ряде хлорированных и диполярных растворителях позволит их перерабатывать методом полива из раствора.

**Благодарность**

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



УДК 66.071.6.081.6

**ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**  
**Алентьев А.Ю.<sup>1</sup>, Сырцова Д.А.<sup>1</sup>, Никифоров Р.Ю.<sup>1</sup>, Рыжих В.Е.<sup>1</sup>, Белов Н.А.<sup>1</sup>, Волкова Ю.А.<sup>1,2</sup>,  
Пономарев И.И.<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: Alentiev@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** полинафтоиленбензимидазолы, мембраны, высокотемпературное газоразделение, проницаемость, селективность, микропористость.

В последние годы активно ведутся исследования по применению полимерных мембран для разделения газов при повышенных температурах, в том числе, с целью решения задач выделения водорода из смесей, получаемых в результате газификации угля или паровой конверсии метана после реакции водяного газа при 200 – 350°C. Такие смеси содержат от 20 до 40% CO<sub>2</sub>, а также пары воды, остаточное количество CO, метана или сероводорода. Для применения мембран в таких жестких условиях необходима не только высокая проницаемость водорода и селективность H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, но и высокая термостойкость, химическая и гидролитическая стабильность материала. В настоящее время в зарубежных источниках в качестве таких термо-и химически стабильных полимеров для решения задач разделения высокотемпературных водородсодержащих смесей газов рассматривают только полибензимидазолы (ПБИ), которые на диаграмме проницаемость / селективность для пары газов H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> при комнатных температурах лежат ниже верхней границы 2008 г, но при повышении температуры выходят далеко за ее пределы.

В настоящей работе в качестве мембранных материалов для высокотемпературного газоразделения предложен другой перспективный класс термостабильных и химически стабильных полимеров, частично-лестничные полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ, рис. 1), которые, в отличие от, как правило, барьерных ПБИ, уже при комнатной температуре обладают перспективным сочетанием проницаемость / селективность для различных пар газов.

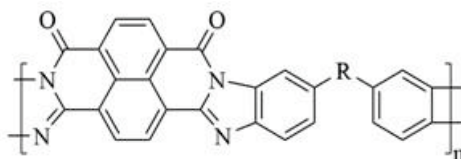


Рис.1. Структура ПНБИ (R= – (б-связь), –O–, –CH<sub>2</sub>–, –CO–, –SO<sub>2</sub>–, –C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–)

Для исследованных ПНБИ методами ЯМР и ИК-спектроскопии в сочетании с изучением газотранспортных и физико-химических свойств показано, что только полностью циклизованные образцы пленок обладают высокой механической прочностью и перспективным сочетанием проницаемость / селективность.

На разработанном новом лабораторном стенде для экспериментального определения коэффициентов проницаемости и коэффициентов диффузии газов дифференциальным методом при высоких температурах впервые проведены исследования транспортных параметров для однородных пленок ПНБИ и ряда газов (H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>) в интервале температур от 50 до 250°C. Показано, что для ПНБИ характерен не только существенный рост проницаемости водорода и селективности H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> с температурой, но и увеличение селективности для пар газов, содержащих метан. Фактор разделения смесей газов H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> зависит от состава смесей и значительно превышает идеальную селективность, что может быть связано с микропористостью исследованных пленок ПНБИ, определенной методом сорбции CO<sub>2</sub> при 273 К. Особенности транспорта газов при высоких температурах в ПНБИ свидетельствуют о перспективах применения ПНБИ для процессов высокотемпературного мембранного газоразделения.

#### **Благодарности.**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-19-00222. Данные ЯМР и ИК-спектроскопии получены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



УДК 54.057

**МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ СО СПЕЦИФИЧЕСКИМ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ**  
**Алентьев Д.А., Возняк А.И., Борисов И.Л., Белов Н.А., Алентьев А.Ю., Бермешев М.В.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

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

**Ключевые слова:** мембранное газоразделение, мембраны для выделения диоксида углерода, полинорборнены, специфическое взаимодействие газа с полимером.

Разработка новых полимерных мембранных материалов с высокой селективностью разделения пар газов, содержащих  $\text{CO}_2$  – одна из актуальных задач современной мембранной технологии. Такие мембраны требуются для извлечения  $\text{CO}_2$  из природного, попутного нефтяного и дымового газов. Одной из особенностей транспортных свойств полимеров, позволяющих создавать мембраны с одновременно высокими проницаемостью по  $\text{CO}_2$  и селективностями разделения пар  $\text{CO}_2$ /газ, являются специфические диполь-квадрупольные взаимодействия между молекулами диоксида углерода и полярными группами в полимерной матрице. Например, полимеры Pebax®, содержащие в своей структуре блоки полиэтиленоксида, характеризуются специфическим взаимодействием  $\text{CO}_2$  с полимером и при этом сочетают умеренную проницаемость по  $\text{CO}_2$  (до 200 Баррер) и очень высокие селективности разделения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (до 60) и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (до 80).

Полинорборнены – удобный класс полимеров для исследования фундаментальных взаимосвязей между строением полимеров и их свойствами, включая специфическое взаимодействие  $\text{CO}_2$  с полимером. Это обусловлено простотой синтеза мономеров, их высокой полимеризационной активностью, способностью полимеризоваться по различным механизмам и возможностью постмодификации полимеров, что позволяет направленно синтезировать большое число разнообразных полимерных структур. За последние 5 лет в нашей научной группе было синтезировано несколько серий полимеров, при анализе газотранспортных характеристик которых обнаружены признаки специфического взаимодействия с  $\text{CO}_2$ . Среди них метатезисные полинорборнены с четырьмя фрагментами Si–O–C в заместителе, аддитивные полинорборнены с заместителями, содержащими два и три простых эфирных фрагмента, аддитивные полинорборнены с эпоксидными группами в боковой цепи, полинорборнендикарбоксимидами (Рисунок 1). Эти полимеры также характеризуются умеренной или высокой проницаемостью по  $\text{CO}_2$  (до 5000 Баррер) и высокими селективностями разделения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (до 50) и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (до 67).

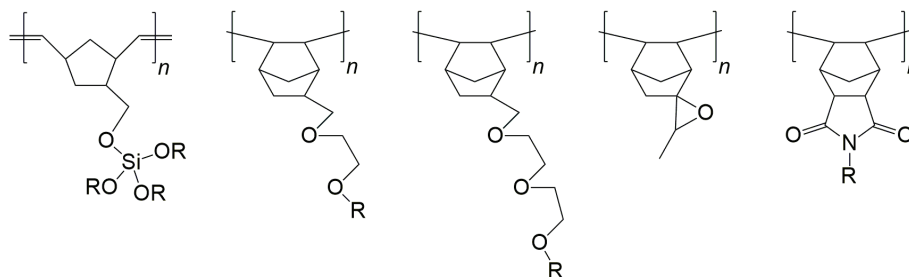


Рисунок 1. Примеры структур полинорборненов с признаками специфического взаимодействия с  $\text{CO}_2$ .

В докладе будут обсуждены подходы к синтезу вышеуказанных полимеров, проведён сравнительный анализ их газотранспортных характеристик и термодинамических параметров, количественно характеризующих специфическое взаимодействие  $\text{CO}_2$  с полимерной матрицей, и сделаны выводы о том, какие функциональные группы в боковой цепи полинорборненов способствуют специфическому взаимодействию с  $\text{CO}_2$  и как величина специфического взаимодействия связана со структурой основных цепей, длиной алкильных групп в заместителях и подвижностью заместителей. В результате предложены наиболее интересные направления макромолекулярного дизайна полимеров со специфическим взаимодействием с  $\text{CO}_2$ .

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-13-00428-П.

УДК 546

## МЕТАКРИЛОВЫЕ МОНОМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ КЛИК-РЕАКЦИЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

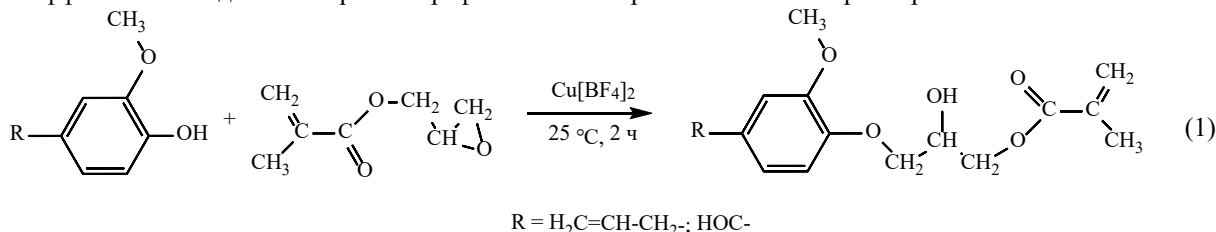
**Алферов Д.Л., Рыбян А.А., Лебедева А.А., Биличенко Ю.В.**  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
E-mail: dima-alferov-02@yandex.ru

**Ключевые слова:** полимерные материалы, метакрилаты, фенольные производные, стоматологические композиции, антибактериальность.

Полиметакрилаты – органические гибридные полимеры, являющиеся одними из наиболее востребованных в промышленности, и широко используются в качестве заменителя неорганического стекла, поскольку обладают высокой ударной вязкостью, легким весом, хорошими оптическими свойствами и легкими условиями обработки. Поэтому они нашли массовое применение в нанотехнологии, биомедицине, электролиты аккумуляторных батарей и др. В настоящее время метакриловые производные находят широкое применение в различных отраслях химической технологии от реставрационных композиционных материалов до защитных покрытий. Однако промышленные марки полиметакрилатов и их сополимеров обладают рядом недостатков, таких как низкая прочность, низкая адгезия к различным поверхностям, низкая температура стеклования. Вследствие этого метакриловые полимеры и сополимеры не находят применения во многих отраслях промышленности и медицины. Возможность модификации исходных мономеров открывает большие возможности в направленном синтезе метакриловых мономеров специального назначения, позволяя конструировать мономеры для конкретных нужд производства. Например, в качестве матрицы для стоматологической основы наиболее распространенным является диглицидиловый эфир бисфенола А (Bis-GMA), поскольку полимеры и сополимеры на его основе обладают повышенной прочностью, высокой адгезией и малой усадкой при отверждении, однако в настоящее время появляется все больше исследований, говорящих о том что свободный бисфенол А, содержащийся в Bis-GMA, пагубно воздействует на эндокринную систему человека. Так же стоит отметить невозможность внедрения антибактериальных добавок в стоматологические материалы без ухудшения физико-механических свойств последних. В связи с этим существует большой запрос в синтезе метакрилатных производных на основе фенолов природного происхождения, которые будут обладать не только высокой адгезией, но и антибактериальными свойствами, не влияя на прочностные характеристики получаемых композиционных материалов.

В данной работе представлен синтез 4-аллил-2-метоксифенокси-2-гидроксипропилметакрилата и 4-формил-3-метоксифенокси-2-гидроксипропилметакрилата путем прямого взаимодействия эвгенола и ванилина с глицидилметакрилатом, соответственно (схема 1). 4-аллил-2-метоксифенокси-2-гидроксипропилметакрилат и 4-формил-3-метоксифенокси-2-гидроксипропилметакрилат были выбраны для синтеза метакриловых мономеров в связи с их уникальными антибактериальными свойствами.

Реакцию проводили в присутствии различных катализаторов: хлорида цинка (II), сульфата меди (II) и тетрафторобората меди (II). Наиболее высокий выход, составляющий 90%, был получен при использовании тетрафторобората меди (II) в среде тетрагидрофурана при температуре 25°C в течении 2 часов. Для доказательства строения полученных мономеров использовались <sup>1</sup>H ЯМР и ИК – спектроскопии, высокоэффективная жидкостная хроматография и газовая хромато-масс-спектрометрия.



Были проведены реакции полимеризации гомополимеров из 4-аллил-2-метоксифенокси-2-гидроксипропилметакрилата и 4-гидрокси-3-метоксифенальдегид-2-гидроксипропилметакрилата, а также их сополимеров с олигоэфиракрилатом марки ТГМ-3 в присутствии азобисизобутиронитрила (1 масс.% от общей массы мономеров) как инициатора в течение 4 часов при температуре 60 °С. Для определения свойств полученных полимеров были сняты ИК-Фурье спектроскопия и синхронного ТГА-ДСК анализ. Также были определена твердость и гель-фракция полимеров.

УДК 621.791.46

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ СВАРКЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВОЗДУХА НИЖЕ РЕКОМЕНДУЕМЫХ

Старостин Н.П., Аммосова О.А., Данзанова Е.В.

ФИЦ Якутский научный центр СО РАН, обособленное подразделение Институт проблем нефти  
и газа СО РАН

E-mail: ammosova\_o@mail.ru

**Ключевые слова:** сварка, тепловой режим, полиэтилен, кристаллизация, зона термического влияния.

На примере сварки полиэтиленовых (ПЭ) труб при низких температурах решается задача формирования структуры полимерного материала в зоне сварного шва для получения качественного сварного соединения. Актуальность исследования связана с тем, что национальный стандарт ГОСТ Р ИСО 12176-2-2011 регламентирует проведение сварки полиэтиленовых (ПЭ) труб деталями с закладными нагревателями при температуре окружающего воздуха не ниже минус 10 °С. При более низких температурах сварочные работы рекомендуется проводить в специальных отапливаемых сооружениях, внутри которых поддерживается температура из допустимого для сварки интервала. В случае аварийной ситуации на газопроводе из полиэтиленовых труб в зимний период в регионах холодного климата монтаж отапливаемого сооружения и кондиционирование трубопровода в месте аварии может потребовать значительного времени. В настоящее время технология оперативной сварки ПЭ труб на открытом воздухе, позволяющей получать качественное соединение при температурах ниже рекомендуемых, полностью не решена. При исследовании качества сварного соединения важную роль имеет зона термического влияния (ЗТВ), представляющая участок, который при нагреве в процессе сварки не расплавился, но его микроструктура и свойства изменились. Разрушение сварных соединений при механических нагрузках почти всегда происходит в этой зоне. С понижением температуры воздуха при проведении сварочных работ наблюдается увеличение скорости охлаждения, что приводит к формированию мелкокристаллической или несовершенной надмолекулярной структуры, что, в свою очередь, значительно снижает прочность сварного соединения. Для получения прочного сварного соединения при сварке на открытом воздухе в условиях низких температур предлагается обеспечить в ЗТВ и зоне шва движение фронта кристаллизации, характерного для сварки при допустимых температурах.

Для сварки полиэтиленовых труб деталями с закладными нагревателями при низких температурах разработана технология, позволяющая получать прочное сварное соединение путем предварительного подогрева, выравнивания температур, оплавления по регламентированному для допустимой температуры воздуха режиму и управляемого охлаждения в течение определенного времени. Параметры дополнительных операций определяются на основе моделирования теплового процесса сварки. Тепловой процесс сварки описывается уравнением теплопроводности в цилиндрических координатах. В качестве детали с закладным нагревателем рассматривается муфта. На внешних поверхностях трубы и муфты задается условие конвективного теплообмена с окружающим воздухом. Фазовый переход в полиэтилене происходит в широком интервале температур и описывается введением эффективной теплоемкости зависящей от степени кристалличности, определяемой методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Функция управления движением фронта кристаллизации, обеспечивающая формирование необходимой структуры материала сварного шва, определялась решением обратной задачи теплопроводности. Моделировались тепловые режимы сварки при минимальной и максимальной допустимой температуре окружающего воздуха и определялись области структурных изменений, внутри которых исследовалась динамика изотерм с температурой завершения кристаллизации. Также определялись области структурных изменений при проведении сварки по предлагаемой технологии. Результаты расчетов показали движения фронтов кристаллизации материала сварного соединения при сварке по разработанной технологии в допустимом «коридоре». Полученный результат о скоростях кристаллизации подтвержден термическим анализом образцов материалов на дифференциальном сканирующем калориметре в режиме нагрева.

Исследования показали возможность получения качественного соединения при низких температурах путем управления тепловым режимом сварки. Управление скоростью охлаждения при низких температурах воздуха позволяет получить надмолекулярную структуру сварного соединения, свойственную при сварке в условиях допустимых температур.

### Благодарность.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 24-29-20135, <https://rscf.ru/project/24-29-20135>

УДК 678

## ВЛИЯНИЕ ДИТИОДИМОРФОЛИНА И ПЕРОКСИДА ДИКУМИЛА НА ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛЬНОГО ЭЛАСТОМЕРА СО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Андреев А.А.<sup>1</sup>, Дьяконов А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

<sup>2</sup> Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН

E-mail: artemandreev240705@gmail.com

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, адгезия, эластомер, пероксид дикумила, дитиодиморфолин.

В работе приводятся результаты исследования действием вулканизирующих агентов, таких как пероксида дикумила (ПДК) и дитиодиморфолина (ДТДМ), на прочность адгезионного соединения нитрильного эластомера со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ). В перспективе понимания процессов адгезионного взаимодействия между материалами будет способствовать созданию и разработке инновационных композитов с уникальными свойствами эластомера и СВМПЭ. Из ранних работ известно, что добавление аминых ускорителей в комбинации с тиазольными на этапе смешения ингредиентов резиновой смеси способствует улучшению адгезии СВМПЭ с эластомерами, а введение пероксидов в СВМПЭ приводит к изменению его свойств.

Предметом исследования является прочность адгезии СВМПЭ с эластомером. В качестве объекта исследования использовался двухслойный материал, состоящий из слоя СВМПЭ марки GUR-4130 и слоя эластомера на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 АМН. Крепление материалов производилось методом горячего прессования при температуре 155°C в течение 20 минут с последующим охлаждением под давлением. Установление значений прочности соединения между материалами проводилось на испытательной машине путем расслоения двухслойного композита со скоростью перемещения захватов 50 мм/мин.

Результаты показали, что расслоение происходило по эластомеру при введении в резиновую смесь ПДК и ДТДМ совместно с ПДК. Данный вид разрушения свидетельствует о высокой адгезии между материалами, превышающей когезионную прочность эластомера. Образец с добавлением ДТДМ с ПДК имеет более низкую прочность соединения к СВМПЭ по сравнению с образцом, содержащим только ПДК, значения адгезии 3,8 Н/мм и 6,5 Н/мм соответственно. ДТДМ оказывает замедляющее воздействие на кинетику вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-18 АМН. Недостаточное образование соединений между макромолекулами каучука отражается на упруго-прочностных свойствах эластомеров, что приводит к их снижению. Стоит отметить, что из-за низких физико-механических характеристик эластомерного слоя исследование двухслойных материалов СВМПЭ с БНКС-18+ДТДМ и СВМПЭ с БНКС-18+ДТДМ+сера не проводилось. Эти результаты подчеркивают важность понимания влияния компонентов на свойства композитных материалов и их взаимодействие при создании новых составов для различных применений.

В процессе совместного горячего прессования происходит проникновение ингредиентов резиновой смеси в приграничные области СВМПЭ, что влияет на адгезионную прочность соединения и структуру материала. При исследовании микроструктуры на межфазной границе взаимодействия отмечается образование плотного контакта СВМПЭ с эластомером. При увеличении границы образца с ДТДМ и ПДК наблюдается более аморфная структура эластомера. На границе взаимодействия СВМПЭ с БНКС-18+ПДК наблюдается переплетение фибрилл СВМПЭ с эластомерной матрицей. Проникновение ПДК в приграничную область СВМПЭ вызывает окисление макромолекул с образованием сшитой структуры и изменением свойств материала.

В ходе исследования установлено, что:

введение ПДК в резиновую смесь способствует образованию прочного соединения между слоями эластомера и СВМПЭ;

введение ДТДМ в резиновую смесь на основе каучука марки БНКС-18 АМН снижает прочность и адгезию вулканизата к СВМПЭ, что подчеркивает важность выбора ингредиентов для модификации материалов.

### **Благодарность.**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-19-00484.

УДК 54.057

**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕНИЛ-2-МЕТАНОЛА, СОДЕРЖАЩИЕ  
АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

**Андреянов Ф.А., Лунин А.О., Алентьев Д.А., Борисов И.Л., Волков А.В., Алентьев А.Ю.,  
Никифоров Р.Ю., Бермешев М.В.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: andreyanov@ips.ac.ru*

**Ключевые слова:** полинорборнены, кислоты Льюиса, углекислый газ, газоразделение, функциональные полимеры.

Норборнены известны своей уникальной структурой, которая позволяет вовлекать их в различные виды полимеризаций: метатезисную и аддитивную. Этот факт открывает возможности направленного синтеза полимеров различной структуры основной цепи из одного мономера и оценки влияния строения мономерного звена на свойства полимера.

Введение в структуру полинорборнена кремниевого заместителя приводит к увеличению проницаемости полимера, а также к умеренным селективностям разделения  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Полимеры, имеющие в структуре заместителя простые эфирные (-C-O-C-) или этиленоксидные (-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-) фрагменты, обладают высокими селективностями разделения  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , но низкими коэффициентами проницаемости газов. Комбинация в структуре полимера обоих этих фрагментов открывает путь к получению полимеров с новыми перспективными свойствами для газоразделения.

В то время как для метатезисной полимеризации (МП) разработаны эффективные и толерантные к различным функциональным группам катализаторы Граббса, способные приводить к образованию высокомолекулярных полимеров, для аддитивной полимеризации (АП) подобные катализаторы активно изучаются и только начинают находить своё применение. Структура замещённого норборнена более существенно влияет на его активность в АП. Известно, что отдаление заместителя от двойной связи норборненового фрагмента увеличивает активность мономера в аддитивной полимеризации. Таким образом, можно добиться увеличения активности мономера в АП, используя в качестве исходного соединения норборнен, в структуре которого имеется «мостик» между норборненовым циклом и функциональной группой.

Одним из таких исходных соединений является 5-норборненил-2-метанол. В данном соединении имеется метиленовый «мостик» между функциональной группой и фрагментом норборнена, а также содержится подходящая для дальнейшей модификации спиртовая группа. Кроме того, данное производное норборнена является промышленно доступным. Модификация имеющейся спиртовой группы расширяет синтетические возможности к получению искомым Si-O-C-замещённых норборненов, аддитивная и метатезисная полимеризация которых открывает новые возможности синтеза полимеров с Si-O-C-заместителями.

В данном докладе будут представлены два простых и эффективных подхода к синтезу кремнийсодержащих мономеров на основе 5-норборненил-2-метанола реакцией дегидрирующего присоединения силанов к спиртам и реакцией перэтерификации ортосиликатов (например, тетраэтоксисилана). Полученные мономеры содержат заместители разной природы при атоме кремния (алкильные, алкокси-заместители, фенильные и силоксановые фрагменты) и были вовлечены в аддитивную и метатезисную полимеризацию с образованием высокомолекулярных соединений. В докладе будут рассмотрены физико-химические свойства синтезированных полимеров, а также их газотранспортные характеристики.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания ИНХС РАН.



УДК 677.026.4.03

## ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Аниськова В.А.

*Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина*

*e-mail: aniskova-va@rguk.ru,*

Ключевые слова: модификация, кремнийорганические соединения, легирование поверхности волокон.

Химические волокна, используемые при получении нетканых текстильных материалов (полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные и др.) обладают низкой адгезией. С целью увеличения адгезии полимеров волокон применяются различные методы их модификации, окисления, обработки плазмой, кремнийорганическими соединениями.

Целью данной работы является создание эффективных методов модификации поверхности химических волокон при получении нетканых материалов с заранее заданными свойствами способом термоскрепления.

Нами разработан метод синтеза новых модификаторов кремнийорганической природы заданной структуры и строения (органосилоксаны, органосилазаны и органосиланы). Определены состав модификаторов, их химические и физические свойства. Синтезированные модификаторы содержат в своем строении органический радикал, способный придавать химическим волокнам повышенную адгезионную (аутогезионную) способность, придавать им ароматные, антимикробные, сорбционные и другие функциональные свойства. Проведенный анализ ИК-спектров модификаторов подтверждает их строение и наличие активных функциональных групп.

Ранее нами был разработан метод синтеза новых кремнийорганических модификаторов химических волокон – олигоэтокси(изо-бутокс)илоксана, винил-триэтоксисилана, гидридтриэтоксисилана.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния обработки поверхности химических волокон на стадии замасливания олигоалкоксисилоксанами и оргоалкоксисиланами на физико-механические свойства нетканых текстильных материалов при их аутогезионном скреплении (без использования обычных связующих веществ).

Синтезированные модификаторы наносили на химические волокна (полиэфирные, полиамидные, полиакрилонитрильные и полипропиленовые) в виде растворов в органических растворителях или в виде водной эмульсии.

Исследованы структурные изменения полимеров химических волокон под действием модификаторов. Установлено, что температура плавления волокон снижается на 4-9°C в зависимости от природы волокна и типа модификатора.

Показано, что олигосилоксаны сорбируются на поверхности волокна и при термической обработке вступают в химическое взаимодействие с активными группами волокон. При горячем прессовании холстов из модифицированных волокон происходит образование силоксановых связей между контактирующими волокнами вследствие взаимодействия силанольных групп, образующихся при химических превращениях модификаторов, находящихся в поверхностных слоях волокон.

В качестве душистых веществ, взятых для синтеза, использовали органические вещества из класса спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, простых и сложных эфиров, а также кремнийорганические вещества из класса органосиланов, органосиланолов, оргоалкоксисиланов.

Указанные душистые кремнийорганические полимеры являются химически активными веществами и могут применяться для придания разнообразным материалам, в том числе химическим волокнам, пленкам, текстильным материалам устойчивого в течение длительного времени душистого запаха, сохраняющегося после многократных стирок и химических чисток.

Выявлено, что обработка кремнийорганическими модификаторами позволяет не только повысить физико-механические свойства волокон и нетканых материалов и придать им повышенные функциональные свойства (ароматные, антимикробные, сорбционные, антимолиные и др.), но и повысить воздухопроницаемость, несминаемость, устойчивость к истиранию, снизить жесткость и усадку при замачивании нетканых материалов. Обработка модификаторами выдерживает до 30 стирок и химических чисток.

УДК 66.081.6-278

## ПЛОСКИЕ И ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ (Л-ПФСС)

Анохина Т.С.<sup>1</sup>, Гришков О.Л.<sup>1</sup>, Ершова Т.О.<sup>1,2</sup>, Анисимов А.А.<sup>2</sup>, Волков А.В.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** лестничные полифенилсилсесквиоксаны, плоские и полволоконные мембраны, газоразделение.

Для задач газоразделения перспективными являются мембранные технологии, позволяющие существенно снизить затраты на разделение благодаря компактности, модульности, большей эффективности разделения и сниженным энергозатратам по сравнению с традиционными процессами. Высокая проницаемость, селективность, а также устойчивость при повышенных температурах являются ключевым при выборе мембранных материалов и разработке мембран на их основе.

Особое место среди полимеров занимают лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС) - стеклообразные полимеры, обладающие высокой термической стабильностью (температура начала разложения 495°C) даже в присутствии паров воды. Недавно разработанный оригинальный метод синтеза л-ПФСС позволил получить полимер с высокой молекулярной массой (1000000 г/моль), и, как следствие, хорошими механическими (величина прочности на разрыв 39 МПа и удлинение при разрыве 9%) и пленкообразующими свойствами. Высокая термическая стабильность л-ПФСС ( $T(\text{стекл}) > T(\text{разл}) > 490^\circ\text{C}$ ), (даже в присутствии паров воды) и высокие механические характеристики делают данный полимер уникальным среди существующих мембранных материалов.

Производительность мембранного процесса разделения газов и паров сильно зависит от проницаемости и селективности мембраны. Мембрана с более высокой проницаемостью приводит к повышению производительности и снижению капитальных затрат, тогда как мембрана с более высокой селективностью приводит к более эффективному разделению, более высокому извлечению и более низким затратам на электроэнергию. В связи с этим, мембраны, которые одновременно обладают высокими значениями селективности и проницаемости приведет к наиболее экономичному разделению газов процессы. Поэтому многочисленные исследования и усилия были сосредоточено на разработке высокопроизводительных мембран для процессов разделения газов и паров.

Анализ литературы показал, что все пленки на основе л-ПФСС получали из растворов в ароматических углеводородах или хлорорганики путем их испарения. Однако, одним из самых распространенных способов получения полимерных мембран является растворный метод инверсии фаз with non-solvent induced phase separation (NIPS). Метод инверсии фаз заключается в том, что исходный раствор, состоящий только из одной фазы, распадается на две фазы: твердую полимерную, которая формирует матрицу мембраны и жидкую, образующую поры мембраны. Из-за контакта с нерастворителем (осадителем) верхняя поверхность пленки быстро выпадает в осадок, образуя плотный, селективный слой. Этот слой замедляет проникновение нерастворителя в полимерный подслоя, который осаждается значительно медленнее и образует более пористую структуру. Термодинамические свойства системы и кинетика обмена растворителя и осадителя оказывают сильное влияние на морфологию мембраны, так как она в свою очередь определяет транспортные и разделительные свойства мембраны.

Таким образом целью данной работы было исследовать возможность получения плоских и полволоконных мембран на основе л-ПФСС методом NIPS.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 23-79-10256).

УДК 544.032

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРУЗИЕЙ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ РАСПЛАВА

Анпилова А.Ю.<sup>1,2</sup>, Масталыгина Е.Е.<sup>1,2</sup>, Васильев И.Ю.<sup>3</sup>, Попов А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

<sup>2</sup> Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова

<sup>3</sup> Московский политехнический университет

E-mail: [asyaanp@gmail.com](mailto:asyaanp@gmail.com)

**Ключевые слова:** ультразвуковая обработка расплава, кристалличность, полиэтилен низкой плотности, сополимер этилена и винилацетата, структура.

Физическая модификация направлена на изменение свойств полимеров путем преобразования их надмолекулярной структуры под влиянием внешних факторов. В работах [13, 261] указано, что методы физической модификации полимерных материалов делятся на: термические, лучевые, вакуумно-компрессионной обработки, периодическим деформированием, ультразвуковой обработки, обработки в электрических и магнитных полях. Одним из перспективных направлений модификации полимеров является использование ультразвука при формировании изделий из полимеров. Очень важным является анализ исследований, проведенных при воздействии УЗ на расплавы полимеров, поскольку в этом состоянии полимер сочетает свойства жидких и твердых тел. Исследованиям влияния ультразвука на растворы и расплавы полимеров посвящено не так много немного научных работ. Чаще всего, УЗ приводит к изменению ряда комплекса свойств, таких как изменение вязкости, температуры плавления и стеклования, адгезионных и деформационно-прочностных свойств, изменению молекулярной массы полимеров, молекулярно-массового распределения и изменению кристалличности полимеров.

В настоящей работе проводилась физическая модификация смесей полиолефинов путём ультразвуковой обработки в расплаве с целью выявления изменений структуры и свойств в индивидуальных полиолефинах и их совместного влияния в смеси. В докладе представлены результаты исследования кристаллической фазы и температурных характеристик полиолефиновых смесей. Анализ проводился методом дифференциально-сканирующей калориметрии (10 °С/мин, атмосфера воздуха, дифференциально-сканирующий калориметр PoLyma 214 NETZSCH, ФРГ). В качестве полиолефинов применяли полиэтилен низкой плотности (ПЭНП марки 11503-070) и сополимер этилена и винилацетата (СЭВА марки 11306-075, 10-14 мас.%). Данные полиолефины были выбраны по близким реологическим характеристикам. УЗ-обработка смесей проводилась на лабораторном одношнековом экструдере со включённой ультразвуковой приставкой на плоскошелевой головке экструдера. Частота ультразвуковых колебаний составляла 20±2 кГц, время воздействия ультразвука - 10±1 мин. С данным режимом были получены смеси полиолефинов в виде широких лент с 80 мас.%, 70 мас.%, 50 мас.%, 30 мас.% и 20 мас.% ПЭНП, а также с чистыми ПЭНП и СЭВА.

Анализ поведения при плавлении с термической предысторией выявил общую тенденцию к снижению кристалличности полиолефинов. При этом, у чистых ПЭНП и СЭВА изменений не наблюдается, но с увеличением содержания ПЭНП в СЭВА до инверсии фаз (50 мас.%) снижается теплота плавления смесей. Кроме того, полиэтилен дополнительно способствует снижению температуры плавления СЭВА. Форма и ширина пиков смесевых композиций схожи и хорошо воспроизводятся, в отличие от референтных смесевых композиций (без обработки УЗ), что может говорить о том, что после воздействия ультразвука после охлаждения формируются немного более равномерные и однородные кристаллиты полиэтилена. После инверсии фаз, с повышением содержания полиэтилена в СЭВА, эффект от ультразвука практически отсутствует. После удаления термической предыстории все описанные эффекты пропадают полностью, т.е. воздействие ультразвука не сохраняется.



УДК 691.175.2

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА, НАПОЛНЕННЫЕ ПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПОЛИЛАКТИДА

**Антипова К.Г.<sup>1</sup>, Крупнин А.Е.<sup>1</sup>, Храмцова Е.А.<sup>2</sup>, Григорьев Т.Е.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт»

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: kris444ti@yandex.ru

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

Тканевая инженерия, как часть регенеративной медицины – это перспективное направление исследований, целью которого является воспроизведение подходами клеточной биологии и материаловедения живых тканей в максимально нативном виде. В работе по воспроизведению живых тканей одной из ключевых остается задача создания искусственного аналога нативного внеклеточного матрикса (ВКМ). По своим свойствам такой аналог, называемый искусственным матриксом или скаффолдом, должен быть максимально приближен к своему естественному прототипу. Несмотря на то, что организация ВКМ в различных тканях уникальна, можно выделить схожие элементы структуры, присущие большинству тканей. Как правило, ВКМ имеет пористую архитектуру, образованную волокнами и гелеобразным полимерным наполнителем. Помимо биоподобной структуры важной характеристикой матрикса являются его механические свойства: они влияют на травматизацию окружающих тканей после имплантации тканеинженерной конструкции и являются основой для замещения утраченных функций поврежденного органа в процессе регенерации. Не менее важным оказывается то, что механическое поведение матрикса существенно влияет на клеточные процессы, а именно адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток. Механические свойства матрикса, варьирующиеся в широком диапазоне: от нескольких килопаскалей до сотен мегапаскалей, существенно влияют на дифференциацию клеток, поэтому важно уметь тонко регулировать механическое поведение скаффолда. Целью данной работы является разработка и исследование механических свойств модельных композиционных скаффолдов для тканевой инженерии.

Объектом исследования в работе являлись гидрогели на основе полиакриламида, наполненные пористыми частицами из полилактоида. Для их получения предварительно изготавливали пористые частицы методом распылительной сушки: 2 масс.% раствора полилактоида в диоксане распыляли из аэрографа в чашу с жидким азотом, а затем лиофилизировали. Готовые частицы вносили в реакционную смесь без катализатора для получения полиакриламидного композиционного гидрогеля в условиях пониженного давления для проникновения смеси в поры полилактоида. После равномерного распределения частиц в объеме смеси добавлением катализатора ускоряли свободнорадикальную полимеризацию акриламида, формируя композиционный материал. Концентрацию сшивающего агента, в качестве которого использовали N,N,N',N'-метиленибисакриламид, варьировали в диапазоне от 1 до 2 масс.%. Массовая доля частиц составляла 0,5 и 1,0 %. Контрольная группа состояла из ненаполненных образцов гидрогелей с соответствующим химическим составом.

Сканирующая электронная микроскопия позволила определить размер и морфологию частиц. Распределение наполнителя оценивали двумя независимыми методами: с использованием сканирующей акустической микроскопии. Показано, что предложенный метод получения композита позволяет добиться равномерного распределения гидрофобного наполнителя из полилактоидных частиц в водной реакционной смеси. В готовом композите гидрогелевая фаза имеет однородную структуру и обнаруживается внутри пористых частиц.

Механическое поведение композитов исследовали при одноосном растяжении и сжатии на универсальной испытательной машине Instron 5965 (Instron, США). Для описания механического поведения гидрогелей и определения достоверных значений модуля Юнга использовали 5-ти и 9-ти параметрические модели Муни-Ривлина. Результаты экспериментов демонстрируют возможность тонкого регулирования механических свойств матриксов в пределах, соответствующих значениям модуля Юнга мягких тканей. Добавление частиц в гидрогели приводит к росту упруго-прочностных характеристик материала и снижению эффекта асимметрии механических свойств при сжатии и растяжении, которая характерна для ненаполненных гидрогелей на основе полиакриламида.

### Благодарность

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

УДК 544.421.032.4

## ДЛИТЕЛЬНОЕ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ФЕНОЛТРИАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Аншин В.С., Дьяконов В.А., Зелененко Г.О., Назаров Е. С.**

*АО «Композит»*

*E-mail: info@kompozit-mv.ru*

**Ключевые слова:** цианатэфирные связующие, термоокислительная деструкция, длительное термическое старение, энергия активации.

Фенолтриазиновые смолы – подкласс цианатэфирных термореактивных связующих. В качестве исходного фенола для их синтеза используют новолачные фенолформальдегидные олигомеры. Полимеры фенолтриазиновых связующих обладают высокими температурами стеклования (порядка 400°C) и термостабильностью ( $T_{5\%}$  около 410°C). При этом, их возможно перерабатывать классическими для реактопластов методами, в том числе методом инфузии. Это делает данный класс полимеров привлекательным для изготовления термостойких изделий из полимерных композиционных материалов. Однако, при высоких температурах, в условиях окислительной атмосферы воздуха, в полимерах активизируются реакции, приводящие к постепенному старению и ухудшению свойств материала на их основе.

Известны исследования термостарения, проведенные на образцах композиционных материалов из эпоксидных связующих. Показано, что эффекты термического старения при длительной экспозиции (порядка 10 000 – 25 000 часов) проявляются уже при температуре 120°C и значительно ускоряются при достижении температур 170 – 180°C. Полиимидные связующие характеризуются более высокой стойкостью к старению – композиционные материалы на их основе стойки в течение 25 000 часов при температуре 232°C. Термоокислительное старение фенолтриазиновых полимеров и материалов на их основе изучено значительно хуже.

В рамках данной работы использовали фенолтриазиновое связующее ФГУП «ГосНИИОХТ» (аналог Primaset PT-30) без добавления катализаторов. Получены образцы фенолтриазиновых гомополимеров размерами 30x30x2 мм (макроскопические образцы). Образцы подвергали длительному термоокислительному старению в печи в атмосфере воздуха при давлении около 740 мм.рт.ст. Старение проводили в изотермических условиях при температурах 220, 250, 280, 310, 340, 370, 400°C. Время выдержки до 500 часов. Фиксировали изменение массы образца в течение эксперимента. Также проводили исследование методом ТГА порошкообразных образцов. Испытания проводили при постоянной скорости нагрева в атмосфере воздуха. На основании полученных результатов, провели оценку энергии активации реакции термоокислительной деструкции и теоретическую оценку кинетики прохождения реакции в изотермических условиях безмодельным методом. Полученные результаты сравнили с реальными результатами старения.

В результате проведенных работ, были построены зависимости массы макроскопического образца от времени выдержки при данной температуре, которые можно интерпретировать как зависимости степени конверсии (глубины деструкции) от времени. Было обнаружено значительное ускорение реакции деструкции при увеличении температуры. Если при температуре 220°C время уменьшения массы образца на 5% составляло больше 500 часов (не было зафиксировано), то при температуре 280°C оно составило 220 часов, а при 340°C уменьшилось до 10 часов.

Исследование порошкообразных образцов полимера методом ТГА при различных скоростях нагрева позволило установить зависимость энергии активации реакции термоокислительной деструкции от степени конверсии. Зависимость имеет сложный характер. Значение энергии активации колебалось в диапазоне от 70 до 150 кДж/моль. Безмодельным методом, основываясь на значениях тепловых интегралов и найденной энергии активации, были построены расчетные зависимости степени конверсии от времени в изотермических условиях.

Сравнение расчетных зависимостей «время-степень конверсии», полученных на основе данных ТГА-исследований, и экспериментальных зависимостей, полученных в изотермических условиях на макроскопических образцах, показало значительное различие в ходе кривых. Скорость реакции на макроскопических образцах оказалась существенно ниже чем ожидалось из расчетного прогноза. Вероятно, это связано с масштабным эффектом. Удельная поверхность порошкообразного образца существенным образом выше макроскопического, это определяет более высокую скорость гетерогенной реакции термоокислительной деструкции. Такой масштабный эффект делает невозможным использование методов ТГА для оценки кинетики реакции деструкции на макроскопических образцах полимера, а также является ограничивающим фактором для использования изоконверсионных методов исследования в случае гетерогенных реакций.

УДК 678.01:537.311

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МАРОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

**Аргунова А.Г., Петухова Е.С., Федоров А.Л., Петрова П.Н., Слепцов В.В.**

*ФИЦ "Якутский научный центр СО РАН", обособленное подразделение*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН*

*E-mail: ag\_argunova@mail.ru*

**Ключевые слова:** полиэтилен, удельное электрическое сопротивление, технический углерод.

Для решения задачи поставки топлива в малонаселенные Северные и Арктические регионы в период бездорожья компания АО «Саханефтегазсбыт» (Республика Саха (Якутия), г. Якутск) разработала систему производства и использования многооборотной полиэтиленовой тары. До настоящего момента производство такой тары осуществлялось с использованием сырья импортного производства (Финляндия, Корея). В сложившихся политических и экономических условиях встала острая необходимость импортозамещения сырья.

При трении топлива о стенки канистр возникает статическое электричество, при накоплении которого может возникнуть искра. Для транспортировки таких легковоспламеняющихся жидкостей тара должна быть изготовлена из материала с постоянным уровнем электропроводящих свойств для отвода статического электричества. Удельное объемное электрическое сопротивление материалов, из которых изготавливают канистры для транспортировки топлив, не должно превышать  $10^6$  Ом·см. Наиболее простой метод получения канистр – экструзионно-выдувное формования, а наиболее подходящий материал – электропроводящий полиэтилен (ПЭ). Сам по себе ПЭ является диэлектриком, поэтому в его состав вводят специальные марки технического углерода (ТУ) в концентрации, достаточных для обеспечения достаточного уровня рассеивания статического электричества, но не ухудшающих эксплуатационных и технологических свойств композитов и изделий.

Среди марочного ассортимента полиэтиленов низкого давления (ПЭНД) экструзионно-выдувного назначения для разработки электропроводящего композита были выбраны широко распространенные в Российской Федерации марки 273-83, ПЭ2НТ74-15, ПЭ2НТ76-17 (ПАО «Казаньоргсинтез»), РЕ 6252J (ПАО «Нижнекамскнефтехим»). В качестве добавок, придающих материалам электропроводящие свойства, использовали следующие электропроводящие марки ТУ: СН85, С140, СН210 и СН600 (ООО «Омсктехуглерод»). Для придания материалу удовлетворительных технологических свойств и для обеспечения равномерного распределения ТУ в полимерной матрице в состав композитов вводили пластифицирующие добавки – дибутилсебацинат (ДБС) (ООО «ВитаХимСибирь») и диоктилсебацинат (ДОС) (ПАО СИБУРхолдинг).

Исследование физико-механических свойств, удельного объемного электрического сопротивления и ПТР изготовленных композитов показал, что для разработки полиэтиленовых электропроводящих материалов целесообразно использовать полиэтилены марок 273-83, ПЭ2НТ74-15 и РЕ6252J. Исследования удельного объемного электрического сопротивления композитов, а также цен на выбранные марки ТУ показали, что для дальнейших исследований целесообразным является применение ТУ марок С140 (лучшее соотношение цена/свойства) и СН600 (лучшие значения электропроводности). Установлено, что применение других марок также допустимо. Концентрация ТУ в композите должна составлять для марок С140 и СН210 не менее 20 мас. %, а для СН600 – не менее 15 мас.%, так как для композитов с более низкой концентрацией ТУ существует риск потери электропроводящих свойств при переработке в изделия и набухании при контакте с топливом. Исследования влияния пластифицирующей добавки на ПТР композитов, выполненное на примере композитов состава ПЭ2НТ74-15 + 20 мас. % С140, показало, что химическая структура пластификатора практически не оказывает влияние на значения исследуемого показателя, допустимо использовать как ДБС, так и ДОС и их следует считать взаимозаменяемыми.

Таким образом, составами разрабатываемых электропроводящих композитов можно варьировать в допустимых пределах, и при необходимости возможно подобрать материал с учетом особенностей технологической оснастки (технологического оборудования), которая будет применяться для изготовления итоговой продукции (канистр).

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. № 122011100162-9) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН. Также авторы выражают благодарность ООО «Омсктехуглерод» и АО «Саханефтегазсбыт» за любезно предоставленные материалы.

УДК 678.073:678.8

## ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ СКОРЛУПОЙ ФУНДУКА

**Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т.**

*Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской республики  
E-mail: arzumanovanushaba16@gmail.com*

**Ключевые слова:** агроотход, скорлупа фундука, лигноцеллюлозный материал, композит.

Использование агроотходов в полимерных композитах – это не только шаг к устойчивому развитию, но и возможность для более эффективной утилизации отходов сельского хозяйства. Это инновационное решение, способствующее созданию более экологически чистых материалов и снижению негативного воздействия на окружающую среду. Скорлупа различных орехов является отличным источником возобновляемых лигноцеллюлозных материалов, который в больших количествах образуется на предприятиях по переработке орехов. Использование этих отходов в материаловедении позволит создать устойчивые и экономически эффективные полимерные композиционные материалы. Это может быть интересным направлением исследований, так как использование натуральных наполнителей может привести к улучшению свойств полимерных материалов и снижению их стоимости.

Свойства композитов на основе натурального волокна и полиолефина зависят от нескольких факторов. Одним из важных факторов является совместимость между полимерной матрицей и натуральным волокном. Для достижения этой цели требуется участие третьего компонента, который способствует взаимодействию гидрофобного полимера с гидрофильной скорлупой ореха, что в конечном итоге приводит к усилению межфазной адгезии, что улучшает свойства композитов. В данном исследовании принята попытка исследовать влияние диоксида титана как третьего компонента на текучесть расплава композитов на основе полипропилена, наполненной скорлупой фундука.

Фундук (лат. *Corylus avellana*), в частности, является одним из самых популярных и широко выращиваемых орехов в мире, который способен производить скорлупу с большими объемами. В связи с этим скорлупа фундука, полученная на местном рынке, была использована в качестве объекта исследования.

Рандом-сополимер полипропилена марки Hyosung Topilene R200P был использован в качестве полимерной матрицы. Он имеет плотность  $0.900 \text{ г/см}^3$ , относительное удлинение при разрыве 830%, предел текучести при растяжении 27 МПа, модуль упругости при растяжении 900 МПа и показатель текучести расплава  $0,25 \text{ г/10мин}$  ( $230^\circ\text{C}/2,16 \text{ кг}$ ).

Диоксид титана [Титан оксид (IV) (двуокись)] – амфотерный оксид четырехвалентного титана. В данной работе был использован пигментная марка Stimeca TiOx-220 диоксида титана производства российской предприятия ООО «Титановые инвестиции».

Путем смешивания на вальцах при температуре  $170^\circ\text{C}$  получали полимерные композиты, содержащие полипропилен, диоксид титана и порошок скорлупы фундука. Полипропилен расплавляли на вальцах в течение восьми минут, после чего по частям добавляли диоксид титана, а затем порошок скорлупы фундука. Содержание диоксида титана была 1 масс.%, а содержание скорлупы фундука в композитах варьировалось от 1 до 30 масс.%. Полученный полимерный композит прессовали для изготовления пластин толщиной 1 мм при температуре  $170^\circ\text{C}$  и выдерживали под давлением в течение 30 минут. Показатель текучести расплава полимерных композитов определяли на капиллярном реометре марки CEAST MF50 фирмы INSTRON (Италия) согласно ASTM D 1238.

Метод определения показателя текучести расплава – широко признанный метод измерения, используемый для оценки текучести или вязкости расплава полимерных материалов. Он помогает определить, насколько легко расплавленный полимерный материал будет течь во время обработки. Введение наполнителей в полимеры может оказать существенное влияние на их показатель текучести расплава. Результаты проведенных исследований показали, что введение 1 масс.% диоксида титана улучшило показатель текучести расплава композитов на основе полипропилена и скорлупы фундука (5-20 масс.%) и привело к увеличению показателя текучести расплава в 1,3-1,6 раза. Диоксид титана увеличивая межмолекулярный свободный объем между полимерными цепями и снижая вязкость композитов в итоге приводит к улучшению показателя текучести расплава композитов. А при содержании 30 масс.% скорлупы фундука наблюдалось снижение показателя текучести расплава.

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод о том, что использование лигноцеллюлозных наполнителей, таких как скорлупа орехов, в полимерных композитах представляет собой инновационное и экологически устойчивое решение для утилизации сельскохозяйственных отходов. Результаты исследования показали, что использование диоксида титана привело к улучшению межфазной адгезии между наполнителем из агроотходов и матричным полимером.



УДК 678.7

## НЕГОРЮЧИЕ РЕАКТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕВОГО MF/UP-СВЯЗУЮЩЕГО

**Архипцев И.С.<sup>1,2</sup>, Бондаренко И.А.<sup>1,2</sup>, Иванов В.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Курский государственный университет

<sup>2</sup> Курский завод композитных материалов

E-mail: i.arkhptsev@gmail.com

**Ключевые слова:** термореактивные пресс-материалы, полимерные композиционные материалы, ненасыщенные полиэфирные смолы, меламиновые смолы, огнестойкость, дугостойкость.

Текущие темпы развития современной науки и техники требуют от промышленности создания новых термореактивных композиционных материалов, обладающих специфическими свойствами, такими как исключительная механическая прочность, термостойкость, химическая стойкость. Особое место среди характеристик композитов, подлежащих эксплуатации в электротехнической отрасли, занимает сопротивление материалов действию пламени и электрической дуги. Высокая стойкость по отношению к указанным типам воздействий является одной из слабых сторон полимерных композитов ввиду высокой горючести органической матрицы. Существующие подходы (наполнение антипиренами, введение галогенсодержащих соединений) сопряжены с рядом недостатков, таких как увеличение себестоимости, резкое снижение остальных технологических и эксплуатационных характеристик материала. Одним из перспективных способов повышения огне-/дугостойкости является использование полимерных матриц с низким содержанием углерода. К таким в частности относятся кремнийорганические (полиорганосилоксановые) и меламин-формальдегидные олигомеры. В данной работе были получены тестовые термореактивные наполненные компаунды ВМС (Bulk Molding Compound) на основе смеси стандартной ненасыщенной полиэфирной смолы (Unsaturated Polyester - «UP») и меламиновой (Melamine Formaldehyde - «MF»).

Связующее готовили смешением меламин-формальдегидной смолы (содержание олигомеров 66 %) и ортофталевой ненасыщенной полиэфирной (содержание олигомеров 68%) смолы (пробовали в массовых соотношениях MF/UP 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30) с использованием высокоскоростной механической мешалки: смолы сливали в ёмкость и перемешивали 15 минут при комнатной температуре со скоростью 1200-1500 оборотов в минуту, поскольку согласно литературным данным, несмотря на кажущуюся визуальную однородность смеси меламиновой и полиэфирной смол, выражающуюся в отсутствии видимых границ раздела, в действительности это гетерогенная система с высокой степенью дисперсности. Ввиду этого механическая прочность материала может несколько снижаться, однако на стойкости материала к горению это наоборот сказывается положительно.

Для получения компаунда ВМС связующее загружали в Z-образный двухлопастной низкоскоростной обогреваемый смеситель, вносили измельчённый карбонат кальция, инициатор отверждения (трет-бутилпербензоат), смазывающий агент (стеарат цинка) и перемешивали до получения однородной пасты, после чего вводили рубленые жгуты стекловолокна (длина 60 мм). Получаемая бесформенная, волокнистая пресс-масса имеет вид, стандартный для этого типа реактопластов. Изделия из полученного материала формовали методом прямого прессования на гидравлическом прессе в стальной обогреваемой форме. Условия процесса (время выдержки под давлением, температура на формующих) в первом приближении соответствуют стандартным для переработки полиэфирных ВМС. Однако ввиду особенностей отверждения меламиновой смолы также рекомендуются подпрессовки, термическая постобработка изделий.

Воспламеняемость полученных изделий оценивали, основываясь на рекомендациях стандарта UL-94. Образец вносили в пламя, выдерживали в течение 30 секунд, затем отмечали время прекращения горения образца после удаления пламени. Образцы, выполненные на основе связующего, содержащего 50% и более меламиновой смолы, демонстрировали самогашение в течение 10 секунд, что позволяет отнести их к классу огнестойкости V-0. При этом наблюдается значительно меньшее по сравнению с чисто полиэфирными реактопластами дымообразование и обугливание. Прочностные характеристики оценивали методом трёхточечного статического изгиба на универсальной разрывной машине максимальным усилием 1 кН: MF/UP-материалы практически не уступают по физико-механическим свойствам стандартным ВМС, при этом значения изгибающего напряжения при разрушении не зависят от массового соотношения смол.

Таким образом, были получены ВМС-реактопласты на основе смесового MF/UP-связующего, что позволило добиться высшего класса огнестойкости без использования наполнителей-антипиренов, таких как гидроксид алюминия. Материалы также показали высокие результаты при испытании на дугостойкость по ГОСТ 10345.1—78.

УДК 544.03

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНЕТИТОМ**

**Астафьева С.А.<sup>1</sup>, Лебедева Е.А.<sup>1</sup>, Иванова Е.В.<sup>1</sup>, Трухинов Д.К.<sup>1</sup>, Князев Н.С.<sup>2</sup>, Малкин А.И.<sup>2</sup>,  
Чечеткин В.А.<sup>2</sup>, Коротков А.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН (филиал ФИЦ УрО РАН)

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет

E-mail: svetlana-astafeva@yandex.ru

**Ключевые слова:** углеродные волокна, магнетит, модификация, гибридные наполнители, диэлектрическая проницаемость, АБС-пластик.

В современном мире существует постоянный спрос на улучшение характеристик электронных устройств, используемых в частности, в оборудовании беспроводной радиосвязи. Эти характеристики зависят от сочетания диэлектрических и физических свойств. Для обеспечения высоких показателей чаще всего используется керамика, которая обладает рядом недостатков, таких как, сложность обработки, высокий вес материала, что важно для портативных устройств. Этим недостаткам лишены полимерные материалы, которым легче придавать форму и формовать компоненты, но им не хватает хороших диэлектрических характеристик, это ограничивает их практическое применение. Диэлектрическая проницаемость может быть увеличена за счет введения в полимеры электропроводящих углеродных волокон. Совокупность электрических и магнитных свойств является ключом к получению полимерных композитов, обладающих стабильными диэлектрическими свойствами в широком диапазоне частот. Для этого помимо проводящих наполнителей в полимерные композиты вводят магнитные частицы, в частности магнетит  $Fe_3O_4$ , который является одним из распространенных и часто применяемых видов магнитных частиц, обладающих низкой токсичностью и хорошей биосовместимостью.

Целью настоящей работы было изучение влияния гибридных наполнителей на электрофизические свойства композитов на основе акрилонитрилбутадиенстирола и углеродных волокон, модифицированных магнетитом и полученных разными технологическими способами. В работе в качестве наполнителей были использованы гибридные наполнители углеродное волокно@магнетит, полученные методами *ex situ* (ABS/CF@ $Fe_3O_4$ -5us) и *in situ* (ABS/CF@ $Fe_3O_4$ -5sa). В качестве полимерной матрицы для полимерного композита выбран акрилонитрилбутадиенстирол (АБС - пластик).

Измерение электродинамических характеристик было проведено с помощью векторного анализатора цепей R&SZVA50 (Rohde & Schwarz, Германия). Анализ электродинамических характеристик показал существенное отличие в действительной и мнимой диэлектрической проницаемости для полученных из раствора ацетона образцов АБС пластика, наполненных углеродным волокном модифицированным магнетитом методами *ex situ* и *in situ*. Значение действительной части диэлектрической проницаемости для композита ABS/CF@ $Fe_3O_4$ -5us в 2-2,5 раза выше, чем для композита ABS/CF@ $Fe_3O_4$ -5sa, и составляет 80-110 в диапазоне частот 8-12 ГГц. Согласно данным термогравиметрического анализа количество магнетита на поверхности углеродного волокна CF@ $Fe_3O_4$ -5us составляет 8,5 %, а CF@ $Fe_3O_4$ -5sa – 27%. Необходимо отметить, что для образцов АБС - пластика, содержащих углеродные волокна модифицированные методом *in situ*, характерно минимальное изменение электродинамических характеристик от частоты в диапазоне 8-12 ГГц.

Показано, что процесс получения композитов методами литья под давлением и 3Д печать приводит к существенному изменению электродинамических характеристик композитов по сравнению с результатами композитов, полученных через раствор. При одинаковом содержании модифицированного углеродного волокна CF@ $Fe_3O_4$ -3sa в количестве 3% в композите снижение диэлектрической проницаемости составило 4 раза с 38 до 9 при частоте 8 ГГц. Такое снижение электродинамических характеристик можно объяснить механодеструкцией рубленного углеродного волокна в процессе изготовления композита. В то же время композит с модифицированным волокном CF@ $Fe_3O_4$ -3sa показывает на 15-20% характеристики лучше, чем композиты полученные литьем под давлением и 3Д печатью, содержащие механические смеси углеродного волокна и магнетита, что показывает перспективность работ в области синтеза гибридных наполнителей, и получения полимерных композиционных материалов на их основе.

### **Благодарность**

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

УДК: 771.523.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПЭТФ**  
**Афаунов Ш.А., С.Ю. Хаширова, Слонов А.Л., Жанситов А.А, Мусов Х.В, Мусов И.В,**  
**Мурзаканова М.М.**

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

*E-mail: Shamil.afaunov@mail.ru*

Ключевые слова: пэтф, цветность, термостабильность.

Проведенные исследования показывают, что переработка ПЭТФ методом экструзии приводит к частичной деструкции материала, что сопровождается снижением вязкости и изменением параметров цветности, которые важны при разработке материала пленочного назначения. В связи с этим было проведено исследование влияния различных термостабилизаторов на основные свойства ПЭТФ.

В качестве стабилизаторов полиэфиров часто используются фосфорсодержащие вещества, которые разрушают инициаторы деструктивных процессов. Выбранные фосфорсодержащие стабилизаторы вводились в количестве 0,05 %, 0,1 % и 0,2 % по массе ПЭТФ. Для равномерного распределения расчетное количество стабилизаторов ТЭФА, Irgamod 295 и ТЭФ растворяли в 50 мл этанола. Стабилизаторы Chinox 626, Ethaphos 386 и Thanox 168 оказались плохо растворимы в этаноле, в связи с чем в качестве легколетучего растворителя использовался дихлорметан.

После экструзии ПЭТФ с добавлением различных концентраций стабилизаторов определялись количество концевых карбоксильных групп, характеристическая вязкость, ПТР, а также вязкость расплава. Как показали исследования большинство образцов со стабилизаторами имеют меньшее значение характеристической вязкости и вязкости расплава чем экструдированный ПЭТФ без стабилизатора. Практически для всех использованных стабилизаторов наблюдается повышение вязкости с увеличением их концентрации, что приближает полученные значения к экструдированному ПЭТФ.

Для оценки эффективности стабилизаторов также были исследованы внешний вид и цветность переработанного ПЭТФ, которая оценивалась по шкале CIELab.

Цветность гранул ПЭТФ со стабилизаторами исследовалась как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Кристаллизация экструдированного ПЭТФ без стабилизаторов приводит к значительному повышению параметра  $L$  и снижению параметра  $b$ , т.е. происходит повышение яркости (образец светлеет) и уменьшается желтизна. Аналогичная закономерность наблюдается и для образцов со стабилизаторами.

Видно, что введение 0,05 масс. % стабилизатора Chinox 626 приводит только к незначительному снижению параметра  $b$ , т.е. уменьшению желтизны, однако дальнейшее повышение его концентрации приводит к обратному пожелтению и потемнению, т.е. снижению значения  $L$ . Значительное снижение желтизны наблюдается при введении 0,05 масс. % стабилизаторов Ethaphos 386 и Thanox 168 – образцы получают с очень хорошими параметрами цветности по сравнению с экструдированным ПЭТФ без стабилизаторов. В дальнейшем, повышение концентрации данных стабилизаторов приводит к появлению желтизны и потемнению, но по-прежнему, образцы превосходят исходный образец по цветности.

Также к улучшению цветности приводят стабилизаторы ТЭФА и ТЭФ: наблюдается значительное снижение параметра  $b$  и повышение  $L$ , но в меньшей степени. В случае данных стабилизаторов наблюдается аналогичная закономерность – снижение цветовых характеристик с увеличением концентрации. Примечательно, что ТЭФА приводит к значительному снижению параметра цветности  $a$  до значения  $-5,3$  при концентрации 0,05 %, что показывает смещение цветности в область зеленого оттенка, что отчетливо наблюдается невооруженным глазом.

Стабилизатор Irgamod 295 при низкой концентрации (0,05 %) незначительно улучшает цветность, однако повышение его содержания значительно увеличивает параметр  $b$  (желтизну) и приводит к потемнению образца.

Как видно из спектрограмм ПЭТФ происходит постепенное снижение интенсивности отражения с увеличением концентрации стабилизатора Chinox 626, что выражается в снижении параметра яркости  $L$ , что связано с потемнением образца.

Также примечательными являются спектрограммы образцов с Ethaphos 386 и Thanox 168, где при минимальной концентрации (0,05 %) наблюдается значительное повышение интенсивности отражения в области длины волны синего цвета, что выражается в снижении параметра цветности  $b$ .

При использовании в качестве стабилизатора ТЭФА на спектрограммах наблюдается значительное снижение интенсивности отражения в области излучения красного цвета, что приводит к появлению зеленого оттенка и снижению параметра цветности  $a$ .

Таким образом, наиболее эффективными стабилизаторами для улучшения цветовых характеристик являются Ethaphos 386, Thanox 168 и ТЭФ. Наилучшие показатели достигаются при минимальной концентрации – 0,05 масс. %.

УДК 547.621.05

## ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА 4,4'-ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Ахмадуллин Р.М.<sup>1</sup>, Волков И.В.<sup>2</sup>, Мусин И.Н.<sup>3</sup>, Лисаневич М.С.<sup>4</sup>, Ахмедьянова Р.А.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> НТЦ «Ахмадуллины»

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

E-mail: lisanevichms@gmail.com

**Ключевые слова:** 4,4'-Дихлордифенилсульфон (DCDPS), термостойкость, химическая устойчивость, сульфирование, парахлорбензолсульфокислота, пентоксид фосфора, серный ангидрид, хлорбензол.

4,4'-Дихлордифенилсульфон (DCDPS) является ключевым мономером для синтеза полифенилсульфона (PPSU), термопластичного полимера, известного своей высокой термостойкостью, химической устойчивостью и отличными механическими свойствами. Поскольку спрос на высокопроизводительные материалы растет в таких отраслях, как авиация, медицина и электроника, разработка эффективной и экономически целесообразной технологии получения DCDPS становится крайне важной.

В данной работе предложен метод получения 4,4'-дихлордифенилсульфона путем сульфирования хлорбензола серным ангидридом в присутствии влагопоглощающего агента пентоксида фосфора. Для достижения цели проведена оптимизация условий реакции, включая температуру, время, концентрации реагентов и катализаторов.

На первом этапе реакции, при охлаждении, образуется промежуточное соединение — парахлорбензолсульфокислота. Затем, при нагревании до 70 °С, парахлорбензолсульфокислота превращается в 4,4'-дихлордифенилсульфон (рисунок 1). Строение синтезированных соединений подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 2).

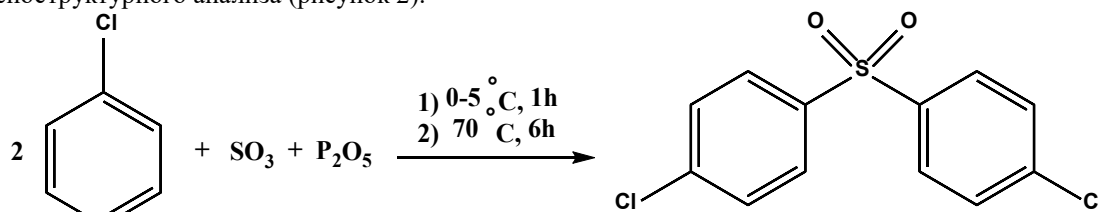


Рисунок 1. Синтез 4,4'-дихлордифенилсульфона

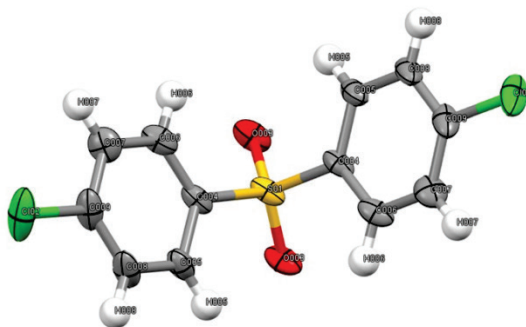


Рисунок 2. Молекула 4,4'-дихлордифенилсульфона

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке специальной части программы Приоритет 2030.



УДК 547.621.05

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛА**  
**Ахмадуллин Р.М.<sup>1</sup>, Волков И.В.<sup>2</sup>, Мусин И.Н.<sup>3</sup>, Лисаневич М.С.<sup>4</sup>, Ахмедьянова Р.А.<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> НТЦ «Ахмадуллины»

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

E-mail: lisanevichms@gmail.com

**Ключевые слова:** Окисление, дегидрирование, деалкилирование, толуолсульфокислота, бисфенол, дифенохинон, диоксидифенил.

Ароматические димеры широко используются в органическом синтезе и играют значительную роль в фармацевтической и химической промышленности. Основными особенностями ароматических соединений являются прочная молекулярная структура, высокая электронная плотность и симметрия, что оказывает важное влияние на свойства полимерных материалов. Благодаря этим свойствам, ароматические полимерные материалы находят широкое применение в производстве технических пластмасс, полимерных мембран и других изделий. Интерес к ароматическим полимерам продолжает расти, что делает актуальным поиск новых функциональных ароматических мономеров и разработку технологий их синтеза.

4,4'-Диоксидифенил может использоваться в качестве промежуточного сырья для жидкокристаллических полимеров. Синтетические полимеры на основе 4,4'-диоксидифенила, модифицированные уретановыми, поликарбонатными, полисульфовыми и эпоксидными фрагментами, применяются в производстве конструкционных пластмасс и композиционных материалов, антиоксидантов для резины и пластмасс, а также промежуточных красителей и стабилизаторов нефтепродуктов.

В настоящей работе предложена 3-х стадийная технология получения отечественного 4,4'-диоксидифенила, прошедшая стадии лабораторного и пилотного масштабирования с наработкой конечного продукта в количестве 30 кг. Первая стадия заключается в синтезе бисфенола-5 (4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенол)) по методу, описанному в источнике, окислением 2,6-дитретбутилфенола до дифенохинона (3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинона) с использованием воздуха в бинарном растворителе, состоящем из толуола и додекана в соотношении 1:4, при температуре 90 °С, в присутствии твёрдого инкапсулированного гидроксида натрия и при атмосферном давлении. Далее в этой среде протекает вторая стадия реакции дегидрирования дифенохиноном 2,6-дитретбутилфенола в стальном автоклаве при температуре 170 °С и давлении, не превышающем 0,5 МПа, в течение 120 минут. Полученный реакционный раствор нейтрализуется 20%-ым водным раствором серной кислоты с последующим разделением водной и углеводородной фаз.

На третьей стадии для получения 4,4'-диоксидифенила в углеводородную фазу добавляется расчётное количество пара-толуолсульфокислоты и при атмосферном давлении и температуре 150 °С проводится деалкилирование бисфенола-5 с образованием 1 моля 4,4'-диоксидифенила и 4 молей изобутилена.

УДК 53.08

**АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ ДЦРНК В РАСТЕНИЯ**  
**Ахметова А.И.<sup>1,2</sup>, Попова Е.В.<sup>1,2</sup>, Тихомирова В.Е.<sup>1,2</sup>, Ильина И.Ю.<sup>1</sup>, Кост О.А.<sup>1,2</sup>,  
Яминский И.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт биоорганической химии им. акад. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

E-mail: akhmetovaa@my.msu.ru

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, хитозан, СаР-частицы, дцРНК.

Болезни растений, вызываемые различными патогенами, могут иметь серьезные последствия для сельскохозяйственных культур. Несмотря на множество эффективных традиционных подходов к борьбе с болезнями растений, необходимы новые, действенные, экологически обоснованные и экономически выгодные подходы, особенно с учетом растущего населения и воздействия на урожайность сельскохозяйственных культур. РНК-интерференция (РНКи) представляет собой механизм регуляции генов и противовирусного ответа у эукариот. Подходы на основе РНКи показали большую эффективность и потенциал для воздействия на конкретные патогены растений, особенно когда альтернативы недоступны. В данной работе рассматриваются способы доставки дцРНК в клетки растений. В частности, с помощью атомно-силовой микроскопии оцениваются физические свойства носителей для доставки дцРНК в растения: рассматриваются частицы фосфата кальция (СаР), частицы хитозана и гибридные частицы, представляющие собой неорганическое ядро, покрытое хитозаном. С помощью атомно-силовой микроскопии возможно провести измерение упругости частиц, оценить характер адсорбции на поверхности, склонность к агрегации, измерить геометрические размеры, оценить изменение морфологии частиц при образовании комплексов с дцРНК.

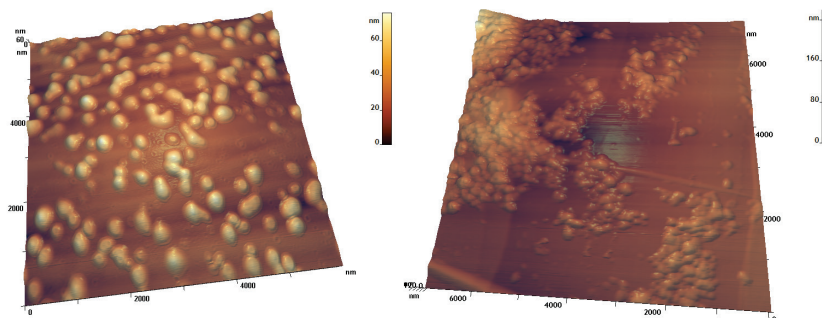


Рис.1. 3D изображения СаР-частиц: слева – синтез которых велся при охлаждении, справа – без охлаждения.

Среднее значение радиуса для СаР частиц, полученных без охлаждения, составило 68 нм, средняя высота – 11 нм, наибольшая высота – 18 нм, среднеквадратичная шероховатость – 4 нм. Частицы на подложке склонны собираться группами, в отличие от СаР, полученных с охлаждением, которые в основном встречаются одиночными частицами. Характерный радиус СаР с охлаждением 127 нм, средняя высота – 18 нм, наибольшая высота – 36 нм, среднеквадратичная шероховатость – 9 нм.

С помощью атомно-силовой микроскопии удалось подтвердить данные электрофореза при формировании комплексов хитозановых частиц и дцРНК: геометрические размеры частиц и шероховатость увеличивались, увеличение форм-фактора свидетельствовало об изменении формы частиц, они стали более продолговатыми, что может свидетельствовать об образовании комплексов дцРНК-хитозан-наночастицы.

АСМ изображения гибридных частиц с дцРНК не позволили однозначно идентифицировать комплексы, хотя по данным электрофореза гибридные частицы также были способны образовывать комплексы с дцРНК, но только при соотношениях дцРНК:носитель свыше 1:1. При более низких соотношениях дцРНК:гибридные частицы содержания хитозана на поверхности частиц было недостаточно для эффективного связывания дцРНК. Таким образом можно сделать вывод, что притяжение отрицательно заряженной дцРНК к положительно заряженным частицам хитозана является основным взаимодействием, которое обеспечивает образование комплексов.

### Благодарность

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

УДК 544.6

## ТРАНСПОРТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Романюк Н.А., Ачох А.Р., Бондарев Д.А., Куренная Е.В., Шарафан М.В.

Кубанский государственный университет

E-mail: [achoh-aslan@mail.ru](mailto:achoh-aslan@mail.ru)

**Ключевые слова:** ионообменные мембраны, электропроводность, диффузионная проницаемость.

Эффективность конкретного электромембранного процесса зависит от ряда факторов, наиболее значимыми из которых являются свойства используемой ионообменной мембраны. Не всегда коммерчески доступные ионообменные мембраны удовлетворяют предъявляемым требованиям, в связи с чем создаются новые мембранные материалы и улучшение существующих представляет собой актуальную задачу.

Целью нашей работы являлось исследовать и сравнить между собой основные транспортно-структурные характеристики коммерческих и экспериментально разработанных анионообменных мембран в растворах хлорида натрия.

Объектами исследования являлись различные анионообменные мембраны: анионообменная мембрана МА-41 (ООО «Щекиноазот», Россия), мембрана Ralex AMH PES («MEGA» a.s., Чешская республика), гомогенная анионообменная мембрана МА-Д полеченная из 10% раствора сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата, разработанная сотрудниками кафедры физической химии Кубанского государственного университета, а также анионообменная мембрана АНТ (LANRAN, КНР). Были выполнены опыты по исследованию диффузионной проницаемости данных анионообменных мембран, а также удельной электропроводности в растворах хлорида.

Проведённые исследования диффузионной проницаемости исследуемых мембран в растворе хлорида натрия показывает, что наибольшей диффузионной проницаемостью обладает мембрана МА-Д, значение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости находятся в диапазоне  $5 \cdot 10^{-11} - 12 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Высокая диффузионная проницаемость мембраны снижает ее селективность в процессах электродиализного разделения и концентрирования. При этом мембраны МА-41, Ralex AMH и АНТ имеют близкие значения диффузионной проницаемости, которые находятся в диапазоне  $0,4 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . В то же время для процесса диализного разделения диффузионный перенос является основным, а разделение веществ достигается благодаря высокой скорости диффузии одного из компонентов перерабатываемого раствора. Таким образом, мембрана МА-Д является перспективной для использования в процессах диализного разделения веществ. Значение коэффициента диффузионной проницаемости для электродиализных мембран не превышает  $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Данные по удельной электропроводности и диффузионной проницаемости анионообменных мембран были обработаны в рамках микрогетерогенной модели. Согласно этой модели ионообменную мембрану представляют как две псевдофазы с разным типом проводимости: гелевую фазу (инертный полимер, полимерные цепи, гидратированные фиксированные группы) и фазу межгеля (равновесного раствора, заполняющего поры мембраны). Анализ данных показывает, что значение параметра  $\alpha$ , отвечающего за взаимное расположение проводящих фаз, для мембран АНТ и МА-Д близко к значениям для электродиализных мембран, 0,28 и 0,41 соответственно. При этом величина удельной электропроводности данных мембран в растворах хлорида натрия занимает промежуточное значение между электропроводностью мембран Ralex AMH и МА-41, 0,22 и 0,13 соответственно.

Значение параметра  $f_2$  (доля равновесного раствора в фазе мембраны) для мембраны АНТ в 2 раза ниже соответствующего параметра для остальных мембран и равна 0,06. У мембран МА-41 и экспериментальной мембраны МА-Д значение параметра  $f_2$  близки и равны 0,15 и 0,16. Также был оценен параметр  $G$ , характеризующий диффузионную проницаемость гелевой фазы мембраны. Параметр  $G$  для мембраны МА-Д на порядок отличается от остальных мембран. Что связано с высокой подвижностью коионов в гелевой фазе гомогенной мембраны МАД.

Ранее в работах Kononenko N.A. и соавторов был исследован ряд анионообменных, где было показано, что наиболее оптимальные значения транспортно-структурных параметров электродиализных мембран лежат в следующих пределах:  $\alpha_{iso} = 0,1 - 1,0 \text{ S/m}$ ;  $G = 10^{-17} - 10^{-14} \text{ m}^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $f_2 = 0,01 - 0,25$ ;  $\alpha = 0,01 - 0,55$ . Анализ данных показывает, что характеристики новых мембран МА-Д и АНТ попадают в указанный диапазон, а их использование в процессе электродиализного обессоливания и концентрирования является перспективным

### Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZEN-2023-0006

УДК 544.6

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГОМОГЕННЫХ БИСЛОЙНЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Ачох А.Р., Бондарев Д.А., Мельников С.С.**

*Кубанский государственный университет*

*E-mail: achoh-aslan@mail.ru*

**Ключевые слова:** электродиализ, вольтамперная характеристика, ионообменные мембраны, специфическая селективность.

Исследования в области мембранного материаловедения и мембранных технологий активно развивается, чему свидетельствует большое количество отечественных и зарубежных публикаций. Одной из главных задач при разработке электромембранных технологий является создание мембран с высокой специфической селективностью к одному или нескольким ионам, содержащимся в многоионных растворах. Особый интерес вызывает направление, связанное с созданием и исследованием ионообменных мембран со специфической селективной проницаемостью (бислойных, многослойных, композитных, и др.) мембран и оценке влияния модифицирования на их электротранспортные характеристики.

Целью настоящей работы являлось исследование электрохимических характеристик поверхностно-модифицированных гомогенных катионообменных мембран МФ-4СК в смешанных растворах  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ .

Объектами исследования являлись экспериментальные гомогенные мембраны с тонким селективным слоем из сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и этилметакрилата (ДМДААХ и этилметакрилата) на поверхности мембраны-подложки из сульфированного политетрафторэтилена (МФ - 4СК) производства ОАО "Пластполимер". Модифицированные мембраны получали путем нанесения тонкого слоя жидкой мембраны ДМДААХ на поверхность мембраны-подложки. Мембраны МФ-4СК и модифицирующий слой на основе ДМДААХ были получены в 10%-ных растворах, приготовленных на изопропиловом спирте. Модифицированные мембраны МА-4СК с толщиной пленки 6 мкм и 24 мкм в дальнейшем обозначались соответственно МК-1 и МК-2. Независимо исследовались транспортные и электрохимические свойства модифицирующей пленки ДМДААХ, полученные методом полива на неорганическое стекло, в дальнейшем обозначалась МА-1. При проведении исследований разработанных мембран в качестве рабочих растворов были использованы индивидуальные и смешанные растворы хлоридов кальция и натрия.

Были проведены исследования вольтамперных характеристик гомогенных ионообменных мембран на установке с вращающимся мембранным диском в смешанных растворах хлорида натрия и хлорида кальция. Из анализа экспериментальных данных следует, что нанесение на гомогенную мембрану тонкого анионообменного слоя ДМДААХ толщиной 6 мкм (МА-1) приводит к снижению значения предельной плотности тока с 21  $\text{mA}/\text{cm}^2$  до 0,55  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Увеличение анионообменного слоя до 24 мкм (МА-2) снижает предельную плотность тока до значений  $< 0,25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Такой характер зависимости ВАХ свидетельствует о формировании внутридиффузионного предельного тока на границе модифицирующий слой/мембрана-подложка. Проведенные исследования при различной скорости вращения мембранного диска показывают, что предельная плотность тока не зависит от толщины диффузионного слоя для модифицированных гомогенных мембран МФ-4СК.

Также были проведены исследования по изучению зависимости плотности электрического тока от Гитторфовских чисел переноса. Проведенные расчеты коэффициентов специфической селективной проницаемости показывает, что мембрана МА-1, формирующая селективный слой, обладает большей специфической проницаемостью по отношению к ионам натрия по сравнению с ионами кальция. Высокая специфическая селективность двухслойных мембран с различными зарядами полимерных матриц модифицирующего слоя и мембраны-подложки может достигаться при малой толщине модифицирующего слоя. Так нанесение 6 мкм анионообменного слоя сополимера ДМДААХ приводит в более чем в 3-х кратному росту специфической проницаемости однозарядного иона натрия по отношению к ионам кальция. Нанесение более толстого модифицирующего слоя приводит к увеличению специфической проницаемости, однако это также приводит к значительному снижению предельной плотности тока. Таким образом, нанесение тонкого анионообменного слоя ДМДААХ и этилметакрилата позволяет получать бислойные зарядселективные мембраны с повышенной селективностью к однозарядным катионам металлов.

### Благодарность

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда 22-13-00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439>

УДК 66.081.6-278

## МЕМБРАННОЕ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЕ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Алентьев А.Ю., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Шалыгин М.Г., Волков А.В., Баженов С.Д.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** полимерные материалы, мембраны, мембранное газоразделение

В основных производственных циклах до 40–50% требуемой энергии тратится на разделение сырьевых смесей или образующихся продуктов энергозатратными термическими методами. Современная мембранная технология позволяет интенсифицировать производственные циклы за счет уменьшения энергопотребления и отходообразования, снижения производственных затрат, в том числе за счет компактности и модульности разделительного оборудования. Например, во многих регионах мира баромембранное опреснение морской воды является основным способом получения питьевой воды из-за 10-кратного преимущества в энергоэффективности перед термическими вариантами опреснения, в то время как его воздействие на окружающую среду минимально.

Мембранное газоразделение – процесс разделения газовых смесей с помощью мембран, движущей силой которого является разность парциальных давлений компонентов с разных сторон мембраны. В отличие от традиционных процессов (криогенная ректификация, адсорбция) в мембранном газоразделении фазовый переход отсутствует. Отсутствие движущихся частей делает мембранные системы привлекательными для использования в удаленных местах, где важна максимальная надежность. Компактность оборудования и малая занимаемая площадь делает такие системы перспективными для изолированных локаций (например, для морских газоперерабатывающих платформ).

Четыре основные области, которые составляют 80-90% современной отрасли мембранного газоразделения: разделение воздуха (получение технического азота), газопереработка (концентрирование гелия, извлечение кислых компонентов), рекуперация водорода в технологических процессах, рекуперация паров. Указанные процессы построены на использовании асимметричных или композиционных плоских или полволоконных мембран на основе стеклообразных и/или высокоэластичных синтетических полимеров с селективными слоями толщиной от нескольких десятков до сотен нанометров. Изготовление таких мембран является отдельной сложной технологической задачей, для решения которой необходим правильный подбор существующих или синтез новых полимеров с требуемым сочетанием ряда характеристик (транспортные и разделительные свойства, молекулярно-массовое распределение, механическая прочность, химическая и термическая стабильность, стоимость и т.д.). Сегодня большинство мембран изготавливается на основе промышленных полимеров массового производства. При этом требования к материалам для разных задач существенно различаются. Например, получение технического азота из воздуха не требует высокой термической стабильности или механической прочности мембран, поскольку процесс разделения протекает при низких перепадах давления и температуре окружающей среды. В данном случае эту задачу можно решить с помощью широкого спектра полимеров: поливинилтриметилсилана (ПВТМС), полисульфона (ПСФ), тетрабромполикарбоната (ТБПК), полифениленоксида (ПФО), полиимидов (ПИ) и т. д., имеющих идеальную селективность по паре  $O_2/N_2$  в диапазоне 4–10. В то же время другая традиционная задача – рекуперация водорода при синтезе аммиака – требует использования термически и химически стабильных и механически прочных полимеров, например ПИ, поскольку процесс протекает при повышенных температурах и давлениях в присутствии следов  $NH_3$ . Очистка природного газа от кислых компонентов ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ) с начала 1980-х годов осуществляется с помощью мембран из ацетата целлюлозы (АЦ), основными преимуществами которых являются низкая стоимость и доступность полимера. Однако в последние годы  $CO_2$ -селективные сополимеры полиэтиленоксида (РЕВАХ или PolyActive) считаются более перспективными для получения мембран, предназначенных для извлечения  $CO_2$ . Улавливание паров из газовых потоков, извлечение углеводородов  $C_2-C_4$  из природных и попутных газов осуществляется с помощью мембран из каучукообразных полимеров: полидиметилсилоксана (ПДМС) или других полисилоксанов. Существует альтернативное направление, предполагающее использование высокопроницаемых полиинорборненов или полиацетиленов (например, политриметилсилпропин (ПТМСП)), которое находится на этапе лабораторных исследований.

Несмотря на указанные достоинства, в современной промышленности существует ряд областей, в которых использование существующих полимерных мембран затруднено. Создание более совершенных мембран позволило бы либо расширить их применение в таких областях, либо выйти на новые рынки. Представлению перспектив развития исследований и разработок материалов, мембран и разделительных процессов, а также описанию современного состояния исследований в области мембранного газоразделения посвящен настоящий доклад.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.



УДК 66.081.6-278

## РАЗРАБОТКА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ $H_2/NH_3$

Анохина Т.С.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1</sup>, Шалыгин М.Г.<sup>1</sup>, Белов Н.А.<sup>1</sup>, Banerjee S.<sup>2</sup>, Баженов С.Д.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Индийский институт технологии (Indian Institute of Technology)

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** мембраны, полиимиды, синтез полимеров, разделение газов, синтез и разложение аммиака.

Аммиак является важнейшим полупродуктом для различных отраслей химической промышленности и, как следствие, производится в крупнотоннажных объемах (19,9 млн т в 2021 г.). Для повышения эффективности технологии производства аммиака из смеси водорода с азотом включает стадию рекуперации водорода из продувочных газов. Помимо востребованности в традиционных сферах (производство удобрений, пластмасс и др.), в последнее время аммиак рассматривается как перспективный легко сжижаемый носитель водорода для транспортировки водородного топлива к местам его потребления и построения инфраструктуры водородной энергетики. Развитие данного направления повышает актуальность исследований в области технологий выделения водорода из газовых смесей, содержащих азот и его производные.

Среди существующих технологий разделения газовых смесей значительной перспективой для выделения и очистки водорода обладают мембранные газоразделительные процессы. Мембранные устройства отличаются модульностью, компактностью за счет высокой плотности упаковки мембран в аппаратах, простотой монтажа, обслуживания и масштабирования, а также производительностью мембранной разделительной системы. Для задач выделения и очистки водорода могут быть успешно применены полимерные мембраны на основе полиимидов из-за их термической и химической устойчивости, удовлетворительной производительности и селективности разделения. Тем не менее жесткость полиимидной структуры зачастую может приводить к их низкой растворимости в органических растворителях и трудностям их переработки, что усложняет производство полиимидных мембран традиционными методами (например, путем инверсии фаз под действием нерастворителя).

Один из подходов к направленному синтезу полиимидов с желаемыми газотранспортными и разделительными свойствами предполагает введение в структуру полимера объемных заместителей. Однако введение такого заместителя часто приводит к увеличению коэффициентов проницаемости при резком снижении селективности, что полностью исключает возможность использования таких материалов для разделения газовых смесей. Поэтому поиск заместителей, введение которых приводит к улучшению свойств материала, является научно значимым и актуальным как для ответа на фундаментальные вопросы в области материаловедения, так и для решения практических задач. Кроме того, высокая огнестойкость таких материалов вносит дополнительный вклад в обеспечение безопасности процессов с их использованием.

Предложенный подход к синтезу новых полиимидов и разработке водород-селективных мембран на их основе заключается в расширении существующего ассортимента мембранных материалов, направленных главным образом на решение задачи разделения газовой смеси  $H_2/N_2$ . Используемые подходы к производству полиимидов и мембран с заданными свойствами позволят повысить эффективность процесса мембранного разделения водорода по сравнению с существующими сегодня мембранами.

### Благодарность

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках проекта № 24-49-02058, <https://rscf.ru/en/project/24-49-02058>.

УДК 54.057 и 547-318

## СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ

**Байгильдин В.А., Шакирова Ю.Р., Туник С.П.**

*Санкт-Петербургский государственный университет*

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

**Ключевые слова:** поливинилпирролидон, комплексы переходных металлов, люминесцентная микроскопия.

Оптический биоимиджинг, основанный на люминесцентных зондах, широко применяется в качестве высокочувствительного неинвазивного метода на различных уровнях: от маркировки и отслеживания отдельных биомолекул и клеточных компартментов до визуализации метаболических процессов в живых организмах (например, отслеживание изменения pH среды или концентрации кислорода).

К настоящему моменту в биоимиджинге наряду с флуорофорами широкое применение нашли комплексы переходных металлов. Их распространенность вызвана большим Стоксовым сдвигом по сравнению с флуоресцентными метками (до 100–400 нм) и более длинными временами жизни эмиссии, что позволяет повысить контрастность в экспериментах по визуализации относительно фоновой люминесценции биомолекул.

Однако биомедицинское применение комплексов переходных металлов сталкивается с существенными проблемами из-за их плохой растворимости в водных растворах, относительно высокой токсичности, а также из-за взаимодействия с водой и биосредой, что приводит к тушению люминесценции и непредсказуемым изменениям ключевых параметров излучения.

Перспективным решением упомянутых проблем выглядит совмещение биосовместимого и водорастворимого поли-N-винилпирролидона (ПВП) и комплексов в единую систему. Такое совмещение возможно двумя стратегиями: (i) пост-полимеризационной реакцией, где в основе лежит конъюгирование по функциональным группам; (ii) использование хромофоров с винильными группами в качестве мономеров для присоединения во время полимеризации.

В рамках первой стратегии был синтезирован внутриклеточный pH сенсор на основе комплекса иридия и сополимера поли-(винилпирролидона-блок-виниламина). Ковалентное присоединение было осуществлено по аминогруппам сополимера и сукцинимидной функции комплекса. Установлено, что внедрение комплекса в полимерную матрицу приводит к увеличению чувствительности времени жизни эмиссии относительно “чистого” комплекса более чем в 3 раза в физиологическом диапазоне pH. Полученный сенсор был апробирован для мониторинга pH линии клеток колоректального рака человека HCT116 при лечении химиотерапевтической комбинацией FOLFOX в режиме времяразрешенного фосфоресцентного биоимиджинга.

Другим примером стратегии является разработка двойного сенсора на pH и кислород с одновременным введением флуоресцентного и фосфоресцентного эмиттеров. Для этого был синтезирован низкомолекулярный блок-сополимер на основе поли-(винилпирролидона-блок-винилтетразола), с использованием ОПЦ-агента, несущего карбоксильную функцию (молекулярная масса не более 6000). Тетразольные звенья полимерной цепи были использованы для координации с комплексом иридия, выступающего в качестве сенсора на кислород, а карбоксильная группа была конъюгирована с родамином 6G, модифицированным аминогруппой. В результате была продемонстрирована принципиальная возможность одновременного картирования pH и кислорода во внутриклеточном пространстве.

Вторая стратегия была продемонстрирована путем получения блок-сополимеров на основе ПВП и комплексов рения/платины. Синтезы были проведены двухстадийными методами полимеризации с обратимой передачей цепи (Reversible addition-fragmentation transfer).

В рамках разработки сополимеров с комплексами рения было продемонстрировано, что ПВП с молекулярной массой более 20 000 значительно снижает чувствительность хромофоров к кислородному тушению, что позволяет целенаправленно создавать сенсор только на один физиологический клеточный параметр, а именно на кислотность среды.

С другой стороны, комплексы платины обладают плоскоквадратной структурой молекулы, что облегчало их внедрение в полимерную цепь и, таким образом, увеличивало степень полимеризации. В результате был получен ряд водорастворимых блок-сополимеров со сдвигом эмиссии с 550 нм до 850–900 нм за счет плотной упаковки соседствующих звеньев, что является проявлением эмиссии, индуцированной агрегацией (Aggregation-induced emission).

Таким образом, в докладе будут представлены различные подходы и примеры использования сополимеров ПВП для люминесцентной микроскопии.

### **Благодарность**

Проект поддержан грантом РФФ № 23-73-01077.

УДК: 678.6

## НОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КЕТОКСИМАТНЫЕ ГРУППЫ, ИХ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Мусаев Ю.И.<sup>1</sup>, Мусаева Э.Б.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Байказиев А.Э.<sup>1</sup>, Кожемова К.Р.<sup>1</sup>, Санакоева М.О.<sup>2</sup>,  
Виндижева А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Тубилова

E-mail: a\_baykaziev@mail.ru

**Ключевые слова:** олигоэфирсульфон, олигоэфирсульфоноксимат, олигоэфиркетонноксимат, блок-сополиэфирсульфоноксимат, блок-сополиэфирсульфонкетонноксимат, синтез, свойства.

Разработан технологический процесс синтеза новых блок-сополифениленэфироксиматов с сочетанием различных химических структурных фрагментов – простая эфирная связь, оксиматные, сульфоновые, кето-мостиговые группы. Изучены условия синтеза и свойства блок-сополимеров.

Ранее в научно-исследовательской лаборатории «Мономеры - нанокompозиты» при научно-образовательном центре «Полимеры и композиты» КБГУ была разработана методика получения полимеров, содержащих в основной полимерной цепи кетоксиматные группировки. Было установлено, что эти полимеры обладают высокой термостойкостью, хорошими физико-механическими характеристиками и являются хорошими модифицирующими добавками к получаемым в промышленных масштабах полимерам, в том числе к ароматическим простым полиэфирам, которые в настоящее время считаются суперконструкционными полимерными материалами. Ароматические простые полиэфиры (полифениленэфиркетонны, полифениленэфирсульфоны) и композиты на их основе обладают высокими тепло- и термостойкостью, механическими, оптическими и диэлектрическими свойствами.

Нами была разработана методика синтеза блок-сополифениленэфирсульфоноксимата (БсПФЭСнО) и блок-сополифениленэфирсульфонкетонноксимата (БсПФЭСнКО) со степенью поликонденсации блоков  $n=5$ , которые содержали в своем составе фениленэфирсульфоновые, фениленэфирсульфоноксиматные (БсПФЭСнО) и фениленэфирсульфонкетонноксиматные (БсПФЭСнКО) блоки. БсПФЭСнО и БсПЭСнКО были получены реакцией нуклеофильного замещения в среде апротонного диполярного растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) вследствие взаимодействия блоков ( $n=5$ ) с концевыми дифтор-группами и блоков ( $n=5$ ) с концевыми калиевыми диоксиматными группами, которые были взяты в эквимольном соотношении.

Олигосульфоксиматный блок-5 (ОСО) с активными концевыми оксиматными группами получали из дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-дихлордифенилсульфона. Сначала перед проведением основной реакции образования целевого продукта из 4,4'-ДКОДАцДФО и порошкообразного  $K_2CO_3$  (мольное соотношение 1:2,1) готовился раствор в безводном диметилсульфоксиде диоксиматного дианиона, являющегося супернуклеофилом. После отгонки азеотропной воды вносили 4,4'-дихлордифенилсульфон при их мольном соотношении 6:5. Реакцию проводили в течение 4 часов при температуре 170°C, концентрации реакционной среды по отношению к дигалогенпроизводному мономеру – 0,5 моль/л.

Аналогично из дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-дифтордифенилкетона был получен олигокетонноксиматный блок-5 с активными концевыми оксиматными группами.

Полученные олигооксиматы (ОСО) и (ОКО) хорошо растворялись в N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне, хлороформе.

Далее для получения блок-сополиэфирсульфоноксимата или блок-сополиэфиркетонсульфоноксимата на следующем этапе, к образовавшемуся олигосульфоксиматному блоку-5 или олигокетонноксиматному блоку-5 с концевыми оксиматными группами, добавляли эквимольное количество заранее синтезированного олигоэфирсульфонового блока-5 с концевыми фтор-группами и продолжали синтез при температуре 165°C еще в течение 5 часов.

Оптимальные значения выхода ( $\eta \sim 98\%$ ) и приведенная вязкость синтезированного БсПЭСнКО, представленные в таблице, говорят о полноте протекания реакции блок-сополиконденсации в выбранных условиях синтеза.

Таблица 1. Зависимость  $\eta_{пр}$  БсПФЭСКО от условий синтеза ( $\tau=9$  ч)

T, °C (C=0,5 моль/л)				C, моль/л (T=170°C)				T= 170°C; C=0,4 моль/л	
$\eta_{пр}$ дЛ/Г				$\eta_{пр}$ дЛ/Г				$\eta_{пр}$ дЛ/Г	
150	160	170	180	0,3	0,4	0,5	0,6	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
0,23	0,27	0,32	0,3	0,21	0,25	0,32	0,29	0,25	0,32

Блок-сополиэфирсульфонкетонноксимат хорошо растворяется в хлористом метиле, хлороформе, диметилсульфоксиде, N,N-диметилацетамиде, образует пленки из раствора в хлороформе.



УДК 678.01:541.11

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ - ОЛИГОФУРИТ**  
**Балагова М.З., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А.,**  
**Хаширова С.Ю.**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*  
*E-mail: xadaeva.marina@mail.ru*

**Ключевые слова:** сложные полиэфиры, полиэтилентерефталат, титансодержащие комплексные катализаторы, статистические сополимеры, поликонденсация, олигофуриит.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из наиболее распространённых инженерных термопластов и находит широкое применение в текстильной и упаковочной отраслях для производства волокон, пленок и бутылок, благодаря таким свойствам, как высокие термические и механические свойства, химическая стойкость и низкая газопроницаемость. Современное развитие этих отраслей требует расширения марочного ассортимента ПЭТФ путем синтеза, в том числе и новых сополимеров.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса получения сополимера полиэтилентерефталата с олигофуриитом (молекулярная масса 1000) с использованием комплексных титансодержащих катализаторов. Синтез сополимеров ПЭТФ с олигофуриитом проводился аналогично синтезу гомополимера ПЭТФ в две стадии. Содержание олигофуриита варьировалось от 10 до 80 масс. %.

Проведены комплексные исследования синтезированных сополимеров методами ИК-спектроскопии, ТГА, ДСК, определены такие показатели, как кислотное число, число концевых карбоксильных групп, характеристическая и приведенная вязкости, а также физико-механические свойства. С увеличением содержания олигофуриита происходит равномерное снижение жесткости и прочности, что приводит к снижению модуля упругости. При введении олигофуриита в малых количествах (10 масс. %) сохраняются довольно близкие к гомополимеру ПЭТФ упруго-прочностные свойства, при этом значительно уменьшается пластичность, что выражается в снижении ударной вязкости без надреза и относительного удлинения при разрыве. При высоком содержании олигофуриита температура начала разложения снижается, что может затруднять подбор режима литья под давлением для получения однородного расплава.

Наиболее высокими физико-механическими свойствами обладает сополимер с содержанием 40 % олигофуриита. В отличие от других соотношений, в этом случае не наблюдается хрупкого разрушения при деформации.

УДК 678

## ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

**Балькаев Д.А.<sup>1</sup>, Зимин К.С.<sup>1,2</sup>, Ларионов И.С.<sup>1,2</sup>, Ахметова Д.И.<sup>1</sup>, Амиров Р.Р.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ

E-mail: [larionov\\_igor1999@mail.ru](mailto:larionov_igor1999@mail.ru)

**Ключевые слова:** полифениленсульфид, пленочные материалы, филамент, полимерные композиты.

Полифениленсульфид (ПФС) – суперконструкционный полимер с превосходной химической устойчивостью, негорючий и не поддерживает горение, обладает высокими механическими свойствами по сравнению с полимерами общего назначения. Полифениленсульфид и композиты на его основе применяются во многих областях промышленности, таких как покрытия, электроника, автокомпоненты и авиакосмическая отрасль. Полифениленсульфид стабилен на воздухе до 450 °С, а температура длительной эксплуатации — около 200 °С.

Данный полимер является важным для стратегических областей промышленности, его синтез был налажен в г. Казань 2021 г., в представленной работе использованы образцы порошка ПФС, полученные на опытно-промышленной установке в содружестве ООО «Инжехим» и ООО «НТЦ «Ахмадуллины». Одного лишь синтеза полимера недостаточно для освоения технологии и внедрения в промышленность изделий из него.

В связи с чем проводится работа по получению продуктов более высокой степени переработки из отечественного полифениленсульфида. На двухшнековом экструдере Scientific LTE 16 – 40 получены образцы гранулята и композиты, пленочные материалы и филамент для 3D печати получены на экструзионной линии Welber EXT-25. Образцы для проведения физико-механических и теплофизических испытаний получены методом литья под давлением на ТПА Welber FEL 85 и на 3D принтере Picaso Designer XL PRO S2. Испытания на растяжение полученных образцов проводились на универсальной испытательной электромеханической машине УТС-111 с клиновидными захватами и со скоростью деформации 5 мм/мин. Определение температуры изгиба под нагрузкой для образцов выполнены на приборе СМАРТЕСТ VHDT 1113 со скоростью нагрева 2 °С/мин и массой груза 250 г. Испытания на ударную вязкость по Изоду без надреза проводились на маятниковом копре ТСМК-50 с энергией маятника 7,5 Дж. Также проведены испытания ДМА и ДСК на приборах DMA 242 E Artemis со скоростью нагрева 3 °С/мин и DSC 214 Polyma со скоростью нагрева 10 °С/мин соответственно.

Разработанные подходы позволили значительно увеличить вязкость полифениленсульфида без введения наполнителей, что обеспечило его отличную перерабатываемость при экструзии. Вследствие чего удалось изготовить пленочные материалы из ПФС. Полученные лабораторные образцы филамента применены в 3D печати и демонстрируют высокие механические характеристики.

УДК 66.095.26

## ПЕРКОЛЯЦИЯ В СИСТЕМАХ «ДИЭЛЕКТРИК-ПРОВОДНИК» И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

**Баннов А.Г.**

*Новосибирский государственный технический университет*

*E-mail: [Vannov\\_a@mail.ru](mailto:Vannov_a@mail.ru)*

**Ключевые слова:** композиты, углерод, полимеры, сенсоры, перколяция.

Углеродные материалы, получаемые каталитическим пиролизом углеводородов, обладают множеством уникальных свойств, что определяет их потенциальное применение в различных областях промышленности. Особенностью углеродных нанотрубок и нановолокон является тот факт, что они могут широко использоваться при создании ряда полимерных композитов, обладающими способностью рассеивать статическое электричество, экранировать электромагнитное излучение и многих других. Электрофизические свойства таких систем, формирующиеся на стадии добавки проводника (углеродного наноматериала) в диэлектрическую матрицу (полимер), важно контролировать, чтобы осуществлять возможность переключения определенных применений композитов. Описание транспортных свойств таких систем производится с использованием теории перколяции, теории эффективной среды и т.п. Данная работа представляет собой анализ подходов к описанию электрофизических свойств системы полимер-углеродные наноматериалы. Будет приведен сравнительный анализ уравнений, описывающих электрофизические свойства композитов на постоянном токе (концентрационные зависимости) и на переменном токе (зависимости от концентрации наполнителя и от частоты). Будет приведен сравнительный анализ описание реальных экспериментальных данных с использованием феноменологического перколяционного уравнения, уравнения МакЛечлана (McLachlan), уравнения Бруггемана (Bruggeman) для симметричной среды, правила смесей и его модификаций. Будет проведено сравнение описания электрической проводимости и диэлектрической проницаемости систем полимер-углеродные нанотрубки, полимер-углеродные нановолокна и полимер-технический углерод. Также будут приведены отличия поведения транспортных свойств на базе других наполнителей: восстановленный оксид графена, терморасширенный графит, графеновые нанопластинки.

Системы диэлектрик-проводник, где в качестве диэлектрической фазы используется полимер, являются очень гибкими с точки зрения управления электрофизическими свойствами и их применение не ограничивается композитами конструкционного назначения. Подобные материалы, где возможно управлять электрическим сопротивлением системы посредством добавки электрически проводящего материала, могут успешно использоваться в газовой сенсорике, суперконденсаторах и многих других функциональных приложениях.

### **Благодарность**

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

УДК 577.1:543.422.27

## АНИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ L-CYS - $AgNO_3$ ГИДРОГЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ОДНОСТАДИЙНЫМИ МЕТОДОМ

**Баранник А.А., Механиков И.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.**

*Тверской Государственный университет*

*E-mail: aabarannik2001@mail.ru*

**Ключевые слова:** гидрогели, супрамолекулярные системы, наночастицы, L-цистеин, нитрат серебра.

Супрамолекулярные гидрогели на основе низкомолекулярных соединений (аминокислот и их производных), образующиеся за счет различного рода межмолекулярных взаимодействий нековалентного характера, продолжают оставаться в фокусе внимания исследователей благодаря потенциальному применению в биомедицине, фармакологии и т.д.

В данной работе приводятся данные о механизме самосборки и гелеобразования в системах на основе низкоконцентрированных водных растворов аминокислоты L-цистеин (L-Cys), нитрата серебра и галогенидов щелочных металлов – CsF, KCl, KBr, KI - (Hal). Авторам удалось получить прозрачные, устойчивые во времени гидрогели по одностадийному методу (one pot) – путем смешения в определенной последовательности водных растворов исходных компонентов. Исключением является фторид-анион, который из-за отсутствия сродства к ионам серебра не инициирует гелеобразование в L-Cys- $AgNO_3$  системе. Концентрация L-Cys во всех образцах была 3,00 мМ, концентрацию  $AgNO_3$  варьировали в пределах от 4,00 до 6,00 мМ с шагом 0,50 мМ, концентрация галогенид-анионов составляла 0,75 мМ. Для объяснения природы полос поглощения в электронных спектрах были синтезированы гидрогели с иодидом калия в более широком концентрационном диапазоне: 0,25 – 1,00 мМ и, кроме того, были получены модельные системы следующего состава: L-Cys- $AgNO_3$ ; L-Cys-KI;  $AgNO_3$ -KI. Отметим, что основное внимание в работе уделяется гидрогелям с KI, поскольку высокое сродство ионов серебра к иодид-анионам ставило под сомнение возможность синтеза гидрогеля. Исследование образцов проводилось с помощью комплекса физико-химических методов: вибрационная вискозиметрия, УФ и Фурье-ИК спектроскопия, динамическое светорассеяние, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ.

Согласно результатам Фурье-ИК спектроскопии структурной единицей в L-Cys- $AgNO_3$ -Hal системах является молекула меркаптида серебра, что подтверждается отсутствием полосы поглощения SH-групп ( $\sim 2524\text{ см}^{-1}$ ) в спектрах вымороженных гель-образцов. Следует отметить, что все структурные изменения в гидрогелях протекают на фоне конкурентных реакций между ионами серебра кластерных цепочек меркаптида серебра и избыточного серебра с галогенид-анионами. В результате в образцах формируются различного типа фрагменты гель-сетки, что подтверждается данными УФ спектроскопии. Предположительно, в процессе самосборки, инициированной высокоселективным галогенид-анионом, в L-Cys- $AgNO_3$  растворах формируются супрамолекулярные кластерные цепочки  $[(-Ag-S(R)-)_{n} Ag]^{+} Hal^{-}$ , образующие пространственную гель-сетку. В результате координации ионов серебра с галогенид-анионами изменяется электронная конфигурация кластерных цепочек на основе молекул меркаптида серебра. В электронных спектрах L-Cys- $AgNO_3$ -Hal образцов появляются полосы поглощения, которые можно отнести к полосам переноса заряда с галогенид-аниона на металл (серебро). Различное положение максимумов и форма полос поглощения объясняются несколькими причинами – различным «сродством» анионов к серебру, возрастающим от хлорида к иодиду, увеличивающимся радиусом анионов, различиями в электронной конфигурации внутренних оболочек ионов и др. Формирование пространственной гель-сетки и наноагрегатов в гидрогелях подтверждается данными просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Результаты энергодисперсионного микроанализа подтверждают предположение о координации галогенид-анионов с ионами серебра кластерных цепочек меркаптида серебра, что приводит к созданию дополнительных «сшивков».

### **Благодарность**

Работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

УДК 546.04

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИСИЛАЗАНА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПЛЕНОК ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

**Барышева А. В., Суворов С. С.<sup>1</sup>, Воротынцева А. В., Мокрецов Н. Д.**  
*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского*  
*E-mail: alex.barysheva@yandex.ru*

**Ключевые слова:** неорганический полисилазан, оксинитрид кремния.

Для защиты от воздействия окружающей среды и продления срока службы органических светодиодов (OLED) и фотоэлектрических элементов их заключают в прозрачную непроницаемую оболочку, которую обычно делают многослойной – чередуют слои органических и неорганических материалов. Критически важным параметром покрытия является низкая проницаемость водяного пара, которая должна быть менее  $1 \text{ мкг/м}^2/\text{день}$ , чтобы обеспечить срок службы устройства более 10 тысяч часов. Функцию защиты от влаги выполняет слой оксинитрида кремния  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Кроме низкой проницаемости паров воды, оксинитрид кремния обладает регулируемым коэффициентом преломления в зависимости от соотношения  $x/y$ , что важно для снижения мешающих эффектов оптической интерференции в многослойных покрытиях. В данной работе изучены способы получения и свойства пленок оксинитрида кремния путем полимеризации на воздухе раствора неорганического полисилазана,

Полисилазан получали по реакции аммонолиза дихлорсилана аммиаком, затем переводили его в раствор дибутилового эфира и орто-ксилола и фильтровали на мембранном фильтре 0,2 мкм. Раствор полисилазана с массовой долей 0,5–3,0 % наносили центрифугированием на стеклянные подложки, которые затем высушивали на воздухе при температуре 60–120 °С. при этом получали пленки толщиной от 0,05 до 0,15 мкм в зависимости от концентрации и вязкости исходного раствора. Толщину пленок и коэффициент преломления измеряли методом эллипсометрии. Полученные пленки характеризовали при помощи ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа для определения их состава. Установлено, что с увеличением температуры обработки атомное соотношение кислорода к азоту и кремнию возрастает. Вместе с этим уменьшается коэффициент преломления оксинитрида кремния.

### Благодарность

При поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



УДК 544.015.3

## КОНТРОЛИРУЕМОЕ НАБУХАНИЕ МОНОЛИТНЫХ ПЛЕНОК КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

**Баско А.В.<sup>1</sup>, Лебедева Т.Н.<sup>1</sup>, Ильясова А.Н.<sup>1</sup>, Юров М.Ю.<sup>1</sup>, Почивалов К.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: pkv@isc-ras.ru

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, термически индуцированный фазовый распад, ультрафильтрационная мембрана, диаграмма состояния, набухание, частично кристаллический полимер.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – это полимер этилена с молекулярной массой выше  $10^6$  г/моль. Столь большая молекулярная масса обеспечивает его более высокие по сравнению с обычными полиэтиленами характеристики: износостойкость, механическую прочность, ударную вязкость, модуль упругости при изгибе и др. Из-за повышающегося спроса промышленности на изделия с улучшенными характеристиками возрастает количество разрабатываемых на основе этого полимера материалов: аэрогелей, композиционных и так называемых самоармированных материалов, волокон и т.д.

В последнее время существенно возрос интерес исследователей к получению мембран из СВМПЭ. Чаще всего мембраны из частично кристаллических полимеров (к которым относится СВМПЭ) получают методами вытяжки и инверсии фаз (методами термически индуцированного фазового распада (ТИФР). Классический вариант метода ТИФР заключается в приготовлении при повышенной температуре гомогенного раствора полимера в растворителе, его формовании в требуемую форму (пленка, полое волокно), последующем охлаждении отформованного изделия, индуцирующем фазовый распад и кристаллизацию полимера, в результате которых формируется пористая структура и удалении растворителя из пор возникшего капиллярно-пористого тела.

Однако, в силу очень высокой молекулярной массы, уже приготовление гомогенных смесей СВМПЭ с растворителями представляет собой непростую задачу и, даже если эта задача оказывается решена, получаемые формовочные растворы имеют очень высокую вязкость, что осложняет придание им желаемой формы. Сложность переработки СВМПЭ заставляет исследователей разрабатывать специфические методы получения пористых материалов из этого полимера. В частности, было предложено получать мембраны из СВМПЭ методом спекания порошков, осаждения на нетканую подложку микрогелей СВМПЭ, формирующихся из его низкоконцентрированного раствора; «наматывании» самопроизвольно образующихся из охлаждаемого раствора структур типа шиш-кебаб на рамку.

Ранее при изучении термического поведения самых разнообразных смесей частично кристаллических (ЧК) полимеров с низкомолекулярными (НМ) жидкими и кристаллическими веществами нами было показано, что при охлаждении гелей – растворов НМ компонента в ЧК полимере (набухших полимеров) реализуется их микрофазовый распад, сопровождающийся образованием в аморфных областях полимера мелких пор, заполненных НМ компонентом. Это дало основание полагать, что способ, основанный на набухании и последующем отбухании при охлаждении, может быть использован для получения мембран, в том числе из СВМПЭ.

В докладе будут обсуждены детали нового способа получения мембран из СВМПЭ, основанного на контролируемом набухании и последующем отбухании промышленно выпускаемых монолитных полимерных пленок. В частности будет показано, что в зависимости от достигнутой степени набухания пленки при повышенной температуре, можно получить либо гомогенные смеси расплава полимера с растворителем, либо термообратимые гели с узлами сетки межмолекулярных связей в виде кристаллитов (набухшие ЧК полимеры). ТИФР таких систем приводит к формированию двух типов мембран, отличающихся морфологией и свойствами. В первом случае формируются содержащие как крупные, так и мелкие поры мембраны с достаточно высокой пористостью (до 65%) и проницаемостью (до  $134 \text{ л/м}^2 \text{ ч атм}$ ), средним размером проходных пор (до 75 нм) и степенью кристалличности (до 89%). Во втором – полученные мембраны содержат только мелкие, расположенные в межламеллярных пространствах, поры. Такие мембраны характеризуются меньшей пористостью (до 28%), проницаемостью (до  $46 \text{ л/м}^2 \text{ ч атм}$ ) и MFP (до 30 нм), степенью кристалличности (до 70%), но более высокой прочностью (до 19 МПа). Сформулированные нами представления о механизме структурообразования образцов, согласно которой формирование структуры в образцах первого типа реализуется по механизму, стандартному для термически индуцированного фазового распада смесей частично кристаллических полимеров с хорошим растворителем, а в образцах второго типа структурообразование является функцией частично сохранившейся в них сетки из кристаллитов, связанных между собой проходными цепями.

### Благодарность.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №24-29-00433.

УДК 678.632

## МЕТОД ПОЛЯРИЗАЦИИ ПВДФ ПЛЕНОК В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

**Басов Б.А., Макарова К.Т., Моисеев К.М., Осипков А.С.**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

*E-mail: mkt@bmstu.ru*

**Ключевые слова:** ПВДФ, поляризация, плазма тлеющего разряда, пьезокоэффициент

Полимерные сегнетоэлектрические пленки из поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров являются перспективным материалом для создания датчиков, применяемых в энергетике, акустике, гибкой электронике, медицине и многих других областях науки и техники. Работа датчиков основана на пьезоэлектрическом эффекте ПВДФ пленки, который возникает в результате их поляризации.

В настоящий момент используется два метода: контактная поляризация и поляризация коронным разрядом. Однако эти методы имеют ряд недостатков: низкая однородность поляризации, большое время обработки, необходимость в дополнительном нагреве и большая вероятность возникновения пробоя. Перспективным является метод поляризации с использованием плазмы тлеющего разряда (плазменная поляризация), лишенный этих недостатков. Он заключается в воздействии на ПВДФ пленку кислородной плазмы тлеющего разряда, в результате чего на её поверхности скапливается отрицательный заряд, который создает ориентирующее электрическое поле через ПВДФ пленку.

Данное исследование направлено на подтверждение возможности плазменной поляризации ПВДФ пленок и оценке влияния параметров процесса на их сегнетоэлектрические свойства.

Для реализации данного метода на базе лаборатории «Технологии полимерных сегнетоэлектриков» МГТУ им. Н. Э. Баумана реализован стенд плазменной поляризации. Стенд оборудован системой внутренних плоских электродов с изменяемым расстоянием между ними. Для зажигания тлеющего разряда используется высоковольтный блок питания Sh0105 постоянного тока отрицательной полярности до -30 кВ.

Проведены эксперименты по поляризации в плазме тлеющего разряда коммерческой ПВДФ пленки с преобладающей  $\beta$ -фазой (Poly-K, США) толщиной 28 мкм. Используемые режимы: напряжение на верхнем электроде от 4 до 6 кВ, расстояние между электродами 20 мм, давление в камере 4 Па, время обработки 5 минут. Оценка степени поляризации проведена с помощью измерения пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}$ .

Результаты показывают значительное увеличение пьезокоэффициента  $d_{33}$  у обработанного в плазме образца относительно необработанного: ~14 пКл/Н против ~1,9 пКл/Н. Обнаружена зависимость между значением пьезокоэффициента  $d_{33}$  и напряжением, подаваемым на верхний электродом системы. Увеличение напряжения с 4 до 6 кВ приводит к росту значения пьезокоэффициента  $d_{33}$  на 50 %

Таким образом, метод плазменной поляризации демонстрирует как саму возможность поляризации за короткое время, так и влияние параметров плазмы тлеющего разряда на пьезоэлектрические свойства ПВДФ пленок. Для повышения значения пьезокоэффициента требуется детальное исследование влияния всех параметров процесса поляризации, а также исследование структуры поляризованной пленки для определения структурных изменений в образцах и выявления их связи с параметрами процесса.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSN-2022-0007).

УДК 541(61+183)

## АПРЕТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН

**Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А.**

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

*E-mail: d.beeva@mail.ru*

**Ключевые слова:** полисульфид, стеклянное волокно, адгезия, полимерная матрица.

Использование аппретов при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяет модифицировать структуру межфазного слоя и увеличить межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз матрица-наполнитель. Разработка аппретирующих составов для получения полимерных композиционных материалов на основе суперконструкционных термопластов за счет повышения адгезии между полимером, например, полифениленсульфидом, и наполнителем, в частности, стеклянным волокном, в ряде случаев, будет способствовать увеличению эксплуатационных свойств композита, что приведет к увеличению срока службы изделий.

Одним из первых публикаций, описывающих аппретирующие составы и аппреты для стекловолокна, был патент на изобретение «способ аппретирования стекловолокна» №345249. В нем предложен способ аппретирования стекловолокна путем обработки его винилалкоксисиланом. Аппретированное стекловолокно используют для получения стеклопластиков, физико-химические свойства которых зависят от адгезии связующего к поверхности стекловолокна. Мягкий стеклохолст марки «ХМ» с парафиновым замасливателем помещают в 1%-й водный раствор триэтанолamina на 30 мин для смывания замасливателя. Обезжиренный стеклохолст высушивают при температуре 120 °С до полного удаления влаги, помещают на 30 мин в 20 %-й раствор фосфоркремнийорганических эфиров в ксилоле. После пропитки стеклоткань выдерживают при температуре 120 °С до полного удаления растворителя. Изготавливают стеклопластик при холодном отверждении (состав связующего 50 вес. ч. полиэфира ПН-1 и фосфакрилата). В патенте предлагается проводить аппретирование стекловолокна путем обработки его алкоксисиланом. С целью повышения адгезии стекловолокна к полимерному материалу, используют алкоксисилан общей формулы  $(C_2H_5O)_n-Si-(CH_2)_m-C_6H_4P-(OC_2H_5)_2$ . Процесс аппретирования стеклянных холстомеров проводят в среде высокотоксичного. С целью удаления ксилола возникает необходимость повышать температуру до 120°С. Также наличие в структуре аппрета алифатических группировок, будет ухудшать теплофизические свойства композитов.

В патенте №827434 описан состав для обработки стеклянных, кварцевых, базальтовых волокон, содержащий политерпены, эмульгатор, пластификатор, полиэтиленгликоль, дициандиамидоформальдегидную смолу,  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан, винилтриэтоксисилан, и воду. Одним из недостатков этого изобретения является сложность использования основного компонента (политерпены), обеспечивающий неудобства при переработке композиционных материалов.

Аппретированное стекловолокно получают путем химической обработки составом, содержащим один или несколько аминоорганических связующих агентов, водную эмульсию полиолефина, модифицированного кислотой или ангидридом, содержащего одно или несколько поверхностно-активных веществ.

В работе (патент №5470658А), описывается стекловолокно, покрытое проклеивающим составом, содержащим - аминотилпропанол, N-метилэтанолamin, диметиламинометилпропанол, бутиламин и 3-метоксипропиламин, в качестве аminosиланового связующего используется аminosиланы, выбранные из группы гамма-аминопропилтриэтоксисилана и N- $\beta$ - (аминоэтил)- $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана.

Патент №2052474 на изобретение, описывает способ получения связующего для препрегов. По патенту, смесь 4,4'-бисмалеимиддифенилметана, резорцина, трибромфенилмалеимида, 1,2-бис(оксиметил)карборана и фурфурола при следующем соотношении исходных компонентов, мас. ч.: 4,4' -бисмалеимиддифенилметан - 78-82; резорцин - 18-22; трибромфенилмалеимид - 2-7; 1,2-бис(оксиметил)карборан - 2-3; фурфурол - 4-5 нагревают при 150 - 170°С, охлаждают и растворяют полученный продукт в ацетоне. Приготовленным связующим пропитывают стеклоткань на пропиточной машине. В патенте использованы токсичные, высококипящие органические растворители. В патентах: № 2710559, № 2767546, № 2769443, № 2770087, № 2793765 предложены различные органические соединения мономерной и олигомерной природы для аппретирования поверхности стеклянных волокон.

Как видно из приведенного материала, при активации поверхности стекловолокон, для увеличения адгезионных взаимодействий применяются различные соединения и методики, выбор активирующего агента и способа реализации процесса, зависит от конкретных прикладных аспектов конечного продукта.

УДК 541(61+183)

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН АППРЕТАМИ

**Беев А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Беева Д.А.<sup>1</sup>, Шокумова М.У.<sup>1</sup>, Кодзокова М.Х.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. Кокова В.М.

E-mail: d.beeva@mail.ru

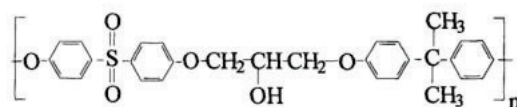
**Ключевые слова:** аппрет, стеклянное волокно, адгезия, полимер, матрица.

Модификация поверхности стеклянных волокон аппретами при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяет изменять структуру межфазного слоя и увеличить межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз матрица-полимер, что приводит к увеличению срока службы получаемых ПКМ.

Полимерное связующее и препрег (Патент РФ № 2510408 от 27.03.2014 г.) в реакторе, снабженный механической мешалкой, обогревом и охлаждением. 4,4'-(м-фенилендиокси)-дифталонитрил расплавляют и смешивают с полиэфиримидным термопласт Ultem® PEI 1000 и проводится сплавление. После этого, добавляют комплекс трехфтористого бора с бензиламином. Стеклопрепрег получают путем напыления 30 мас. % порошкообразного полимерного связующего на алюмоборосиликатную стеклоткань сатиновой структуры в количестве 70 мас. % с последующим оплавлением.

Предложен состав для обработки (авторское свидетельство СССР № 1669883) стеклоткани, состав содержит эпоксипропоксипропилтриэтоксисилан,  $\gamma$ -аминопропил-триэтоксисилан, глицерин или этиленгликоль, уксусную кислоту и дистиллированную воду. Этот состав придает жесткость после аппретирования, что приводит к образованию на поверхности стеклоткани ворса из разрушенных филаментов. Данный аппрет имеет недостаточно высокие скорости смачивания стеклоткани.

В патенте на изобретение № 2710559 описан способ получения аппретированных стеклянных волокон и ПКМ. В качестве аппрета используют сополигидроксиэфир на основе дифенилсульфона и дифенилололпропана:



По словам авторов, изобретение позволяет повысить смачиваемость наполнителя.

В статье «влияние связующего агента на механические свойства длинномерных стеклопластиковых армированных полифениленсульфидных композитов», авторы (Чжао Лю, Юй Цянь Ву, Сяо Цзюнь Ван, Шэн Ру Лонг\*, Цзе Ян.) исследовали влияние связующего агента (КН-560) на механические свойства композитов на основе полифениленсульфида (PPS), армированных длинным стекловолокном (LGF).

В статье «способы адгезионного соединения полифениленсульфида» особое внимание уделяется использованию эпоксидной смолы в качестве аппретирующего вещества для стекловолокон. Для повышения адгезии PPS к стекловолокну и достижения высокопрочного адгезионного соединения (PPS + 30-40% стекловолокна) и термоотверждаемых эпоксидных клеев автор дает полезные советы.

В работе «высокоэффективные полифениленсульфидные композиты со сверхвысоким содержанием стеклоткани», рассматриваются высокопрочные и жесткие композиты, состоящие из сверхвысокого содержания стекловолоконных тканей (GFF) и полифениленсульфида (PPS).

В научно-исследовательской работе «влияние полифениленсульфида, содержащего аминокблок, на термические и механические свойства полифениленсульфидных/стеклопластиковых композитов», были синтезированы три вида высокомолекулярных компатибилизаторов [сополи (1,4-фениленсульфид)-поли (2,5-фениленсульфидамин)] (PPS-NH<sub>2</sub>), содержащие различные соотношения аминокэлементов в боковой цепи).

В патентах № 2793765, № 2816425 предложены различные органические соединения мономерной и олигомерной природы для аппретирования поверхности стеклянных волокон.

Как видно, для увеличения адгезионных взаимодействий применяются различные соединения и методики. Выбор активирующего агента и способа реализации процесса, зависит от конкретных прикладных аспектов конечного продукта.

УДК 547.341.07. (088.8)

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА НИТРИЛОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У.**

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

*E-mail: d.beeva@mail.ru*

Ключевые слова: нитрилотриметиленфосфоновая кислота, параформальдегид, хлорид аммония

Нитрилотриметиленфосфоновую кислоту (НТМФК) используют в теплоэнергетике, где ее добавки ингибируют образование накипей и понижают жесткость воды в различных теплообменных устройствах. В газо- и нефтедобыче, нефтепереработке, пищевой, парфюмерной и текстильной промышленности, НТМФК эффективно ингибируют коррозию в автоклавах, входит в состав осветляющих композиций. В электрохимических производствах, например, при никелировании или меднении стали, в сельском хозяйстве как а к удобрениям, строительстве (замедлитель схватывания бетона и гипса). В аналитической химии является реагентом для гравиметрического определения бериллия, железа, алюминия.

В патенте CN103275121A, опублик. 26.08.2015, приводится непрерывный процесс производства НТМФК, который включает в себя этапы добавления хлорида аммония, фосфорной кислоты и формальдегида в смесительный реактор в соответствии с определенным молярным соотношением; добавление воды обратного осмоса; равномерное перемешивание при температуре 35°C; перекачка в трубчатый реактор с определенной скоростью потока; тщательное реагирование; затем введение в распылительную абсорбционную колонну и распыление с верхней части колонны для контакта с поднимающимся водяным паром высокой температуры, при этом конденсирующаяся нитрилотриметиленфосфоновая кислота охлаждается для поступления в колонну непрореагировавших паров хлорида аммония, формальдегида и хлористого водорода, поступающих в ректификационный аппарат для отделения путем ректификации с верхней части колонны. Недостатками предложенного способа являются добавление воды обратного осмоса, слишком усложненная и многостадийная технология получения конечного продукта.

Патент Китая CN 110804070A, опублик. 17.09.2021, посвящен способу получения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. Предложенный авторами способ включает следующие конкретные операции: (1) последовательное добавление хлорида аммония, фосфорной кислоты и соляной кислоты в реакционный котел, начало нагрева и полное перемешивание до полного растворения материалов, (2) непрерывное нагревание, добавление части водного раствора формальдегида, завершение добавления по каплям, сохранение тепла и концентрирование; (3) добавление соляной кислоты в систему, нагрев до 100-115°C, непрерывное капание остатка водного раствора формальдегида, непрерывное проведение реакции сохранения тепла после окончания капания, а также разбавление, обесцвечивание и охлаждение для получения квалифицированного готового продукта. Как видно, для получения конечного продукта приходится проводить слишком большое количество технологических операций, в том числе двойное добавление водного раствора формальдегида по каплям. Последнее увеличивает длительность получения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты.

Исходя из изложенного, разработан простой, экономичный, регулируемый способ получения целевой нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (Патент РФ № 2811397. Опублик. 11.01.2024 г.

Нитрилотриметиленфосфоновую кислоту получают обработкой реакционной смеси 2-фенилпропаном. При этом берут следующие соотношения компонентов, масс. % (таблица):

Таблица 1. Соотношение компонентов

Хлорид аммония	11,08 ÷ 9,14
Фосфористая кислота	44,18 ÷ 44,81
Параформальдегид	16,16 ÷ 16,40
Хлороводород	4,92 ÷ 5,19
Вода	11,19 ÷ 11,36
2-фенилпропан	12,45 ÷ 13,11

Получение НТМФК, кроме температуры плавления, подтверждают результаты кислотно-основного титрования, элементного анализа и данные ИК-спектроскопии. По данным элементного анализа получены результаты: С - 12,05/12,11; Н - 4,04/3,88; Р - 31,1/30,81. В числителях приведены расчетные, в знаменателях найденные значения массовых % элементов.



УДК 541(61+183)

## ОБРАБОТКА АППРЕТАМИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ

**Беев А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Беева Д.А.<sup>1</sup>, Шокумова М.У.<sup>1</sup>, Кодзокова М.Х.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

E-mail: d.beeva@mail.ru

**Ключевые слова:** полимерная матрица, стеклянное волокно, адгезия, полимерный композит.

Обработка стеклянных волокон аппретами позволяет модифицировать структуру межфазного слоя и увеличить межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз полимерная матрица-наполнитель, что в свою очередь, позволяет создавать полимерные композиты (ПК) с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Патент №1644961 на изобретение описывает способ получения связующего компонента для препрегов. Готовят 60%-ный раствор связующего, содержащего эпоксиэпифенольную смолу марки ЭТФ (ТУ 6-05-1885-80), эпоксидиановую смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), бис(N,N-диметилкарбамидо)дифенилметана (ТУ 6-14-22-159-88) и дициандиаמיד (ТУ 6-09-3967-80), растворением его в спирто-ацетоновой смеси (соотношение спирта и ацетона 0,6:1) путем перемешивания при 60 °С в течение 2,5 ч. Полученным раствором связующего пропитывают стеклоткань марки ТР-0,4 на пропиточной машине с сушильной камерой. В препреге присутствуют остаточные количества растворителя, который способен вызывать образование пор в процессе формования изделий, тем самым снижая водостойкость и прочностные характеристики композиционных материалов.

В следующем источнике (патент № РФ 2106320) предложен состав для обработки минерального волокна, включающий в себя водорастворимый сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный диизоцианатом, поверхностно-активное вещество катионного или неионогенного типа, органосилан или смесь органосиланов и клеящее вещество из группы эпоксидных смол или их смесей с поливинилацетатом, дициандиаמידформальдегидной смолой и/или желатином. Дополнительно, как утверждают авторы, изобретение может включать в себя полиэтиленгликоль. При использовании данного состава отмечалось улучшение технологичности производства волокнистых материалов (уменьшение обрывности, пушения, количества ворса при переработке и ровинговании, повышение насыпного веса дозируемых волокон, увеличение производительности, уменьшение отходов). При производстве пластиков на основе полученных волокнистых материалов отмечалось также улучшение технологичности процесса со значительным повышением физико-механических и диэлектрических характеристик. Следует отметить низкую энергоёмкость и простоту приготовления предлагаемого авторами состава.

Состав, содержащий водорастворимый сополимер окиси этилена и окиси пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом с м.м. 10000-20000, поверхностно-активное вещество катионного или неионогенного типа, органосилан - амино-, эпокси-, метакрилсилан или их смеси и клеящее вещество дициандиаמידформальдегидную смолу описан в патенте №2129103 на изобретение.

Состав для обработки минерального волокна, а именно стеклянного (патент РФ №2167838), включает компоненты: сополимер окиси этилена и пропилена, блокированный толуилендиизоцианатом, пластификатор, клеящее вещество - дициандиаמידформальдегидная смола, ПАВ-смачиватель, органосилан - функциональные алкоксисиланы или их смеси, вода дистиллированная. Как утверждают авторы, изобретение позволяет достичь высокой технологичности производства стеклянных и базальтовых волокнистых материалов.

В патенте Белоруссии №11045 описывается состав, предназначенный для аппретирования стекловолоконных материалов. Состав содержит полифункциональный силан марки Z-6224, уксусную или муравьиную кислоту, смачиватель сандоклин, и дистиллированную воду.

В некоторых патентах: № 2770087, № 2793765, № 2816425 предложены различные органические соединения мономерной и олигомерной природы для аппретирования поверхности стеклянных волокон.

Как видно из приведенного материала, при активации поверхности стекловолокон, для увеличения адгезионных взаимодействий применяются различные соединения и методики. Но чаще всего, во многих источниках упоминается КН-560 (глицидоксипропилтриметоксисилан). Выбор активирующего агента и способа реализации процесса, зависит от конкретных прикладных аспектов конечного продукта.

УДК 547.341.07. (088.8)

## СПОСОБЫ СИНТЕЗА АМИНОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У.**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,

E-mail: d.beeva@mail.ru

**Ключевые слова:** аминотриметиленфосфоновая кислота, ингибитор, пластификатор, формалин.

Разработан улучшенный способ получения аминотриметиленфосфоновой кислоты (АТМФК) (нитрилотриметиленфосфоновой кислоты). Нитрилотриметиленфосфоновая кислота - малотоксичное и трудногорючее вещество, имеющее большое практическое значение как продукт, нашедший широкое применение в качестве ингибитора солеотложения при буровых работах, компонента обширного ассортимента синтетических моющих средств, эффективного пластификатора полимеров и многих других отраслей.

В общих чертах, получение аминотриметиленфосфоновой кислоты АТМФК описано в работе: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Нитрилотриметилфосфоновая кислота](https://ru.wikipedia.org/wiki/Нитрилотриметилфосфоновая_кислота). Указывается, что аминотриметиленфосфоновую кислоту получают взаимодействием соединений фосфора (трихлорида фосфора, фосфористой кислоты или алкилфосфита) с метаналем и аммиаком в водной среде согласно реакции:  $\text{NH}_3 + 3\text{CH}_2\text{O} + 3\text{PCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3 + 9\text{HCl}$ .

К раствору концентрированной хлороводородной кислоты при перемешивании, температуре 40°C, добавляют по каплям смесь хлорида фосфора (III), 37%-ного раствора формалина и гидроксида аммония, поддерживая заданную температуру скоростью прибавления реагентов и внешним охлаждением. После прибавления смеси реагентов реакционную массу нагревают до 100°C и выдерживают при этой температуре в течение 1 часа, для более полного удаления, выделяющегося хлороводорода. Затем реакционную смесь упаривают, охлаждают, выпавший осадок НТМФК отфильтровывают и сушат.

В патенте Швейцарии № 488742, кл. C07F 9/38, 1970 год, описывается способ получения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты путем взаимодействия производных аммиака и формальдегида с фосфора трихлоридом в интервале температур 60-120°C. Использование данного метода имеет ряд недостатков, к которым можно отнести выделение большого количества теплоты при образовании -N-C-P- связей, что является причиной мгновенного закипания реакционной массы с выбросом из реакционного сосуда, что приводит к нарушению стехиометрического соотношения компонентов, выделение в качестве побочных продуктов больших количеств газообразного хлористого водорода, не успевающих вступить в реакцию формальдегида и аммиака, абсорбция которых водной реакционной средой еще более усиливает экзотермичность процесса, а также требует утилизации.

Известен способ получения аминотриметиленфосфоновой кислоты взаимодействием фосфористой кислоты с аммиаком или его производным и формалином (Moedritzer k a tacile method for the preparation of iminodimethylenediphosphonic acid. "Syn Jnorg Metalorg. Chem" 1973, 3/1, p. 75-82. Недостатком данного способа является возникновение сложностей по производству конечного продукта в промышленных масштабах.

В следующей работе (Авт. свид. СССР №684038. Оpubл. 05.09.79. Бюл. № 33.) предложен способ получения аминотриметиленфосфоновой кислоты реакцией производного гексаметилентетрамина, раствора муравьиного альдегида с фосфорсодержащим реагентом - диметилфосфитом. Недостатком данного способа является образование в ходе реакции в качестве побочного продукта - высокотоксичного метанола.

В патенте Китая (CN102766158A, Технология производства аминотриметиленфосфоновой кислоты) предложена технология производства аминотриметиленфосфоновой кислоты. Процесс проводят взаимодействием хлорида аммония, водного раствора фосфорной кислоты и воды в реакционном сосуде, нагреванием до 60-70°C, при перемешивании до полного растворения материалов. Добавление раствора формальдегида проводят по каплям, регулируя температуру до 90-105°C. После добавления формальдегида по каплям и извлечения образовавшейся соляной кислоты с помощью устройства для извлечения кислот, проводят изоляцию на 1,5-3 часа. Затем материал перемещают в дистилляционный сосуд и медленно нагревают до 110-120°C, удаляя непрореагировавшие хлорид аммония и формальдегид. Добавляют охлаждающую воду и получают светло-желтый прозрачный жидкий готовый продукт. Недостатками предложенной технологии являются добавление раствора формальдегида по каплям, что приводит к увеличению времени и так слишком длительного процесса синтеза НТМФК, а также то, что продукт находится в жидком агрегатном состоянии. Потребителю выгоднее иметь твердый продукт, чтобы самому приготовить раствор требуемой концентрации и в необходимом количестве.

УДК 678.622

## ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Беева Д.А.<sup>1</sup>, Беев А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Борисов В.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,

<sup>2</sup>Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: d.beeva@mail.ru

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, подшипник, искусственные волокна, шатун, шестерня.

Уникальные свойства полиэтилентерефталата (ПЭТ) обеспечили ему широкое применение в различных сферах жизнедеятельности человека.

Полиэтилентерефталат – антифрикционный материал с высокой износостойчивостью (характеризуется высокой прочностью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе), обладает приятным блеском поверхности, способен легко окрашиваться как объёмно, так и поверхностно, легко подвергается металлизации алюминием, цинком, оловом и др. металлами, так как не выделяет летучих продуктов. Дублируется (чаще всего полиэтиленовой пленкой), армируется волокном, сетками и т.п., на плёнки из ПЭТ наносят печать и липкие слои, как описано в статье Чубыкина «Российский рынок ПЭТ». ПЭТ воспламеняется с трудом, гаснет при удалении пламени. Средний срок службы полиэфирных моноплетей достигает 60-70 лет.

В легкой промышленности ПЭТ используется как сырье для получения искусственных волокон уже с 50-х годов XX века. На его основе производятся высокотехнологичные влагостойкие и в то же время газопроницаемые ткани для спортивной одежды. Полиэтилентерефталат применяют при изготовлении огнестойких тканей для жилых помещений, парашютов и ремней безопасности, износостойких ковров.

В пищевой промышленности из него изготавливают дозаторы разлива пищевых продуктов, направляющие элементы и ролики в конвейерных линиях, зубчатые формы для нарезки пищевых продуктов и формовки кондитерских изделий, втулки и лезвия скрепера при производстве мороженого, матрицы для получения изделий из теста.

В станко- и приборостроении ПЭТ применяют для изготовления защитных плит, гидравлических молотов, подушек, шестерен и звездочек для конвейерных линий, направляющих (накладки на салазки) на металлорежущем оборудовании.

В машиностроении из полиэтилентерефталата изготавливают: подшипники для шатунов (при возвратно-поступательном движении), шестерни непрессовой посадки, фланцы, втулки для валов в гидроцилиндрах, подшипники, работающие в условиях высокой влажности и ударных нагрузок, прокладки и втулки, эксплуатирующиеся в агрессивной среде, поршни для регулирования потока жидкости, регулировочные элементы, шкивы в ременных передачах, вакуумные мембраны в упаковочных машинах, вкладыши инжекторов.

В медицине из ПЭТ получают джиггеры для изготовления оптических линз, уплотнительные кольца и формы в оборудовании по производству таблеток. Чистота и механические свойства открыли для ПЭТ также области применения, в которых действуют самые строгие гигиенические и защитные требования. В медицине и фармацевтике ПЭТ играет важную роль как упаковочный материал для лекарств или переливания крови, он служит также для изготовления хирургических нитей, и сосудов или мешочков для крови при опасных инфарктах сердца.

Полиэтилентерефталат прекрасно подходит для изготовления различных пленок, упаковок и емкостей – это хорошо отражено в научной публикации Стрельцова, под названием «Война миров в упаковке». Довольно много косметических продуктов и чистящих средств уже сегодня фасуется в ПЭТ-емкости. Наряду с этим часто в ПЭТ упаковываются пищевое масло, майонез, соусы, мед, шоколадные конфеты, кофе.

Сравнительный анализ рынка полимеров ПЭТ в нашей стране, показывает: высокие потребительские свойства тары, что обеспечивает этому материалу стремительный рост в производстве упаковки для напитков и пищевых продуктов. ПЭТ-тара в настоящее время активно вытесняет такие традиционные виды сырья для упаковки, как стекло и картон.

Высокие потребительские свойства тары, изготовленной из ПЭТ, обеспечили этому материалу стремительный рост в производстве упаковки для напитков и пищевых продуктов (Быстров Г.А., Гальперин В.М., Титов Б.П. Обезвреживание и утилизация отходов промышленных пластмасс/ Л.- Химия - 1982. -264 с.). ПЭТ-тара в настоящее время активно вытесняет такие традиционные виды сырья для упаковки, как стекло и картон. На сегодняшний день рынок ПЭТ является самым быстроразвивающимся из всех полимеров, рост которого составляет 10-15 % в год.

УДК 678.622

## ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Беева Д.А.<sup>1</sup>, Беев А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Борисов В.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: d.beeva@mail.ru

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, термостойкость, нетканое полотно, каучук, эластомер.

Из вторичного ПЭТ получают различные материалы. Очищенный и измельченный ПЭТ можно смешивать с другими полимерами и наполнителями, получать новые материалы со спектром новых свойств. В России разработан литьевой ПЭТФ-КМ с 10 % ПЭНП по ТУ-6-05-1984-85 и стеклонаполненный ПЭТФ-М-КС.

Композиционный материал с отработанными отходами от компакт-дисков из поликарбоната фирмы "Мелодия". Смесь 10-50 % поликарбоната с ПЭТ обладает улучшенной способностью к переработке, повышенными термостойкостью и сопротивлением ударным нагрузкам.

Материал со свойствами древесины можно получать из бутылочных отходов ПЭТ, с добавлением 4-12% отходов поликарбоната и 0,5% вспенивающего агента, например, 5-фенилтетразола. Из полученного композита отливают различные изделия при 240-260 °С температуре формы 16 °С со временем смыкания формы 60 сек., временем впрыска расплава 60 сек. Изделия или заготовки с плотностью 0,63 г/см<sup>3</sup>, как дерево, хорошо пилятся, сверлятся, скрепляются винтами, в них легко забиваются гвозди.

Смесь из (%): ПЭТ - 60, поликарбонат - 20, эластомер АБС - 20 - это материал с высокой прочностью к ударным нагрузкам.

Смесь отходов ПЭТ/ПЭВП в соотношении 3,5: 1 + 10% каучука - блок-сополимера стирол/бутадиен/этилен SEBS, особенно модифицированного акриловой кислотой, имеет ударную вязкость (на образцах с надрезом) 65 кгс/см, у аналогичной смеси на основе первичного ПЭТ - 73 кгс/см. Можно получать негорючие, антистатичные, упрочненные различными волокнами (углеродным, арамидным, и др.) материалы.

Из использованных бутылок ПЭТ получают, минуя стадию грануляции, прозрачные, блестящие листы. Используют экструдер со специальной геометрией сжимающего шнека, работающего под вакуумом, с фильтром в конце процесса, действующий по принципу обратной перемотки. Такие листы обходятся намного дешевле, чем по технологии с отдельной сушкой и грануляцией.

Получают и нетканое полотно из использованных бутылок на оборудовании, представляющем собой экструдер с шестеренчатым насосом перед соплом, к которому подводят воздух под давлением, и расплав распыляют на вращающийся коллектор-собирающий, на котором нити склеиваются в полотно. Чтобы получить нетканое полотно, сопоставимое по качеству с исходным, рециклат ПЭТ смешивают с исходным. Таким образом, используются и отходы текстильного производства полипропилена.

В статье «химическая методика переработки отходов поли(этилентерефталата)» предложены, способы получения, на основе отходов, полиэтилентерефталата различных лакокрасочных материалов, в том числе порошковых, электроизоляционных лаков, алкидных олигомеров, материалов для разметки шоссе-ных дорог и других. Также, и в другом источнике (доклад «получение твердых гидроксилсодержащих полиэфиров из отходов лавсана для порошковых полиуретановых композиций»), авторы предлагают использовать для получения порошковых красок продукты глицеролиза ПЭТ в сочетании с блокированными изоцианатами.

Благодаря высоким электроизоляционным свойствам, высокой структурной стойкости и формоустойчивости полиэтилентерефталат широко используется (ПЭТФ становится предпочтительным материалом во многих сферах применения (обзор. <https://plastinfo.ru/information/articles/686/?ysclid=lu9duvc48o894101532> ) при производстве компонентов электроники и электрических приборов. Материал может эффективно использоваться в качестве альтернативы металлам и термореактивным полимерам в таких сферах, как производство электроизоляционных компонентов, соленоидов, деталей измерительных приборов, фотогальванических компонентов, распределительных коробок и т.д. Высокая текучесть полимера обеспечивает возможность получать из него изделия различной формы (даже миниатюрные компоненты) с высокими эксплуатационными характеристиками.

ПЭТ успешно используется при производстве различных деталей для сферы автомобилестроения. Так, например, из этого полимера получают рычаги стеклоочистителя, корпуса механических передач, держатели фар, крышки двигателей, корпуса соединителей.



УДК 678.622

## УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И МЕТОДЫ ЕГО РЕЦИКЛИНГА

**Беева Д.А.<sup>1</sup>, Беев А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Борисов В.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,

<sup>2</sup>Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: d.beeva@mail.ru

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, утилизация, деструкция, рециклинг.

Рост производства и применения полимерных материалов поставил перед человечеством острую проблему размещения их отходов и повторного использования отработанных изделий из пластмасс. Проблема утилизации полиэтилентерефталата (ПЭТ) имеет как экономические, так и экологические аспекты, так как связана с возрастающей потребностью в удешевлении сырья для производства полимеров, а также с защитой окружающей среды, что является актуальной темой для обсуждения на конференциях. Широкое использование ПЭТ в различных сферах жизнедеятельности человека и непрерывно возрастающее его производство естественно породили проблему эколого-экономического характера – проблему утилизации ПЭТ. Пластмассовые бутылки, упаковочная тара и другие изделия из ПЭТ не разлагаются как обыкновенный мусор, что наносит непоправимый ущерб экологии. Сейчас житель России, в среднем, выбрасывает более 50 килограммов упаковочной тары в год: данный показатель все больше приближается к европейскому уровню [3,4]. При этом процент утилизируемой тары остается практически неизменным. Для этого, возможны различные варианты, которые хорошо раскрывают ученые в своих научных статьях.

**Захоронение.** Пластмассовая тара может быть захоронена, что ведет к увеличению площади свалок. Этот способ является самым неперспективным, поскольку ценное полимерное сырье закапывается, а огромные территории становятся непригодными для сельскохозяйственных нужд.

**Сжигание.** Использованная пластмассовая тара может быть сожжена. Однако этот путь утилизации экологически небезопасен, так как в атмосферу поступает много токсичных веществ. Кроме того, сжигание не является экономически целесообразным.

**Радиодеструкция.** Радиационная обработка подразумевает разрушение химических связей макромолекул полимеров с помощью нейтронов, гамма-излучения, бета-частиц. При таком воздействии на полимеры в них образуются свободные радикалы (олигомерные, низкомолекулярные), вступающие затем в реакции, разрушающие полимер (фото-, термоокислительная деструкция). Далее макромолекулы распадаются на низкомолекулярные продукты, которые уже без вреда могут быть задействованы в биоциклических процессах.

**Термическое разложение.** Термическое разложение – способ утилизации вторичного полимерного сырья, при котором оно «распадается» на низкомолекулярные соединения. Сюда относятся:

1. пиролиз – термическое разложение органических веществ с целью получения полезных продуктов, например, пропана, бензола, кумола, толуола, хлористого водорода, метана, этана и др. Пиролиз имеет ряд недостатков, в частности, не способствует улучшению состояния окружающей среды;
2. каталитический термолиз предусматривает использование более низких температурных режимов, чем предыдущий способ; этот метод тоже дает возможность получения ценных веществ.

Использование биodeградируемых полимеров (материалов с регулируемым сроком службы). Биodeградируемые пластики со временем самостоятельно разлагаются на экологически безопасные вещества. Применение данных материалов для выпуска различных изделий, по мнению ученых, занимающихся их созданием, в будущем способно разрешить если не все, то многие проблемы утилизации упаковки и других изделий из полимеров (научные работы автора Штарке Л.)

**Повторное применение (вторичная переработка).** Бывшие в употреблении пластмассовые изделия могут быть использованы вторично. Вторичная переработка – главный метод избавления полимерных отходов в индустриально развитых странах, которая широко исследуется в работах журнала «вторичная переработка пластмасс» под редакцией Франческо Ла Мантия. Данный способ применяется главным образом для бутылок из ПЭТ.

Для улучшения качества изделий из вторичных ресурсов пластмасс и, в частности из ПЭТ, в них необходимо вводить термо- и/или светостабилизаторы. Пластики чувствительны к повторной переработке, поэтому измельченные отходы ПЭТ необходимо стабилизировать. Например, хлопья ПЭТ надо смешивать с термостабилизатором из 0,3%-ной смеси Irganox 1010 с Irgafos 168, антиоксидантами и со светостабилизатором, если отформованные изделия будут эксплуатироваться вне помещений, в атмосферных условиях. Помогают от деструкции на солнце, в условиях ветра и дождя светостабилизаторы Tinuvin-770, Chimassorb-944 (до 0,2 %).



УДК 678.622

## ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Беева Д.А.<sup>1</sup>, Беев А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Борисов В.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: d.beeva@mail.ru

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, метанолиз, гидролиз, ацидолиз.

Помимо материального рециклинга существуют проверенные, химические способы превращения устаревших, потерявших свои первоначальные свойства отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) в исходное сырье.

С помощью метанолиза, гидролиза, ацидолиза при повышенных температурах снова получают диметилфталат, терефталевую кислоту, этиленгликоль и полиэфирполиолы для ПУ. Продукты деструкции ПЭТ из устаревших отходов широко используют снова в синтезе ПЭТ, для получения пластификаторов, лаков, материалов для покрытий и др.

Как правило, деструкцию ПЭТ до олигомеров проводят, теми же соединениями, которые служат исходным сырьем для его получения (этиленгликоль, диметилтерефталат, дигликольтерефталат), описывается в патенте США №4078143А -1978г. Подобного рода процесс широко применяется в промышленности для переработки незагрязнённых технологических отходов, образующихся при производстве ПЭТ. Его проведение возможно, как периодическим, так и непрерывным способом, в одну или несколько стадий. Например, для очистки труднодоступных участков реакторов, сосудов, трубопроводов и т.п. от застывших полиэфиров используют их деструкцию большим избытком этиленгликоля. Полученный таким образом продукт нагревают при 4,0 – 5,3 кПа для удаления избыточного этиленгликоля, а затем полученную массу нагревают при 275 °С при давлении 40 Па до тех пор, пока расплав не приобретет способность вытягиваться в волокна. Для уменьшения выделения диэтиленгликоля при алкоголизе отходов ПЭТ в реакционную массу осуществляется подача небольшого количества воды, а в качестве катализатора рекомендуется использование тригидрата ацетата натрия.

Для регенерации исходных мономеров из отходов ПЭТ применяются такие способы, как гидролиз (в том числе кислотный и основной), а также алкоголиз одноатомными (в основном метанолом) спиртами. Проведение метанолиза возможно в сочетании с гликолями.

Разработан новый способ переработки отходов ПЭТ с использованием суперкритической воды. Гидролиз ПЭТ протекает за 30 минут при температуре 350-400 °С и давлении 25-30 МПа. Исследование зависимости степени превращения от температуры реакции показало, что выход терефталевой кислоты может достигать 99 %. Простота и небольшая продолжительность процесса делает этот способ весьма перспективным.

Для химического рециклинга ПЭТ также широко применяется экструдер. При этом, деструктирующий агент – этиленгликоль, диметилтерефталат или терефталевая кислота – вводится в аппарат в количестве 0,015-0,047 моль на 1 звено ПЭТ, данный опыт хорошо продемонстрировано в исследованиях патента СССР №567309 -1993г.

Переосаждение ПЭТ осуществляют из раствора в одноатомных алифатических спиртах (в основном, в метаноле), в которых ПЭТ растворяется при повышенных температуре и давлении. Метод используется для очистки ПЭТ от примесей и загрязнений. Полимер из раствора осаждается в виде мелкого порошка.

Продукты гликолиза ПЭТ используются для утилизации различных пластмасс (полиэтилен, поливинилхлорид и др.) в качестве адгезионного материала в сочетании с винилацетатом, сополимерами этиленвинилацетата или полиолефинами, такой метод был предложен авторами патента №2030997А. Пластмассы измельчаются без разделения друг от друга для последующего формования.

Гликолизом изотропного или ориентированного ПЭТ, термообработанного при 100-180 °С в течение 30-180 мин этиленгликолем, получают волокнообразующие полиэферы с регулируемой температурой плавления, которые могут найти применение в текстильной, лёгкой и мебельной промышленности.

На основе продуктов гликолиза ПЭТ получают гидроксилсодержащие компоненты для синтеза полиуретанов, которые используются для производства эластомеров, адгезионных материалов и пен, на основе таких методов разработки была получена заявка на патент №01107988.6.

На основании проведенных лабораторных исследований в работе «разработка технологии получения терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата», была предложена технология получения ТФК из вторичного ПЭТ.

УДК 678.622

## ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Беева Д.А.<sup>1</sup>, Беев А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Борисов В.А.<sup>2</sup>, Карданова Р.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: d.beeva@mail.ru

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, водопоглощение, предел прочности при разрыве, ударная вязкость.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) - термопластичный сложный полиэфир, общего назначения, где удачно сочетаются важные эксплуатационные характеристики, такие, как теплофизические и механические свойства, химическая стойкость, а также хорошая перерабатываемость на серийном оборудовании и формоустойчивость.

При быстром охлаждении расплава можно получить аморфный полимер, который при нагреве выше 80 °С начинает кристаллизоваться. Полиэфирные пленки жестки, прочны и высокопрозрачны. ПЭТ проявляет высокую механическую прочность, ударостойкость и жесткость, в сочетании с великолепной пластичностью в холодном и, особенно, в нагретом состоянии. У него низкий коэффициент трения скольжения и высокая устойчивость к деформации. ПЭТ может использоваться в температурных пределах -20 ÷ +110 °С. ПЭТ имеет высокую химическую стойкость к бензину, маслам, жирам, спиртам, эфиру, разбавленным кислотам и щелочам, превосходящую устойчивость акрилового стекла и поликарбоната. Подобно поликарбонату, ПЭТ сохраняет свои высокие ударостойкие и прочностные характеристики при низких температурах до -20 °С. Совместим с пищевыми продуктами. ПЭТ при сохранении высоких механических показателей в нагретом состоянии еще более пластичен и легче подвергается термообработке.

Таким образом, ПЭТ является универсальным пластиком с широким диапазоном разнообразия свойств и возможностей переработки. ПЭТ имеет высокую твердость наряду с хорошей ударной вязкостью, высокую размерную точность изделий, малую вязкость расплава, не зависящую от градиента скорости сдвига, что позволяет перерабатывать его литьем под давлением и экструзией. Ниже даны комплекс уникальных свойств ПЭТ (табл.1):

Таблица 1. Технические характеристики ПЭТ

Характеристика	Единица измерения	Величина
Плотность	г/см <sup>3</sup>	1,27
Водопоглощение за 24 часа	%	< 0,1
Предел прочности при разрыве	МПа	50
Удлинение при разрыве	%	55
Предел прочности при изгибе	МПа	70
Ударная вязкость (Charpy) без надреза	кДж/м <sup>2</sup>	Без разр.
Ударная вязкость (Izod) с надрезом	Дж/м	115
Теплостойкость (Vicat)	°С	82
Теплопроводность	Вт/м·К	0,20
Температура стеклования	°С	70
Температура термоформования	°С	120-160
Температура начала разложения	°С	> 270
Температура воспламенения	°С	> 400
Твердость (Rockwell)	R/M	105
Светопропускание	%	88-90
Электрическая прочность	кВ/мм	16
Объемное сопротивление	Ом·см	> 10 <sup>16</sup>
Поверхностное сопротивление	Ом	> 10 <sup>15</sup>

УДК 544.6.018.2

## ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Белецкий Е.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет*

*E-mail: st803432@spbu.ru*

Ключевые слова: плазмоэлектрохимический синтез, полианилин, polyNiMeOSalen, polyaniline.

Проводящие полимеры привлекли к себе большое внимание благодаря разностороннему применению в электрохромизме, электролюминесценции, сенсорах, антикоррозионных покрытиях и электрохимических устройствах, включая суперконденсаторы, перезаряжаемые батареи, топливные элементы и полимерные прекурсоры для безметалловых катализаторов в реакциях восстановления кислорода.

В химических источниках тока электропроводящие полимеры являются основой для создания прочных электропроводящих полимерных связующих и органических электродных материалов. Первые разрабатываются для облегчения электронного трансфера к активным частицам материала и удержания всех компонентов электрода между собой. Вторые разрабатываются для замещения традиционных неорганических электродных материалов на пути промышленности к созданию замкнутого цикла производства, а также для разработки новых гибких аккумуляторов.

Для синтеза электродных органических материалов применяют различные химических и электрохимические методы. Все они в большинстве своем основаны на жидко-химических реакциях, что выливается в длительное время процесса до нескольких часов и даже дней, необходимость использования дорогостоящих реагентов, катализаторов и очистки/доочистки получающегося сырья. Преодолеть многие из этих проблем можно при помощи плазмоэлектрохимического синтеза. Плазма – состояние ионизированного газа в электрических разрядах. Этот ионизированный газ, получаемый при помощи высоковольтного разряда, обладает высокой реакционной способностью и может инициировать различные химические и электрохимические реакции. Плазмоэлектрохимический синтез имеет ряд важных преимуществ, таких как отсутствие необходимости использования восстановителей/окислителей, простота экспериментального оборудования, возможность непрерывного синтеза, экологически чистые отходы, снижение затрат, получение продуктов с уникальными свойствами, труднодостижимыми при традиционных методах синтеза.

В данной работе были получены дисперсии полианилина в воде и полимерного комплекса никеля с лигандом саленового типа (polyNiMeOSalen) в ацетонитриле путем обработки растворов их мономеров электрическим разрядом при атмосферном давлении. Выделенные полимеры были охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии, а также электрохимическими методами. Результаты сравнивали с полимерами полученными в аналогичных растворах электрохимическими способами.

### **Благодарность**

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского Государственного Университета (проект 101746882, «Практико-ориентированный подход к созданию аккумуляторов на основе органических материалов» и проект 118517916).

УДК 541.11

**СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПЛЕНОК  
ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНА), ОБРАБОТАННЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫМ ФТОРОМ  
В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПЕРФТОРДЕКАЛИНА**

**Белов Н.А.<sup>1</sup>, Алентьев А.Ю.<sup>1</sup>, Никифоров Р.Ю.<sup>1</sup>, Сырцова Д.А.<sup>1</sup>, Рыжих В.Е.<sup>1</sup>, Макрушин В.П.<sup>1</sup>,  
Матсон С.М.<sup>1</sup>, Скрылева Е.А.<sup>2</sup>, Гайдар А.И.<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup> Университет науки и технологий МИСИС

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий  
E-mail: [belov@ips.ac.ru](mailto:belov@ips.ac.ru)

**Ключевые слова:** жидкофазное фторирование, элементный фтор, перфтордекалин, ПТМСП, СЭМ, РФЭС.

Замещенные полиацетилены относятся к классу жесткокоцепных стеклообразных полимеров. Это обстоятельство определяет свойства и потенциальные области применения этой группы полимеров в качестве «умных» полимеров, органических материалов для оптоэлектроники и для мембранного применения. Для мембранного газо- и пароразделения особый интерес представляют высокопроницаемые замещенные полиацетилены. Самый известный из замещенных полиацетиленов – поли(1-триметилсилилпропин) (ПТМСП) – является одним из наиболее проницаемых среди всех изученных полимеров (коэффициент проницаемости кислорода составляет 4000 – 15000 Баррер) и широко изучался как полимерный материал для разделения газов и паров органических веществ. Несмотря на то, что газотранспортные параметры ПТМСП формируют верхние границы Робсона на зависимостях “проницаемость-селективность”, для многих пар постоянных газов, таких как He-N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> и др., сами значения селективности разделения остаются низкими.

С целью увеличения селективности разделения газов применяются различные методы модификации мембран. К первой группе можно отнести термическую обработку, формирование смешанных матриц с неорганическими и органическими соединениями и другие. Эффективными также оказываются различные виды химической обработки мембран: плазмо-химическая обработка, обработка мембран химическими реагентами (бромирование, прививка ОН-содержащих, трифтоалкильных групп, сшивка полимера азот-содержащими агентами и др.). Наиболее интересные результаты ранее были получены для ПТМСП мембран, обработанных элементарным фтором в газофазном режиме.

Последние годы активно развивается применение метода жидкофазного фторирования для поверхностной обработки полимерных мембран. В отличие от газофазного режима, особенностью данной методики является существенное отведение теплоты экзотермической реакции фторирования жидкой фазой, что позволяет проводить фторирование в более эффективных условиях (высокая концентрация фтора во фторирующей смеси, длительное время обработки) и получать продукты близкие к термодинамическим режимам реакции. Таким методом ранее были обработаны полиэферы, полиолефины (поливинилтриметилсилан, метатезисный полиноборнен) и высокопроницаемый полибензодиоксан РИМ-1.

В настоящей работе методом жидкофазного фторирования элементарным фтором в среде перфтордекалина проведена односторонняя модификация гомогенных пленок ПТМСП. Структура исходных и модифицированных образцов изучена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучены срезы фторированных пленок. Дифференциальным газохроматографическим методом получены транспортные и разделительные характеристики исследуемых образцов по O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He, H<sub>2</sub>. Показано, что фторирование пленок ПТМСП протекает не только в приповерхностном слое образца, но и на глубину до 50 мкм. Установлено, что газопроницаемость пленок снижается, при этом, степень изменения потока через мембрану зависит от размера молекулы пенетранта, в результате чего наблюдается значительное увеличение селективности фторированных образцов ПТМСП для пар H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> относительно исходного полимера. Показано, что в процессе жидкофазного фторирования пленки ПТМСП насыщаются перфтордекалином, что приводит к значительному снижению газопроницаемости. Предложен подход увеличения потока газов через фторированную мембрану путем удаления перфтордекалина выдерживанием образцов в гексафторбензоле, приводящего к значительному повышению газопроницаемости при сохранении селективности. Данные для фторированных пленок ПТМСП после обработки в гексафторбензоле располагаются на диаграммах Робсона значительно выше верхней границы 2008 г. Таким образом, метод жидкофазного фторирования с последующей обработкой гексафторбензолом приводит к значительному улучшению газоразделительных характеристик ПТМСП.

#### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

УДК 541.11

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ И ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ В МЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ. ОБЗОР

**Белов Н.А., Алентьев А.Ю.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: belov@ips.ac.ru*

**Ключевые слова:** жидкофазное фторирование, элементный фтор, перфтордекалин, ПТМСР, СЭМ, РФЭС.

Мембранные процессы имеют широкое распространение при разделении частиц от микронных до молекулярных размеров. В зависимости от агрегатного состояния разделяемых сред различают следующие виды баромембранных процессов: жидкость-жидкость (микро-, ультрафильтрация, обратный осмос, диализ), жидкость-газ (первапорация, мембранная дистилляция), газ-жидкость (пертракция), газ-газ (газо- и пароразделение, дегидратация). Материалом мембран для различных процессов зачастую служат коммерчески распространенные полимеры различных классов (полиолефины, сложные и простые полиэфиры, полиимиды и др.). Однако в случае использования агрессивных сред выбор падает на применение фторсодержащих (ФП) и перфторированных (ПФП) полимеров. ФП и ПФП занимают особенную нишу в различных областях применения благодаря уникальной комбинации свойств (низкие поверхностная и когезионная энергии, высокая химическая устойчивость, пониженные электропроводность и диэлектрическая проницаемость, повышенный показатель преломления и др.). Причиной наблюдаемых свойств являются высокая энергия связи C-F (485 кДж/моль) и слабые межмолекулярные взаимодействия, характерные для фторсодержащих органических структур.

Мембраны для различных процессов разделения получают, в основном, фазо-инверсионным методом (осаждение селективного слоя полимера происходит вследствие взаимодействия раствора с нерастворителем или изменением температуры). Также широко применяют методы полива из раствора полимера и электроформование. В случае нерастворимых полимеров возможно получение мембран с помощью спекания, вытяжки расплавов и абляции. Одним из уникальных методов формирования пористых мембран является их бомбардировка ионами тяжелых металлов с последующей модификацией поверхности пор (трековые мембраны).

Получаемые мембраны часто подвергаются поверхностной и объемной модификации. Поскольку исходные перфторированные полимеры гидрофобны, то часто модификация заключается в увеличении гидрофильности различными методами: нанесение полимера с требуемыми характеристиками, прививка цепей с необходимыми свойствами, получение селективных слоев из смесей фторполимеров с наполнителями органической и неорганической природы, заполнение пор мембраны неорганическими частицами или жидкостями, распыление полимеров или частиц на поверхность селективного слоя мембраны.

Число промышленно выпускаемых фторполимеров невелико и включает в себя гомо- и сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ), винилиденфторида (ВДФ) с гексафторпропиленом, трифторхлорэтиленом и др.). Эти полимеры вследствие их частичной кристалличности имеют низкий уровень газопроницаемости и не находят применения в процессах газоразделения, однако получили широкое распространение как материалы мембран для ультра- и микрофильтрации, мембранной дистилляции, обратного осмоса и первапорации.

Отдельного упоминания заслуживают протон-проводящие мембраны для электромембранных процессов в топливных элементах и для литий-ионных батарей. Перфторированный полиэфир с сульфогруппами Nafion стал эталонным материалом для сравнения с новыми синтезируемыми материалами (ВДФ с привитыми сульфо-ароматическими группами, сополимерами ТФЭ с сульфо-содержащими перфторвиниловыми эфирами типа Flemion, Aquivion и др.).

В 1980 и 90-х годах три типа аморфных стеклообразных полимеров получили промышленное внедрение и привлекли интерес как потенциальные материалы мембран (тефлоны AF, Nylon AD и Cytop). Первые две группы – это сополимеры тетрафторэтилена и перфтордиоксолов, Cytop – алифатический перфторированный циклический полиэфир. Недавнее исследование Мукаддама и др. [1] показало, что Nafion 117 имеет, к удивлению, потенциал для разделения природного газа. За последние годы были также изучены новые аморфные стеклообразные перфторированные гомо- и сополимеры (а) высокого давления (полигексафторпропилен и его сополимеры с ТФЭ и перфторметилвиниловым эфиром, поли(перфторпропил виниловый эфир), (б) перфторированные диоксолан-диоксолановые сополимеры и (в) сополимеры перфтор(бутенил винилового эфира) и перфтор(2,2-диметилдиоксола-1,3).

В обзорном докладе планируется более детально представить мембранные направления применения фторсодержащих и перфторированных полимеров, а также способы модификации и получения мембран.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.



УДК 691.175.5/8

## МУЛЬТИСТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА) ДЛЯ КЛЕТОЧНЫХ СКАФФОЛДОВ И АКТЮАТОРОВ

**Беляева А.А.<sup>1,2</sup>, Аверчук А.С.<sup>1,3</sup>, Коржикова-Влакх Е. Г.<sup>4</sup>, Салмина А.Б.<sup>1,3</sup>, Морозова С. М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана

<sup>2</sup>ИФВ ФИЦ ПХФ и МХ РАН

<sup>3</sup>Исследовательский центр неврологии

<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: belanastal\_a@mail.ru

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

Биосовместимые гидрогели, перспективные для 3Д печати и способные изменять свои свойства под воздействием внешних стимулов (температура, магнитное поле, pH и тд), представляют интерес для медицины в качестве имплантов и клеточных скаффолдов, поскольку гидрогели по механическим свойствам схожи с биологическими тканями.

Целью работы является получение стимул-чувствительных клеточных скаффолдов и актюаторов с использованием метода 3Д печати на основе биосовместимых компонентов, а именно, нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ).

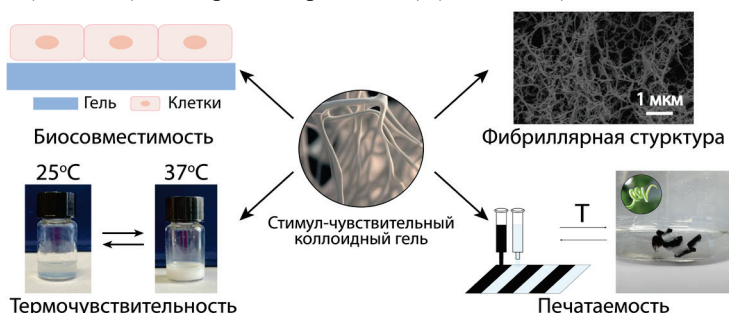


Рисунок 1: свойства стимул-чувствительного коллоидного геля.

Одно из направлений работы является создание биосовместимого инъектируемого материала на основе физического геля ПНИПАМ / НКЦ. Изучены диаграммы состояния системы ПНИПАМ / НКЦ при комнатной температуре и температуре выше нижней критической температуры растворения ПНИПАМ (32°C). За счет варьирования соотношения компонентов можно управлять механическими свойствами геля, изменяя модуль накопления,  $G'$ , от 23 до 667 Па. Полученные гидрогели на основе этой системы могут обратимо изменять свою прозрачность от полупрозрачной (25°C) до непрозрачной (37°C). Фибриллярная структура геля, его тиксотропные свойства, а также биосовместимость, делают его перспективным для создания имплантов и инъектируемых систем доставки лекарств.

Другое направление работы заключается в разработке материала с термочувствительным гелеобразованием и перспективного для применения в качестве имплантов участков мозга, удаленных хирургическим путем. Разработанная система состоит из ПНИПАМ, синтезированного псевдоживой полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ) с молекулярной массой 35 000 Да и узким молекулярно-массовым распределением к НКЦ. Полимер способен образовывать тиксотропные гели при температуре >35 °C при концентрации 2–5 вес. % и обладает биосовместимостью. Концентрация геля была подобрана для соответствия его реологических свойств параметрам серого вещества мозга.

Третье направление заключается в создании мягкого актюатора, имитирующего природные стратегии актюации растений. Разработаны два типа чернил для экструзионной 3Д печати, из которых был изготовлен однослойный мягкий актюатор с заданным распределением чернил, который реагировал на температуру и магнитное поле. Магнитные свойства чернил обусловлены наличием в составе биосовместимого магнетита  $Fe_3O_4$ . Показана возможность получения различных форм (ролл, спираль, лепесток и захватчик), а также возможность перемещать актюатор под действием магнитного поля. Биосовместимость компонентов и температура работы актюатора делают его перспективным для использования в медицине при температуре тела человека.

Таким образом, разработанные гидрогели близки по структуре и механическим свойствам к биологическим тканям, и перспективны для биомедицинских применений, включая импланты, системы доставки лекарств и манипуляторы живыми материалами.

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

УДК 666.3-135:691.175

## ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИКИ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГТД С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЛИТЬЕВЫХ ФОРМ ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

**Беляков А.Н., Марков М.А.**

НИИ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»

E-mail: anton\_belyakov\_n@mail.ru

**Ключевые слова:** керамика, карбид кремния, горячее шликерное литье, реакционное спекание, аддитивные водорастворимые литьевые формы, поливиниловый спирт (PVA).

В настоящее время активно разрабатываются технологии изготовления жаропрочных керамических материалов для элементов газотурбинных двигателей (ГТД). Это связано с тем, что керамики имеют ряд преимуществ перед металлами, такие как низкая плотность, высокая жаропрочность и коррозионная стойкость. Данные материалы способны работать при высоких температурах в агрессивных средах в условиях нагружения. Однако изготовление изделий из керамики ограничено особенностями процесса получения и сложностью механической обработки керамических изделий. Это связано со свойствами керамических материалов: значительная усадка при спекании, высокая твердость и отсутствие пластичности.

В данной работе для получения сложнопрофильных керамических изделий предложено использовать перспективную технологию комбинирования методов горячего шликерного литья под давлением с реакционным спеканием. Формование сырца методом шликерного литья позволяет сформировать заготовку весьма сложной формы, а реакционное спекание (в данном случае силицирование заготовки из SiC) обладает рядом выгодных преимуществ, такими как безупрочность технологии, отсутствие пористости в готовом изделии, а также возможность применения различных методов формования (прессование, литье, аддитивные технологии). В частности, предлагаемую технологию перспективно применять для изготовления тонкостенных элементов сложной геометрии (толщина лопастей порядка 1-2 мм), так как проведение механической обработки изделия режущим инструментом после проведения безупрочного реакционного спекания не требуется, что уменьшает риск появления трещин.

Для осуществления горячего шликерного литья заготовок применяются съемные обратные литьевые металлические формы, однако если изделие имеет изогнутые лопасти, то подход с съемными формами не применим. В этом случае литьевые формы предлагается изготавливать из аддитивного водорастворимого PVA-пластика (поливинилового спирта), который будет удален из керамической отлитой заготовки растворением в воде. В качестве аддитивного способа построения применяется FDM-печать.

Была проведена апробация изготовления сложнопрофильного центробежного изделия с несколькими тонкостенными лопастями толщиной порядка 1 мм. Процесс горячего шликерного литья в обратную форму из водорастворимого пластика проводили при давлении 3-5 бар. Для корректного проведения процесса литья изготовленная форма должна выдерживать давление шликера в данном диапазоне, что накладывает определенные требования на толщину внешних стенок и внутреннее строение данной формы из PVA-пластика. При этом при растворении в воде PVA-пластик постепенно увеличивается в объеме, что может приводить к сдавливанию и, как следствие, появлению критических напряжений заготовках в районе тонкостенных элементов, соответственно, форма для литья должна иметь частично полое строение. Таким образом, изготавливаемая обратная форма из PVA-пластика должна иметь оптимальное соотношение прочности и внутреннего заполнения. Для соблюдения приведенных требований при аддитивном построении формы используется пустотелая модель с сетчатым заполнением, при этом определена оптимальная толщина стенки сетки, которая должна составлять 400-600 мкм с длиной стороны 2-3 мм, оптимальное значение заполнения литьевой формы составляет 30-40 об.%. Удаление литьевой формы происходит посредством растворения PVA-пластика в течение 48 ч, после чего полученная керамическая отливка проходит ступенчатую термообработку (сушку) для удаления парафиново-восковой связки и поступает на реакционное спекание.

Таким образом, в данной работе предложена перспективная технология получения сложнопрофильных изделий из керамики на основе реакционно-спекенного SiC для высокотемпературных элементов ГТД с применением аддитивных водорастворимых литьевых форм из поливинилового спирта. Подобраны параметры построения водорастворимой аддитивной формы методом FDM-печати и параметры проведения процесса горячего шликерного литья. Определены физико-механические характеристики полученных керамических материалов на основе SiC. Проведена апробация получения жаропрочного керамического изделия сложной формы с тонкостенными элементами (рабочее колесо турбины ТКГ).

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 21-73-30019).

УДК 537.868

## МЕТОД ФАЗО-КОНТРАСТНОЙ ТЕРАГЕРЦОВОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Бердугин А.И., Пидотова Д.А., Первалов А.В., Дорожкин К.В., Бадьин А.В.**

*Томский государственный университет*

*E-mail: a.berdyugin@mail.tsu.ru*

**Ключевые слова:** полимеры, композиты, дефектоскопия, терагерцы, 3D-печать, контраст.

Полимерные композиты являются одними из наиболее быстро развивающихся материалов в промышленности. Производители постоянно стремятся оптимизировать процессы проектирования и производства. Использование передовых средств производства, таких, как 3D-печать, в настоящее время занимает центральное место в отрасли.

В настоящей работе рассматривается применение способа исследования электромагнитного отклика от композиционного образца материала (КМ), изготовленного при помощи 3D-печати послойного наплавления. Изготовление КМ с различной локализацией активной фазы вещества достигается путем использования не менее двух филаментов в процессе печати, где один материал (диэлектрик) выступает в роли полимерной матрицы (акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС)) образца. Композиционный филамент был получен путем экструдирования. В качестве наполнителя композиционного филамента использовались углеродосодержащие нановолокна. Полученный углеродосодержащий филамент загружался в 3D-принтер и наносился на поверхность круглых пластин из АБС в форме цилиндров высотой 200 мкм и диаметром 2 мм варьируя расстояния между ними (2 мм, 1,5 мм, 1 мм) в плоскости поверхности образца.

Созданные образцы КМ подвергались комплексному спектроскопическому исследованию в диапазоне частот от 100 ГГц до 1600 ГГц с использованием двух измерительных установок: импульсного спектрометра TeraVil T-Spec 1000 и спектрометра непрерывного действия СТД-21. Экспериментально установлено, что коэффициент прохождения падает с уменьшением периода повторяемости цилиндров из АБС, содержащего проводящие нановолокна. Эффект ярко выражен на частотах около 0,19 ТГц, коэффициент прохождения уменьшается в 1,4 раза (на образце с периодом повторения цилиндров 2 мм по сравнению с 1 мм).

С целью анализа однородности распределения электромагнитного отклика от КМ производилась оценка распределения дифрагированной электромагнитной волны, наблюдаемой за образцами и возникающей вследствие прохождения электромагнитной волны через образцы КМ. Для чего детектор, основанный на ячейке Голея, был размещен в механизме двумерного позиционирования системы ТГц диагностики таким образом, чтобы фиксировать мощность непрерывного ТГц излучения вдоль плоскости перпендикулярной направлению падающего пучка на частоте 208 ГГц. Исследуемые образцы в свою очередь размещались перед двумерным механизмом позиционирования в неподвижной диафрагме таким образом, чтобы обеспечивалась максимальная засветка образца коллимированным ТГц пучком с плоским фронтом.

На основании полученных распределений дифракции можно сказать об уменьшении уровня максимумов поля с уменьшением расстояний между цилиндрами из проводящих нановолокон, а также эффекта сглаживания профилей поля. Это обусловлено тем, что длина волны излучения составляет 1,44 мм и при расстоянии между цилиндрами в 2 мм возникают эффекты переотражения, тем самым создавая вторичные источники колебаний.

Для оценки фокусирующих свойств созданных образцов КМ численным моделированием были получены распределения полей в нескольких плоскостях вдоль направления падения ТГц-пучка. Процесс моделирования производился методом конечных разностей во временной области, реализованным в разделе Microwave Studio программного пакета CST Studio Suite. На основании рассчитанных объемных распределений поля были выбраны несколько точек в направлении падающего ТГц пучка.

Была проведена оценка ширины дифрагированного пучка по половинной мощности и их максимумов при различных плоскостях наблюдения за образцом (в направлении падающего ТГц излучения). Анализ зависимостей показал, что дифрагированный на исследуемых образцах пучок локализуется эффективнее всего по горизонтали при удалении плоскости наблюдения, причем эффективность снижается с уменьшением шага между цилиндрами, содержащими проводящие нановолокна. По вертикали ширина пучка либо не изменяется, либо растет. Вероятнее всего это объясняется тем, что проходящий через образец пучок имеет горизонтальную поляризацию вектора напряжённости электрического поля. В обоих случаях максимумы дифрагированных пучков убывают при отдалении плоскости наблюдения от всех рассматриваемых образцов.

### **Благодарность**

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-29-00895.

УДК 547.96:612.396.11

## БИОСОВМЕСТИМЫЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И КОЛЛАГЕНА

**Бобрынина Е.А.<sup>1</sup>, Апрытина К.В.<sup>1</sup>, Семенычева Л.Л.<sup>1</sup>, Черкасова Е.И.<sup>1</sup>, Ковылин Р.С.<sup>1</sup>,  
Зарубин Д.М.<sup>2</sup>, Смирнова Л.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup> НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

E-mail: bobryninawear@gmail.com

**Ключевые слова:** хитозан, коллаген, блок-сополимер, биосовместимость, газопроницаемость, прочность, тканевая инженерия.

В последние десятилетия все более актуальными становятся разработки ранозаживляющих материалов, основные требования к которым – биосовместимость, биоразлагаемость, механическая прочность и эластичность, эффективная регенерация тканей при ожогах и механических повреждениях. В этом направлении перспективно использование биополимеров, среди которых широкое распространение получили коллаген - основной структурный белок большинства типов соединительных тканей, и хитозан - полисахарид, структура которого способствует адгезии и пролиферации практически всех типов клеток.

Целью данной работы является получение блок-сополимеров хитозана и коллагена, изучение физико-механических свойств, биосовместимости и газопроницаемости пленок на их основе для применения в качестве ранозаживляющих материалов.

Коллаген был получен из рыбьих шкур по патенту RU 2567171. Блок-сополимеры были получены методом ультразвукового диспергирования смеси исходных гомополимеров. Свойства всех композиций были сопоставлены со свойствами образцов на основе смеси исходных гомополимеров.

Ультразвук высокой частоты (22 кГц) способствует деградации макромолекул за счет разрыва слабых химических связей в полимерах. Это приводит к образованию макрорадикалов, которые случайным образом соединяются друг с другом, образуя линейный сополимер, макромолекулы которого состоят из статистически чередующихся блоков гомополимеров. Методом ГПХ определена молекулярная масса сополимера - 310 кДа.

Были изучены физико-механические характеристики пленок на основе соответствующих композиций. Пленки на основе смеси имели прочность на разрыв 55 МПа, тогда как пленки на основе блок-сополимеров имели значительно более высокую прочность - 86 МПа.

Исследование микроструктуры поверхности пленок было проведено методом СЭМ. Пленка из чистого коллагена характеризуется ровной и правильной морфологией. Поверхность пленки на основе механической смеси хитозан-коллаген обладает неоднородной шероховатой поверхностью, тогда как пленка блок-сополимера характеризовалась более равномерной структурой.

Материалы для регенерации кожных покровов должны обладать оптимальным уровнем газопроницаемости, для этого пленку на основе блок-сополимера исследовали на проницаемость по отношению к кислороду. Показано, что диффузия кислорода через композиции на основе блок-сополимера (0,0048 мл/м<sup>2</sup>/мин/Торр) сравнима с соответствующими значениями для образцов искусственной кожи человека.

Клеточная адгезия имеет решающее значение для создания композиций для тканевой инженерии. Для оценки биосовместимых свойств была рассчитана плотность роста клеток фибробластов hTERT-VJ5ta на поверхности пленок. Для блок-сополимеров плотность роста была на уровне чистого коллагена (90×10<sup>3</sup> клеток/см<sup>2</sup>), что соответствует хорошей биосовместимости для материалов биоинженерии. Пленки из механических смесей характеризовались более чем в 2 раза меньшей адгезией и пролиферацией клеток.

Совокупность полученных результатов показывает, что композиции на основе блок-сополимеров хитозана и коллагена превосходят пленки, изготовленные из гомополимеров и их механической смеси, с точки зрения адгезии и пролиферации клеток, и обладают сопоставимыми свойствами газопроницаемости по кислороду, поэтому они перспективны для использования в тканевой инженерии.

### Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



УДК 620.178.352

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И КЛИМАТИЧЕСКИХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ ФАКТОРОВ (ВВФ) НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЧНОСТИ УГЛЕПЛАСТИКОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Богомолова А.Д., Синицын А.В.**

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова

E-mail: [adbogomolova@ciam.ru](mailto:adbogomolova@ciam.ru)

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, прочность, внешние воздействующие факторы, эксплуатационные жидкости, повышенная температура эксплуатации, однофакторный дисперсионный анализ, изгиб, межслоевой сдвиг, распределение Фишера.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) в настоящее время широко используются в авиационной промышленности, в частности для элементов двигательной установки, поскольку эти материалы обладают высокой прочностью и жесткостью при небольшом весе, что позволяет использовать ПКМ для таких деталей как рабочая лопатка и корпус вентилятора.

Детали авиационного двигателя при эксплуатации могут подвергаться воздействию различных климатических факторов: повышенная влажность, повышенные и пониженные температуры и др. В связи с этим, под влиянием различных климатических условий происходит изменение механических характеристики материалов. Этот факт необходимо учитывать при проектировании изделий. В рамках работы были проведены исследования по оценке влияния различных климатических условий и эксплуатационных жидкостей на механические характеристики ПКМ.

В работе рассмотрены результаты экспериментального определения механических характеристик (предела прочности при изгибе и межслоевом сдвиге после воздействия ВВФ и сопоставления полученных результатов с исходным состоянием (до воздействия внешних факторов)) углепластиков авиационного назначения. Влага, температура и эксплуатационные жидкости существенно влияют на адгезию матрицы и волокон, поэтому наиболее чувствительными являются именно межслоевые характеристики прочности. Объектом исследования является углепластик авиационного назначения с условным обозначением У1 со схемой армирования [0;90]<sub>n</sub>.

В качестве ВВФ были выбраны различные температурные режимы и использован ряд эксплуатационных жидкостей, в которых проходила предварительная экспозиция образцов (см. таблица 1).

Таблица 1 – ВВФ для ПКМ.

Тип ВВФ	Время выдержки образцов	Режимы экспонирования	ГОСТ
Тепловое старение	100 ч	T=120°C	ГОСТ 9.707-81
Повышенная температура эксплуатации	100 ч	T=150°C	ГОСТ 9.707-81
Ускоренное старение	30 сут	T=60°C, влажность 85%	ГОСТ 9.707-81
Умеренный климат	19 суток	T=40°C, влажность 93%	ГОСТ Р 51369-99
Наименование эксплуатационной жидкости*			
Масло ИПМ-10			ГОСТ 12020-2018
Топливо ТС-1			ГОСТ 12020-2018
Гидравлическая жидкость Skydrol LD-4			ГОСТ 12020-2018
Вода дистиллированная и гидравлическая жидкость Skydrol LD-4			ГОСТ Р 58144-2018

\*Время выдержки образцов в эксплуатационных жидкостях составляло 14 суток, что существенно повлияло на прочностные характеристики материалов.

Поскольку результаты испытаний показывают достаточно большой разброс величин, был проведен дисперсионный анализ данных. Методы дисперсионного анализа позволяют оценить величину влияния конкретных факторов на исследуемое значение прочности.

Результаты расчетов показали, что температурные воздействия менее существенны для данного материала, чем эксплуатационные жидкости. То есть гипотеза о том, что из всех температурных ВВФ более существенно на прочности углепластика У1 сказывается режим теплового старения (T=120°C, выдержка 100ч) не подтвердилась, более того исходя из результатов статистических расчетов температурные режимы, которые были рассмотрены в рамках данного исследования никак существенно не сказываются на прочностных характеристиках У1. Статистические показатели t-критерия Стьюдента в полученных результатах свидетельствует о низкой стойкости ПКМ к эксплуатационным жидкостям таким как Топливо ТС-1 и Гидравлическая жидкость Skydrol LD-4. Приведенные исследования демонстрируют возможность выявления основных процессов, в результате которых происходят изменения в механических свойствах полимерных композиционных материалов.



УДК 678. 67.05

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕТКАНЫХ МАТРИЦ И ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН

**Бокова Е.С.<sup>1</sup>, Терашкевич Д.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина*

<sup>2</sup> *PT-Engineering/ ПТ-Инжиниринг*

*E-mail: esbokova@ya.ru*

**Ключевые слова:** полировальные материалы, химико-механическая планаризация, пористая структура, полиуретаны, фазовое разделение растворов, полимерные микросферы.

Одним из критериев оценки конкурентоспособности промышленных отраслей и фактором экономического роста является уровень современного производства и эффективность использования передовых технологий и инновационных материалов. Одной из таких отраслей является микроэлектроника, которая в настоящее время переживает период стремительного развития.

Создание продукции высокого уровня для микроэлектронной промышленности на основе полупроводниковых пластин требует обработки их поверхности современными методами химико-механической планаризации (ХМП), для реализации которых необходимы высокоэффективные композиционные полировальные материалы. В условиях санкций отсутствие отечественных полировальных дисков для изготовления кремниевых пластин с заданными параметрами структуры поверхности и топологическими нормами не ниже 150нм выдвигают данную проблему в число значимых и своевременных.

В работе предложен комплекс научно-технических и технологических решений, направленный на создание новых отечественных полировальных полимерных композиционных материалов для микроэлектроники, практически не уступающих зарубежным аналогам, в основе которого выстроенная научно-обоснованная логистика формирования различных типов структур полимерных композиционных материалов на основе полиэфируретана с целью обеспечения высокоэффективного технологического процесса химико-механической планаризации.

В результате проведенных исследований установлены основные закономерности модификации нетканых материалов, пропитанных растворами полиэфируретанов с последующей астабилизацией связующего в структуре нетканого полотна методом фазового разделения, путем их дополнительной обработки смесью ДМФА с водой для обеспечения равномерного пленочного распределения связующего на волокне, адгезионной связи волокон поверхностного и объемных слоев, позволяющие получать мягкие полировальные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками.

Разработан способ получения мягкого полировального материала из раствора полиэфируретана, модифицированного глицерином, представляющего собой пористую градиентную пленку с «каплевыми» порами абразивно обработанную со стороны наибольшего диаметра пор, что создало условия для накопления в них большего количества суспензии в зоне контакта между полировальным материалом и полируемой кремниевой пластиной.

Применена критическая технология CO<sub>2</sub> для формирования равномерной пористой структуры термопластичного полиуретана и получения жестких полировальных материалов с порами менее 50 мкм.

Разработаны композиционные сферопласты на основе полиуретанов с полыми полимерными микросферами и абразивным наполнителем для получения жестких полировальных дисков методом реакционного формования, позволяющих решить компромиссную задачу одновременного обеспечения качества полировки и скорости процесса ХМП без перехода с жесткого на мягкий материал.

В результате выполненных исследований установлены основные закономерности формирования заданных типов и параметров пористых структур полимерных композиционных материалов на основе полиэфируретана различными технологическими методами, предложен механизм их работы и установлена связь с эффективностью обработки полупроводниковых кремниевых пластин в процессе ХМП.

Разработаны технологии создания новых мягких и жестких полировальных полимерных композиционных материалов различной структуры на основе полиуретанов, апробация которых в производственных условиях показала высокую эффективность применения для шлифования кремниевых пластин: скорость съема 3500-3750 Å/мин; рабочий ресурс –400 пластин; высокая плоскостность полируемой пластины с топологической нормой 150нм; практическое отсутствие дефектов.

УДК 57.012.6

## МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА С НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА И ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Воинова В.В.<sup>1</sup>, Сурменев Р.А.<sup>2</sup>, Сурменева М.А.<sup>2</sup>, Бонарцев А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

<sup>2</sup> Томский политехнический университет

E-mail: ant\_bonar@mail.ru

**Ключевые слова:** поли-3-оксибутират, магнетит, оксид графена, наночастицы, адгезия, пролиферация, низкочастотное магнитное поле.

Создание электро- и магнитоактивных полимерных композитов для создания биосенсоров и тканеинженерных биоматериалов является перспективным направлением в биоинженерии, нанобиотехнологии и биоэлектронике. В этой работе были разработаны пленки и полученные методом электроформования микроволокнистые скаффолды из композитов биodeградируемого и биосовместимого полимера, поли-3-оксибутирата (ПОБ), с наночастицами магнетита (ПОБ/М) и их комплекса с оксидом графена (ПОБ/М-ОГ), обладающие магнитными и пьезоэлектрическими свойствами.

Добавление магнитных наноматериалов к полимерному материалу, массовая доля которых составляла 8% от массы ПОБ, привело к значительным изменениям его морфологии и физико-химических свойств: кристалличности полимерного материала, гидрофобности, заряда и шероховатости поверхности пленок из него. Добавление наночастиц к ПОБ изменяло структурную организацию его полимерных цепей, а именно, соотношение кристаллической и аморфной фаз и их взаимное расположение, что отразилось на шероховатости его поверхности. Степень кристалличности пленок и скаффолдов из композита по данным ДСК была в среднем на 23% ниже, чем у образцов из чистого ПОБ. В то же время размер кристаллитов, рассчитанный по данным рентгеноструктурного анализа, увеличился в среднем в 1,4 и 2,3 раза для пленок и в 1,7 и 1,3 раза для скаффолдов в плоскостях (020) и (110), соответственно. Сравнение микро- и нанотопографии полимерных пленок показало, что величина  $S_a$ , характеризующая среднюю шероховатость поверхности, для пленок из чистого ПОБ в два-три раза ниже, чем для пленок из его нанокомпозитов. Изменение кристалличности нанокомпозитов на основе ПОБ по сравнению с чистым полимером, а также воздействие полярных и ионизируемых групп неорганических наночастиц на поверхность композиционного материала может изменять его поверхностную энергию и влиять на величину поверхностного заряда полимерного материала, однако в условиях нашего эксперимента этот эффект был выражен относительно слабо. С учетом различий в шероховатости пленок значения контактного угла смачивания водой композитов были ниже на 2,4% для пленок из ПОБ/М и на 0,6% для пленок из ПОБ/М-ОГ. Окрашивание полимерных пленок кристаллическим фиолетовым показало, что добавление в состав полимерной матрицы наночастиц придает поверхности отрицательный заряд. Этот эффект был более выражен (в 1,5 раза) для пленок из ПОБ/М, чем для пленок из ПОБ/М-ОГ.

С помощью установки по генерации магнитного поля ультранизкой частоты (с индукцией 68 мТл и частотой 0,67 Гц) собственной разработки было исследовано влияние магнитного поля на адгезию бактерий (*Escherichia coli* BL21 и *Lactobacillus fermentum* 90 TS-4) к полученным скаффолдам и на рост на них клеток млекопитающих (мезенхимальных стволовых клеток крысы (МСК) и нейроподобных клеток – нейробластомы человека линии SH-SY5Y). Воздействие низкочастотного магнитного поля оказало разнонаправленное воздействие на адгезию бактерий. Оно не повлияло на связывание *L. fermentum* к образцам из ПОБ/МО-Г, но снизило в 1,7 раз адгезию к образцам ПОБ/М, при этом адгезия *E. coli* к образцам из ПОБ/М не изменилась, а к образцам из ПОБ/МО-Г увеличилась примерно в 3 раза. Было показано, что МСК крысы оказались нечувствительны к воздействию магнитного поля при росте на магнитоактивных скаффолдах ПОБ/М и ПОБ/МО-Г, в то время как пролиферация клеток SH-SY5Y снижалась примерно в 2 раза и на 30%, соответственно, под воздействием низкочастотного магнитного поля. Мы предполагаем, что наблюдаемое влияние магнитного поля на рост клеток может быть связано с пьезоэлектрическим эффектом и/или магниторестрикцией, которые проявляют скаффолды ПОБ/М и ПОБ/МО-Г.

Таким образом, разработанные нами скаффолды открывают возможность для внешне управляемой магнитным полем регуляции адгезии, роста и дифференцировки клеток различного типа в тканевой инженерии.

УДК 678.021

## НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ КАК СВЯЗУЮЩЕЕ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ОЛИГОМЕРОЁМКОСТИ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Архипцев И.С.<sup>1,2</sup>, Бондаренко И.А.<sup>1,2</sup>, Иванов В.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Курский государственный университет

<sup>2</sup> Курский завод композиционных материалов

E-mail: [iliya8bondarenko@list.ru](mailto:iliya8bondarenko@list.ru)

**Ключевые слова:** маслоёмкость, дисперсные наполнители, полимерные композиционные материалы, ненасыщенные полиэфирные смолы.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) — одна из самых актуальных отраслей прикладной науки, поскольку изделия на их основе приобретают уникальные свойства, которые невозможно получить используя традиционные материалы или полимеры в чистом виде. Для расчётов в существующих подходах к исследованию зависимости свойств ДНПКМ от структуры, учитывающие наполнитель и его характеристики, необходимо обладать некоторыми входными данными, основным из которых является такое свойство дисперсного наполнителя как маслоёмкость, которое для приближения к реальным условиям получения ДНПКМ и повышения надёжности результатов было предложено заменить олигомероёмкостью (в качестве связующего используются низковязкие олигомеры). Таким образом, целью работы является определение олигомероёмкости по ненасыщенным полиэфирным смолам, поскольку эти продукты наряду с оксидными являются основными связующими для современных термореактивных композиционных материалов.

Масло- и олигомероёмкость определяли, фиксируя минимальную массу жидкости, которая необходима для образования пасты, из которой формируется монолитная, не растрескивающаяся и не растекающаяся сфера из дисперсных частиц наполнителя. В качестве связующего для основной серии эксперимента была выбрана низковязкая (1,2 Па\*с) бесстирольная ненасыщенная полиэфирная смола, представляющая собой раствор (50%) полидиэтиленгликольmaleинатфталата в диметакрилате триэтиленгликоля. Предпочтение олигоэфиракрилата стандартному растворителю полиэфиров – стиролу – обусловлено в первую очередь высокой летучестью последнего. По полученным значениям было рассчитано максимальное содержание наполнителей в дисперсной системе «связующее-наполнитель». Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Максимальное содержание наполнителей, определённое по масло- и олигомероёмкости

№ п/п	Наполнитель	Средний размер частиц, мкм	Маслоёмкость, г /100 г наполнителя	Олигомероёмкость, г /100 г наполнителя	Максимальное содержание по маслоёмкости, масс. %	Максимальное содержание по олигомероёмкости, масс. %
1	Доломит	5	22,4	23,8	82	81
2	Тальк	5	34,6	40,3	74	71
3	Тальк	10	41,6	56,8	71	64
4	Гиббсит	10	26,6	32,6	79	75
5	Слюда	15	55,2	65	64	61
6	Гиббсит	25	19,3	23,2	84	81
7	Гиббсит	90	25	26,6	80	79

Также известно, что на диспергирование наполнителей в связующем (и соответственно свойства конечного ДНПКМ) большое влияние оказывает вязкость системы, наличие поверхностно-активных добавок, используемый растворитель, поэтому исследовали, как эти факторы сказываются на олигомероёмкости: вязкость системы и наличие добавок-смачивателей влияют на данный показатель незначительно (таким образом, при создании составов ДНПКМ необходимо дополнительно учитывать реологические свойства дисперсной системы «связующее-наполнитель»), в то время как замена растворителя на стирол достаточно заметно сказалась на конечном результате.

УДК 66.081.6-278

**ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ  
ПОЛИСИЛОКСАНОВ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ И ПЕРВАПОРАЦИИ**

**Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Матвеев Д.Н., Волков В.В.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: boril@ips.ac.ru*

Ключевые слова: полисилоксаны, мембраны, газоразделение, первапорация.

Представляемая работа является результатом цикла исследований по направленному синтезу полисилоксанов с высокой селективностью в процессах газоразделения и первапорации, позволяющих эффективно проводить разделение многокомпонентных смесей газов и жидкостей. Несмотря на широкое распространение мембран на основе полидиметилсилоксана, существует проблема их низкой селективности при разделении многокомпонентных смесей газов и жидкостей. Существующие подходы по модификации полисилоксановых мембран сложны и многостадийны. В рамках данного цикла исследований для создания полисилоксановых мембран с высокой селективностью предложен новый метод синтеза материалов с заданной химической структурой из доступных промышленных реагентов (полиметилгидросилоксан,  $\alpha$ -олефины и диолефины). Применение данного метода впервые позволило синтезировать и установить зависимости транспортных свойств ряда из более чем 45 полисилоксанов, как с кремнийорганическими, так и линейными, разветвленными, циклическими и фторорганическими боковыми заместителями от их химической и надмолекулярной структуры. Установлена взаимосвязь длины и типа бокового заместителя, структуры полимера и транспортных свойств мембранного материала. В частности, продемонстрировано, что введение линейных алкильных заместителей  $C_{8+}$  позволяет достигнуть наибольших величин селективности разделения по паре газов н-бутан/метан, что обусловлено способностью данных заместителей к агрегации внутри полимера и образованию областей избирательной диффузии. Также определено влияние типа и длины сшивающего агента на структуру и транспортные свойства полиорганосилоксанов. Показано, что сшивка диеновым углеводородом позволяет получить более селективный полимер, в то время как полисилоксановая сшивка позволяет увеличить его проницаемость. На основе полисилоксанов с наибольшей селективностью сформованы высокопроницаемые композиционные мембраны эффективные в процессах газоразделения и первапорации. Полисилоксановые мембраны перспективны для выделения целевых продуктов ферментации спиртов, разделения продуктов процесса гидроформилирования, сепарации газообразных углеводородов и очистки сточных вод от ЛОС.

УДК 66.081.6-278

**СОЗДАНИЕ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ  
ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ**  
**Раева А.Ю.<sup>1</sup>, Матвеев Д.Н.<sup>1</sup>, Анохина Т.С.<sup>2</sup>, Жанситов А.А.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: raevaau@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** полифениленсульфон, синтез, вязкость, мембрана, ультрафильтрация.

Проблема получения питьевой воды становится все более актуальной в связи с загрязнением источников пресной воды техногенными сбросами и отходами биогенного происхождения. Традиционные методы обеззараживания воды – обработка хлором, пастеризация, УФ-облучение, озонирование и др. – имеют ряд недостатков, среди которых имеют место образование вредных побочных продуктов и высокие энергозатраты. По этой причине мембранная фильтрация, как низкоэнергетическая технология, становится одной из самых востребованных альтернатив для очистки воды. Однако при фильтрации загрязненных микроорганизмами водных сред к мембранам предъявляется ряд требований, в том числе способность к регенерации и стерилизации. Полифениленсульфон (ПФСФ) является перспективным полимером для формирования фильтрационных мембран, поскольку он обладает наилучшей термостабильностью, прочностью и устойчивостью к гидролизу среди мембранных материалов на основе полисульфона. Однако получение мембран фазово-инверсионным методом на его основе затруднено ограниченной растворимостью полимера в апротонных растворителях, его гидрофобностью, а также низкой молекулярной массой (ММ) коммерческих марок (48-65 кг/моль). Поэтому целью данной работы являлся синтез модифицированного ПФСФ с оптимизированной ММ и различной концентрацией фенолфталеиновых (ФФ) кардовых фрагментов, создание на их основе ультрафильтрационных (УФ) мембран и исследование влияния химического строения полимеров и сополимеров на структуру и свойства полученного материала.

В данном исследовании синтезированы две серии образцов: ПФСФ различной ММ = 25–200 кг/моль и сополимеры ПФСФ с различным содержанием кардовых фрагментов от 10 до 90 мол. %. Изучены механические, реологические, поверхностные свойства полимеров и сополимеров, а также получены асимметричные мембраны различной конфигурации на их основе. На основании данных о реологических свойствах растворов ПФСФ и результатах лабораторной практики для формирования полволоконных мембран были выбраны высокомолекулярные ПФСФ с ММ = 60-100 кг/моль. С ростом ММ с 60 до 100 кг/моль полученные полволоконные мембраны демонстрировали резкое снижение проницаемости по воде с 460 до 130 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) при росте коэффициента задерживания модельного красителя Blue Dextran (ММ = 70 кг/моль) с 70 до 99,9 %. Также были получены плоские асимметричные мембраны на основе кардовых сополимеров ПФСФ. Проницаемость таких мембран возрастала по мере увеличения доли ФФ от 17.5 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) (10 % ФФ) до 85.2 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) (90 % ФФ).

Таким образом, в рамках данной работы впервые были синтезированы ПФСФ различной ММ и получены полволоконные ПФСФ мембраны с высокими фильтрационными характеристиками в сравнении с мембранами, полученными на основе коммерческих марок – проницаемость по воде составила 130 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) при коэффициенте задерживания модельного вещества 99,9 %. Также впервые получены плоские УФ мембраны на основе сополимеров ПФСФ с проницаемостью в 1,5–8 раз большей по сравнению с плоскими ПФСФ мембранами, обусловленной введением кардовых фрагментов фенолфталеина, обладающие высоким коэффициентом задерживания модельного вещества Blue Dextran более 99,2 %, а также высокими прочностными характеристиками.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект No 22-19-00711).



УДК 691.175.2

## ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Борисова Ю.Ю.<sup>1</sup>, Гайнуллина А.М.<sup>1</sup>, Галиханов М.Ф.<sup>2</sup>, Якубов М.Р.<sup>1</sup>, Борисов Д.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

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

E-mail: uborisova@gmail.com

**Ключевые слова:** термопласты, нефтяные асфальтены, остаточные продукты нефтепереработки, химическая функционализация, стабилизаторы, поглотители радикалов, электреты.

Нефтяные асфальтены в процессе нефтепереработки концентрируются в остаточных продуктах (гудронах, асфальтах, крекинг-остатках и т.п.), для которых актуален вопрос их рационального использования. Исследования асфальтенов в качестве наполнителей ряда термопластов (полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полистирола (ПС), поликарбоната (ПК), полиметилметакрилата (ПММА), акрилонитрилбутадиенстирола (АБС)) выявили их способность улучшать механические и реологические свойства, защищать композиты от УФ-воздействия, ингибировать термоокислительную деструкцию.

Нефтяные асфальтены представляют собой многокомпонентную смесь полиароматических гетероатомных структур с боковыми алкильными заместителями, состав и свойства которых зависят от источника сырьевой нефти и условий ее переработки. Для решения вопроса совместимости асфальтеновых наполнителей с матрицей полимера прибегают к различным способам. Одним из них является подбор совместимых пар полимер/асфальтены путем определения параметров растворимости Хансена для различных асфальтенов и полимеров. Для более полярных асфальтенов достигается лучшая дисперсия в полимерах с более высоким параметром полярной растворимости, что связано с лучшим сродством матрицы с наполнителем с одинаковой полярностью. Другой способ подразумевает химическую модификацию асфальтенов путем введения функциональных групп, которые будут способствовать хорошему межфазному взаимодействию с матрицей полимера.

Установлено, что для ПЭ композиций лучшая дисперсия наблюдается для промышленного остатка сольвентной деасфальтизации гудрона (асфальта). Наблюдаемый эффект обусловлен наличием в наполнителе, помимо асфальтенов, нефтяных смол, которые имеют меньшую полярность, длинные алкильные заместители и способствуют лучшему распределению асфальтенового компонента в неполярной среде полиэтилена. Нефтяные смолы оказывают также пластифицирующее действие на ПЭ, снижая вязкость расплава композиционного материала. Сравнительное исследование свойств композиций с 2.5; 5; 7.5% масс. асфальта и асфальтенов, показали, что асфальт благодаря лучшей дисперсии в ПЭ, обеспечивает сохранение хороших механических свойств даже после термоокислительного старения образцов. При этом, ключевую роль в стабилизации термоокислительной деструкции играют асфальтены, содержащиеся в своей структуре различные O, S, N-функциональные группы, которые могут ингибировать деструкцию материалов. В тоже время, асфальтены могут выступать в качестве поглотителей радикалов, подобно фуллеренам, за счет фрагментов с неспаренными электронами, сильно делокализованными на  $\pi$ -системах полиароматических молекул, способных к взаимодействиям с радикалами и торможению дальнейшего свободнорадикального разрушения полимера.

Известно, что нефтяные асфальтены являются также поглотителями УФ-излучения и способны подавлять разрушение полимерных композиций. Функционализированные электроноакцепторными группами асфальтены выступают эффективными акцепторами электронов для солнечных элементов. Нами были получены функционализированные асфальтены, содержащие группы COOH, SO<sub>3</sub>H, C-OH, C-OR, S=O, модификацией концентрированной серной кислотой (бензол, 80 °C, 2 часа). Исследования свойств композиций ПЭ, ПП, ПС и АБС с модифицированными асфальтенами (2.5; 5; 7.5% масс) показали, что они отличаются повышенной способностью накапливать и сохранять заряд, после обработки материалов коронным разрядом. При электретировании диэлектриков в коронном разряде происходит инжекция носителей заряда в материал, где они захватываются энергетическими ловушками различных уровней. Добавление модифицированных асфальтенов к полимерам, особенно в случае наполнения 7.5% мас, приводило к значительному возрастанию потенциала поверхности и медленному спаду в течение 70 суток до значений более высоких, чем для чистых полимеров. Предполагается, что такой эффект обусловлен появлением новых структурных элементов в композициях, способных выступать в качестве глубоких ловушек инжектируемых носителей зарядов. Исследования, проведенные с помощью метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП), показали, что электретируемые композиции с модифицированными асфальтенами обладают высокой термостабильностью электретенных характеристик и разряжаются при более высокой температуре, что связано с появлением дополнительных глубоких ловушек заряда в полимере.

УДК 691.175

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНОГО ГИДРОГЕЛЯ С УГЛЕРОДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)

**Бородин А.М., Костромин С.В., Бронников С.В.**

*Институт высокомолекулярных соединений РАН*

*E-mail: anastasi2998@gmail.com*

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, гидрогель, флуоресценция, ионы железа.

Углеродные квантовые точки (УКТ) являются перспективным флуоресцирующим материалом. Они обладают высокой настраиваемой фотолюминесценцией, фото- и хемотростойкостью, нетоксичностью, биосовместимостью и низкой себестоимостью, что делает их подходящим материалом для различных применений. В частности, водорастворимые УКТ могут быть использованы в качестве хемосенсоров для обнаружения ионов тяжелых металлов и органических молекул. К недостаткам УКТ можно отнести их склонность к агрегации в водных средах, что приводит к тушению фотолюминесценции. Решением этой проблемы является введение УКТ в полимерную матрицу и их последующее равномерное диспергирование. Однако подходящая полимерная матрица должна сохранять свойства УКТ и быть проницаемой для обнаруживаемых ионов. В этом аспекте полимерные гидрогели (ГГ) являются подходящими матрицами для введения УКТ.

ГГ — это гидрофильные объемные полимеры с разнообразными свойствами, получаемые путем сшивания мономеров. Они обладают пористой структурой, что позволяет УКТ, которые имеют размер меньше размеров пор в геле, встраиваться внутрь, закрепляться, а ионам металлов проникать путем диффузии внутрь. Это позволяет применять ГГ с УКТ для обнаружения ионов железа(III) в водных растворах.

В данной работе мы использовали УКТ, полученные пиролизом лимонной кислоты. Синтезированные УКТ в количестве 0,1 мас.% использовались в качестве наполнителя в ГГ на основе полиакриламида (сшиватель - N,N'-метиленабисакриламид). Введенные в гидрогель УКТ были равномерно диспергированы в его объеме и сохраняли свои фотолюминесцентные свойства.

Полученный нанокомпозитный гидрогель (ПААГГ/УКТ) был исследован методами УФ-, ФЛ-спектроскопии и использован для обнаружения ионов  $Fe^{3+}$  в водных растворах  $FeCl_3$ . Обнаружено, что увеличение концентрации ионов  $Fe^{3+}$  приводит к ослаблению интенсивности (тушению) флуоресценции (ФЛ) УКТ, диспергированных в гидрогеле. Используя спектры ФЛ и время жизни флуоресценции, было определено, что тушение ФЛ происходит за счет образования комплексов между УКТ в ГГ и  $Fe^{3+}$  в качестве тушителя. Полученные данные говорят о статическом механизме тушения флуоресценции. Был рассчитан предел обнаружения  $Fe^{3+}$  в воде, который составил 0,763 нмоль/л, что значительно меньше предельно допустимой концентрации в воде (5,3571 мкмоль/л).

Исследованные флуоресцентные гидрогели могут быть интересны в качестве хемосенсоров для мониторинга токсичных ионов железа в водных средах.

УДК 621

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ОТ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ

**Бородулин А.С., Терешков А.Г.**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

*E-mail: atereshkov@emtc.ru*

**Ключевые слова:** остаточные напряжения, базальтопластики, стеклопластики, углепластики, режим отверждения.

Полимерным композиционным материалам (ПКМ) посвящено достаточное большое количество публикаций. Авторы многочисленных работ приводят результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния на их физико-механические свойства масштабного фактора, геометрических особенностей композитной конструкции, состава, технологии формования и др. факторов. Известно, что на долговечность конструкций из ПКМ существенное влияние оказывают остаточные напряжения. Причиной возникновения остаточных напряжений являются существенные различия в термоупругих свойствах матрицы и армирующего наполнителя, усадка полимерной матрицы, которая происходит в процессе отверждения связующего и термические напряжения. Все эти факторы приводят к возникновению в ПКМ необратимых деформаций, которые вызывают появление дополнительных остаточных напряжений.

Традиционно, при определении остаточных напряжений, в качестве упругой подложки использовали металлические пластины, что не позволяло учесть влияние типа армирующего материала. В настоящей работе, в качестве таких упругих подложек использовали пластины из угле-, стекло- и базальтопластиков. Все пластины были изготовлены по технологии вакуумной инфузии. Целью настоящей работы является экспериментальная оценка величины остаточных напряжений в зависимости от теплофизических характеристик армирующих материалов.

Для определения остаточных напряжений в работе использован консольный метод, основанный на измерении отклонения свободного конца консольно закрепленной упругой подложки в результате отверждения нанесенного на нее эпоксидного связующего.

В работе последовательно определялись значения остаточных напряжений в зависимости от режима отверждения для всех исследованных материалов. В результате проведенных исследований установлено, что при температурах отверждения 150 и 200 °С максимальные значения остаточных напряжений, возникают в том случае, если в качестве упругой подложки использованы пластины из углепластика, а наименьшие, для базальтопластика. Однако, по мере снижения температуры отверждения с 200 до 100 °С, значения остаточных напряжений в углепластике и стеклопластике снижаются на 52% и 43% соответственно, тогда как в базальтопластике изменения в величинах остаточных напряжений не превысили 10,4%. Из полученных результатов следует, что образцы из базальтопластика в наименьшей степени чувствительны к температурно-временным режимам отверждения и их величина во многом определяется химической природой армирующего материала.

Была проведена оценка влияния временного фактора, для чего ежедневно (в одно и то же время) проводились замеры отклонения свободного конца упругой подложки. Из полученных результатов следует, что с течением времени значения остаточных напряжений снижаются. В наибольшей степени это снижение характерно для стеклопластиков, в наименьшей – для базальтопластиков.

Также была проведена экспериментальная оценка остаточных напряжений в зависимости от толщины слоя связующего (эти испытания проведены на образцы, отверждение которых проводили при 200 °С). Для всех исследованных типов упругих подложек она снижается, но для базальтопластиков величина этого снижения наименьшая и составляет всего 10,4%, тогда как у углепластиков и стеклопластиков, эти величины соответственно равны 12,5% и 33,3%.

УДК 574.553

## АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНОТРИАРИЛМЕТАНА И ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

**Борукоев Т.А.<sup>1</sup>, Саламов А.Х.<sup>2</sup>, Маламатов А.Х.<sup>1</sup>, Молова З.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Ингушский государственный университет

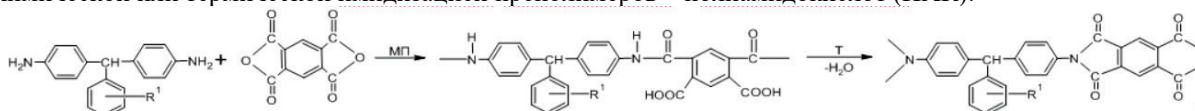
E-mail: boruk-chemical@mail.ru

**Ключевые слова:** ароматические полиимиды, 4,4'-диаминотриарилметан, синтез, свойства.

Ароматические полиимиды находят широкое применение в технике благодаря своим превосходным свойствам. Однако многие из этих полимеров являются трудными объектами для переработки из-за их неплавкости и нерастворимости в органических растворителях. В этой связи вызывает интерес к полностью ароматическим структурам, которые обладали бы высокими физико-механическими свойствами, и в то же время были плавкими и легко растворимыми в органических растворителях. Решить данную проблему можно попытаться использованием карбовых мономеров, одними из которых являются 4,4'-диаминотриарилметаны, синтез которого является достаточно несложным.

Настоящее исследование посвящено синтезу ароматических полиимидов на основе 4,4'-диаминотриарилметана и изучению их основных свойств как растворимость и механические характеристики.

Диамины - 4,4'-диаминотриарилметаны синтезировали реакцией анилина и замещенных бензальдегидов при 140 °С в атмосфере азота. Полученные диамины очищали перекристаллизацией из бензола. Затем на его основе и пирромеллитового диангидрида синтезировали полиимиды (ПИ) в две стадии путем химической или термической имидизации преполимеров – полиамидокислот (ПАК):



Строение ПИ и степень имидизации оценивали с помощью ИК – спектроскопии (спектрометр NICOLET 510 FT – IR). Выход ПИ количественный. Приведенная вязкость ( $\eta_{\text{дп}}$ , дл/г) ПИ, определенная в растворе диметилформаида (0,5 г на 100 мл диметилформаида) при 25 °С составляла 1,0-1,2.

Синтезированные ПИ обладали хорошей растворимостью в амидных растворителях (диметилформамид, диметилацетамид, N – метил-пирролидон. Растворимость полученных ПИ, очевидно, связано с свободным внутренним вращением триарилметановой мостиковой группы и с эффектом объемного заместителя в этом мономере. При этом важно отметить, что растворимость полученных ПИ, резко уменьшается после термообработки при температуре 270 °С и выше (или образцов, приготовленных путем термической имидизации), что может быть объяснено протеканием процесса сшивки полимеров.

Термические исследования полученных ПИ показали, что температура стеклования синтезированных ПИ очень близки к значениям температуры стеклования ПИ, полученных на основе известных диаминов - 4,4'-диаминодифенилметана.

По данным ДТА и ТГА термическая деструкция синтезированных ПИ в атмосфере азота начинается при температуре выше 400 °С. Наибольшая термостойкость из всех изученных полимеров, наблюдается для ПИ на основе пирромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминотрифенилметана. При этом значения температур, при которых наблюдается 5 и 10 % потери веса полимеров в инертной атмосфере, только незначительно ниже по сравнению с промышленной ПИ пленкой КАРТОН НН (для КАРТОН эти значения составляет 545 °С и 573 °С, соответственно).

Механические испытания ПИ пленок толщиной 25 мкм показали, что полученные полимеры обладают достаточно высокими значениями модуля упругости и разрушающего напряжения. Это обусловлено жесткостью цепей макромолекул, которыми обладают, синтезированные ПИ. В свою очередь, такое увеличение жесткости структур цепей макромолекул приводит к снижению их возможности к высоким значениям деформации, что мы и наблюдали.

Таким образом, синтезированы ароматические ПИ на основе 4,4'- диаминотриарилметанов, которые обладают хорошей растворимостью в органических растворителях благодаря строению исходных диаминов. Причем растворимость ПИ резко уменьшается после термообработки при температуре 270 °С и выше (или образцов, приготовленных путем термической имидизации), что может быть объяснено протеканием процесса сшивки полимеров. Обнаружено, что по термическим и механическим свойствам, полученные и исследованные ПИ близки с полимерами на основе других мономеров, обладающих мостиковой группой.

УДК 541.6

## ОГНЕСТОЙКОСТЬ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЭВП, СОДЕРЖАЩИЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА И ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

**Борукаев Т.А.<sup>1</sup>, Саламов А.Х.<sup>2</sup>, Шаов А.Х.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Ингушский государственный университет

E-mail: boruk-chemical@mail.ru

**Ключевые слова:** меламина, циануровая кислота, комплекс, полиэтилен, композиты, свойства.

Проблему снижения пожароопасности полимерных материалов стараются решать введением в них различных добавок - антипиренов. В качестве экологичных антипиренов, достаточно перспективными добавками являются минеральные кислоты и органические соли на их основе. При этом механизм антипирюющего действия кислот и их солей заключается в образовании целого набора негорючих веществ при их разложении.

Настоящая работа посвящена получению комплекса на основе меламина и циануровой кислоты и использованию его в качестве антипирена для полиэтилена высокой плотности.

Комплекс на основе меламина и циануровой кислоты (МЦК), получали в водной среде при температуре 90-100 °С в течение 5 ч. Соотношение исходных веществ составляла 1:1. По завершении процесса, МЦК выпадает из раствора, которая после сушки представлял собой порошок серовато-белого цвета.

Для определения антипирюющих свойств полученного комплекса в качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки ПЭ2НТ22-12. Композиты на основе ПЭВП и МЦК получали введением комплекса в расплав полимера диспергированием его на стадии компаундирования с использованием двухшнекового экструдера. Диаметр шнека 20 мм,  $L/D=20$ , температура компаундирования 190-210 °С. При этом содержание МЦК в ПЭВП варьировали от 2 до 20% масс. Полученные экструдаты гранулировали и использовали для изготовления соответствующих образцов для испытаний на огнестойкость и определений физико-механических свойств.

Для оценки огнестойкости композитов ПЭВП+МЦК использовали такие показатели как, продолжительность горения, кислородный индекс и коксовый остаток. Как показали исследования огнестойкости композитов ПЭВП+МЦК, продолжительность горения, кислородный индекс и коксовый остаток исходного полимера заметно увеличивается при введении добавки - МЦК. Причем, с увеличением содержания МЦК в композитах происходит рост значения продолжительности горения, кислородного индекса и коксового остатка. Очевидно, такое поведение композитов ПЭВП+МЦК обусловлено тем, что в процессе их горения, под действием высокой температуры, происходит разложение добавки - МЦК, которая сопровождается образованием негорючих веществ (сажа, азот, СО, вода), которые способствуют уменьшению линейной скорости выгорания полимера. Именно за счет выделения азота и воды в процессе разрушения МЦК, поступления их в предпламенную зону приводит к изменению процесса горения материала, а, следовательно, и его горючести. Кроме того, коксовая корка, образующаяся при разложении меламина, будет препятствовать переходу различных активных частиц из образца в пламенную зону, тем самым снижая горючесть материала. В результате композиты остывают раньше, чем превращаются в газообразные продукты горения.

Следует отметить, что направленное изменение одних свойств полимерных материалов посредством введения различных добавок может сопровождаться изменением других характеристик. В частности, при введении добавок – антипиренов в полимеры может произойти заметное ухудшение исходных физико-механических свойств полимерной матрицы. В связи с этим, было интересно определить влияние добавки - МЦК на основные механические свойства полимерной матрицы с целью сохранения их на уровне исходного. Как показали исследования деформационно-прочностных свойств композитов, механические свойства исходного полимера на всем интервале содержания добавки, практически не ухудшаются. Хотя наблюдали незначительное снижение деформации полимера. В частности, введение МЦК в ПЭВП в количестве от 2 до 15 масс. %, приводило к незначительному увеличению твердости и жесткости материала, которая и снижает деформационные возможности. Однако дальнейшее увеличение количества МЦК в полимере, материал начинает обратно терять эту жесткость. Все эти изменения жесткости композитов не оказывают заметного влияния на прочность и модуль упругости композитов.

Таким образом, результаты исследования огнестойкости и деформационно-прочностных свойств композитов ПЭВП+МЦК показывают, что введение добавки приводит к улучшению огнестойкости исходного полимера, сохраняя основные механические характеристики исходного полимера.



УДК 547.511.1

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *О*-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛИДЕН-*М*-ФЕНИЛЕНДИ- АМИНА И *О*-ТОЛУИДИНА

**Боруксаев Т.А.<sup>1</sup>, Архагова З.З.<sup>1</sup>, Кодзова А.М.<sup>1</sup>, Саламов А.Х.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Ингушский государственный университет

E-mail: boruk-chemical@mail.ru

**Ключевые слова:** сополимеры, *о*-гидрокси-бензилиден-*м*-фенилендиамин, *о*-толуидин, синтез, свойства.

В настоящее время одним из перспективных направлений развития полимерной химии является создание полимеров с системой сопряженных связей. Интерес к ним обусловлен присущими таким полимерам технически важными характеристиками, такими как значительная термостойкость, полупроводниковые свойства и, кроме того, они могут служить эффективными модифицирующими добавками для ряда полимерных материалов. Полимеры с указанными свойствами необходимы для дальнейшего развития техники. К этой группе полимеров относятся и полимеры, полученные на основе ароматических аминов и производные на их основе. При этом, полученные полимеры на основе ароматических аминов зачастую малорастворимые и неплавкие материалы, что затрудняет их практическое использование. Решением данной проблемы может быть, поиск новых структур мономеров, способных к полимеризации, продукты которых могут быть технологичными, например, введение боковых объемных заместителей.

Настоящая работа посвящена синтезу сополимеров на основе *о*-гидрокси-бензилиден-*м*-фенилендиамин и *о*-толуидина и исследованию свойств полученных полисопряженных сополимеров.

Исходный *о*-гидрокси-бензилиден-*м*-фенилендиамин получали конденсацией *м*-фенилендиамин и *о*-гидрокси-бензальдегида в растворе этилового спирта. Затем окислительной сополимеризацией *о*-гидрокси-бензилиден-*м*-фенилендиамин и *о*-толуидина получали сополимеры различного состава. Сополимеризацию проводили в 5М растворе серной кислоты при температуре  $-2-0^{\circ}\text{C}$ . В качестве инициатора использовали персульфат аммония. Соотношение мономеров (суммарное) и инициатора составляло 1:1,25. Суммарная концентрация исходных мономеров составляла 0,2 моль/л. Время реакции 4-6 ч. Продукты сополимеризации представляли собой порошки черного цвета, которые затем подвергали дедопированию 3%-ным раствором аммиака.

Строение полученных сополимеров подтверждали с помощью ИК спектроскопии, который снимали на приборе «SHIMADZU» в диапазоне  $400 - 4000\text{ см}^{-1}$ . А термические исследования сополимеров проводили на дериватографе Perkin Elmer TGA 4000.

В процессе окислительной сополимеризации определены оптимальные условия синтеза сополимеров: суммарная концентрация исходных сомономеров 0,2 моль/л; соотношение мономер/окислитель - 1:1,25; время сополимеризации - 4-6 ч.

Полученные сополимеры (выход 50-60%) представляли собой порошки черного цвета, растворимые в органических растворителях и не плавкие, вплоть до  $350^{\circ}\text{C}$ , приведенная вязкость которых составляла 0,40-0,55дл/г.

Термические исследования показали, что сополимеры в процессе анализа претерпевают значительные изменения. В частности, температура начала разложения  $T_{\text{н}}$  сополимера состава 0,1:0,1 составляет  $190^{\circ}\text{C}$ , а у остальных сополимеров выше  $200^{\circ}\text{C}$ , т.е. данные полимеры обладают невысокой термической устойчивостью, что характерно для таких материалов. На термограммах полученных сополимеров обнаружены две стадии разложения полимеров, характеризующие начало изменения (снижения) массы образца сополимеров. Причем, двухстадийность разложения сополимеров наиболее характерно для сополимеров, содержащих 0,14 и 0,16 *о*-толуидина. Также обнаружено, что разложение сополимеров наиболее интенсивно происходит в области температур от  $400^{\circ}\text{C}$  и выше. При повышении температуры до  $600^{\circ}\text{C}$  происходило полное разложение сополимеров. Очевидно, невысокие значения термостойкости данных сополимеров обусловлены наличием гидроксильных и метильных групп в макромолекулах сополимеров, которые имеют низкую устойчивость к действию высоких температур. Кроме того, сравнение термостойкости сополимеров показало, что увеличение фрагментов - *о*-гидрокси-бензилиден-*м*-фенилендиамин, приводит к снижению термических характеристик. Это обусловлено увеличением доли гидроксильных групп в макромолекуле, которые способствуют снижению термостойкости сополимеров.

Таким образом, окислительной сополимеризацией *о*-гидрокси-бензилиден-*м*-фенилендиамин и *о*-толуидина получены новые сополимеры с сопряженными системами различного состава, которые плавятся и растворяются в апротонных растворителях и минеральных кислотах. При этом термостойкость и процесс деструкции сополимеров зависит от их состава.

УДК 541.64

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ СОПОЛИМЕРНОГО СТРОЕНИЯ

Булкатов Д.П.<sup>1,2</sup>, Сторожук И.П.<sup>1,2</sup>, Хина А.Г.<sup>1</sup>, Проколова Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана.

<sup>2</sup> Кафедра «Ракетно-космические композитные конструкции» МГТУ им. Н.Э. Баумана

E-mail: harrhus@bk.ru

**Ключевые слова:** термопласты, полиэфиримиды, термические свойства, дифференциально сканирующая калориметрия, термогравиметрия.

Среди суперконструкционных термопластов видное место занимают полиимиды (ПИ), которые нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и для 3D печати. Однако, модификация химической структуры полиимидов, обеспечивающая возможность их переработки традиционными методами, такими как литье под давлением из расплава или полив растворов полимера, при сохранении термоокислительной стабильности материала, является по-прежнему актуальной задачей.

Это достигается путем включения гибких мостиковых групп, несимметричных связей или крупных полярных или неполярных боковых заместителей в основную цепь макромолекул, а также нарушением симметрии и регулярности макроцепей путём синтеза сополимеров. Например, включение в основную цепь гибких связей, таких как эфирных, метиленовых и изопропилиденовых групп, приводит к появлению гибкости и асимметрии в основной цепи, которая уменьшает жесткость макромолекул полимера и препятствует смыканию и упаковке полиимидных звеньев, что уменьшает межмолекулярное взаимодействие и приводит к повышению растворимости и текучести расплава ПИ.

В настоящей работе были получены сополиэфиримиды на основе диангирида бисфенола-А (БФАДА), который имеет в своей структуре "шарнирные" группы в виде эфирных связей и изопропилиденовых групп, что позволяет получать перерабатываемые из расплава, а также растворимые в органических растворителях, полиэфиримиды (ПЭИ). Для синтеза полиэфиримидов на основе БФАДА, как образца сравнения, использовали 4,4'-метилендианилин (МДА), который содержит в своей структуре метиленовый мостик между бензольными кольцами, что также способствует получению полимера с хорошими литьевыми характеристиками. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было установлено, что синтезированный полиэфиримид на основе БФАДА и МДА имеет сравнительно невысокую температуру стеклования равную 195 °С.

С целью повышения теплостойкости этого полимера проводили модификацию его структуры путем введения в макромолекулы ПЭИ звеньев пиромеллитового диангирида (ПМДА) и бензофенового диангирида (БФДА). Установлено, что введение в структуру ПЭИ до 30 мольных процентов звеньев ПМДА позволяет увеличить температуру стеклования полимера до 249°С. Однако, дальнейшее увеличение содержания звеньев ПМДА приводит к ухудшению растворимости и сильному падению показателя текучести расплава. Введение до 30% моль. звеньев на основе БФДА, позволяет увеличить температуру стеклования до 225°С. Дальнейшее увеличение содержания звеньев БФДА в сополимере приводило к ухудшению растворимости и отсутствию текучести расплава. В образцах с содержанием звеньев БФДА больше 50 мольных процентов с помощью ДСК была обнаружена кристаллическая фаза с температурами плавления от 379 до 402 °С. Строение полученных ПЭИ сополимерного строения было подтверждено методами инфракрасной спектроскопией и гель-проникающей хроматографии.

Методом термогравиметрического анализа была изучена термоокислительная стойкость сополимеров в атмосфере воздуха. Найдено, что добавление 30% моль. жестких структур на основе диангиридов ПМДА и БФДА позволяет существенно повысить стойкость расплавов полимеров к высоким температурам во время переработки методами экструзии или горячим прессованием. В частности, введение 30% моль. жестких звеньев, указанных выше диангиридов, приводит к увеличению температур 5% потерь массы образцов с 470 до 495 °С. Текучесть расплавов синтезированных сополиэфиримидов была оценена путём определения показателя текучести расплавов при 350 и 370°С и нагрузке 5кг.

### Благодарность

Данная работа выполнена в МГТУ им. Н.Э. Баумана за счёт средств федерального гранта Фонда поддержки проектов национальной технологической инициативы (Фонд НТИ) №70-2021-00307 от 17.12.2021г.

УДК 533.924:544.2

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

**Бульчев Н.А.**

*Московский авиационный институт*

*E-mail: nbulychev@mail.ru*

**Ключевые слова:** наночастицы, оксиды металлов, полимеры, плазма, ультразвук.

В данной работе исследованы физико-химические и физико-механические свойства пленок из наполненного сополимера этилена и винилацетата и специально синтезированных наночастиц оксидов металлов (цинка, олова, меди, алюминия). Наночастицы оксидов металлов синтезированы в плазменном разряде в жидкости под действием ультразвуковой кавитации и имеют размер 30-60 нм, а при ультразвуковом воздействии размер частиц составляет 20-40 нм. Измерение значений электрокинетического потенциала поверхности исходных наночастиц в водной дисперсионной среде позволило установить, что под воздействием ультразвука частицы оксидов металлов приобретают дополнительные активные центры адсорбции, способные к взаимодействию с функциональными группами полимерной матрицы. С использованием данных двух видов наночастиц (до и после ультразвукового воздействия) получены и исследованы образцы пленок из композиционных материалов. На изображениях пленок композиционного материала, полученных на сканирующем электронном микроскопе видны наночастицы и агломераты наночастиц оксидов металлов. По данным рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа оказалось возможно качественно подтвердить наличие наночастиц внутри полимерной пленки: на спектрах видны пики, относящиеся к металлам. Результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии изломов пленок, полученных при температуре жидкого азота показали, что структура материала является достаточно целостной, видимые крупные дефекты и полости не наблюдаются. Это подтверждает вывод о том, что технология компаундирования в расплаве с последующим горячим формованием пленок с помощью валцов позволяет получать образцы с бездефектной структурой композиционного материала. Кроме того, полученные данные сканирующей электронной микроскопии позволяют сделать существенный вывод о том, что такие материалы могут рассматриваться как изотропные для последующих физико-механических исследований.

Проведены физико-механические испытания пленок из композиционного материала с различным содержанием наночастиц оксидов металлов: 1 и 3% масс. Получены данные о значениях модуля упругости, коэффициента Пуассона, предела пропорциональности, модуля сдвига, предела текучести, предела прочности и предельной деформации. Результаты механических испытаний показывают, что ультразвуковая обработка наночастиц оксидов металлов перед их импрегнированием в полимерную матрицу положительно влияет на физико-механические свойства пленок из исследованного композиционного материала.

Из данных испытаний можно видеть, что образцы, полученные на основе наночастиц после предварительной обработки ультразвуком демонстрируют повышенные значения приложенной нагрузки при одинаковом значении растяжения по сравнению с образцами с наночастицами без ультразвукового воздействия. При этом интересно отметить, что концентрация наночастиц оказывает заметное влияние на значения модуля упругости образцов, полученных с наночастицами, обработанными в поле ультразвука, тогда как для образцов, полученных с наночастицами, не обработанными в поле ультразвука разница в значениях модуля упругости практически отсутствует.

Из результатов механических испытаний были получены значения предела прочности и предельной деформации для образцов пленок композиционного материала и установлено, что для образцов с наночастицами, предварительно обработанными ультразвуком разрушение материала происходит при значениях механического напряжения и относительного удлинения выше на 15-20% по сравнению с необработанными наночастицами.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00540.

УДК 547.914

**СОЗДАНИЕ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИВИНИЛЕДЕНФТОРИДА С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧЕШУЕК  
ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА**

**Бурьянская Е.Л.<sup>1,2</sup>, Кочервинский В.В.<sup>1</sup>, Осипков А.С.<sup>1</sup>, Киселев Д.А.<sup>2</sup>, Нечаев А.Н.<sup>3,4</sup>,  
Пономарева О.Ю.<sup>3,4</sup>, Набиев А.А.<sup>3,5</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

<sup>2</sup> *Университет науки и технологий МИСИС*

<sup>3</sup> *Объединённый институт ядерных исследований*

<sup>4</sup> *Государственный университет "Дубна"*

<sup>5</sup> *МНОАР Институт радиационных проблем, Баку*

*E-mail: m1707925@edu.misis.ru*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, композитные материалы, пьезоэлектричество, гибкая электроника, smart materials.

Сегнетоэлектрические полимеры на основе винилденфторида отличаются химической и термической стойкостью, высокими пиро- и пьезоэлектрическими свойствами и доказанной биосовместимостью. Всё это обеспечивает широкий ряд применений таких материалов в различных областях техники.

В последнее время в ряде работ сообщается о существенном увеличении сегнетоактивной фазы и, как следствие, величины пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}$  поливинилдефторида (ПВДФ) при введении в полимерную матрицу дисульфида молибдена в виде двумерных структур (наночешуек) с высокой поверхностной активностью. Такая структура обуславливает уникальные структурные и электрофизические свойства материала и делает его перспективной добавкой для создания композитов. Вместе с тем опубликованные данные носят несколько разрозненный характер и не позволяют однозначно оценить влияние  $\text{MoS}_2$  на свойства композита. Данная работа направлена на устранения указанного пробела. В работе проведено исследование изменения структуры и электрофизических свойств ПВДФ при введении в него различных концентраций  $\text{MoS}_2$ . Пленки получались методом полива из растворителя *n*-метилпирролидона. Коммерческий дисульфид молибдена добавлялся в раствор полимера и размешивался с помощью воздушных мешалок.

Морфология поверхности получившихся материалов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Из данных СЭМ, в последующем подтвержденных результатами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) видно, что сторона образца, находившаяся при кристаллизации на воздухе, имеет значительно большую среднеквадратичную шероховатость порядка 250 нм, на этой стороне наблюдаются сферические частицы. Выявлено, что радиус таких частиц уменьшается с увеличением доли дисульфида молибдена. Так в чистой пленке он составил 12 мкм, а в пленке с 10%  $\text{MoS}_2$  – 3 мкм. Из этого сделан вывод о влиянии дисульфида молибдена на процесс кристаллизации полимера.

Структура полученного композита изучалась методами рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Для сополимеров ВДФ характерно наличие четырех полиморфных модификаций, из которых наиболее интересна сегнетоактивная  $\beta$ -фаза. При добавлении дисульфида молибдена в количестве 1% наблюдается аномальное увеличение доли сегнетоактивной  $\beta$ -фазы и снижение несегнетоактивной  $\alpha$ -фазы. Для концентраций, превышающих 1%, подобный эффект не наблюдается, это может быть связано с выпадением  $\text{MoS}_2$  в отдельную фазу. Также из данных ИК-спектров, полученных в режиме спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) видно, что структура пленок заметно различается для двух сторон образца.

Электрофизические свойства таких композитов были изучены методами СЗМ и широкополосной импедансной спектроскопии. В режиме микроскопии зонда Кельвина получено распределение сигнала поверхностного потенциала для двух сторон образца. Выявлено, что сигналы поверхностного потенциала заметно отличаются для разных сторон пленки, что согласуется с данными, полученными в режиме НПВО. Это говорит о влиянии условий кристаллизации на свойства материала. Также замечено, что значения поверхностного потенциала максимальны для ранее отмеченного образца, содержащего 1%  $\text{MoS}_2$ . В режиме широкополосной импедансной спектроскопии изучена диэлектрическая релаксация материала в диапазоне частот от  $10^{-2}$  Гц до  $10^7$  Гц. Значения диэлектрических характеристик существенно меняются при добавлении 1%  $\text{MoS}_2$ . Так для чистого ПВДФ значение действительной диэлектрической проницаемости составило  $\epsilon' = 24$ , а для образца, содержащего наименьший процент дисульфида молибдена  $\epsilon' = 350$ . Для образцов с большим процентом  $\text{MoS}_2$  подобного не наблюдается.

Сделан вывод о влиянии дисульфида молибдена на структурные, морфологические и электрофизические свойства ПВДФ. Добавление  $\text{MoS}_2$  существенно меняет свойства полимера, позволяя создавать материалы с улучшенными диэлектрическими характеристиками.

УДК 621.793.79:621.794.61

## АНТИФРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИКО-ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

**Быкова А.Д., Марков М.А.**

НИИ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»

E-mail: bykova.ad@gmail.com

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование (МДО), керамические покрытия, композиционные покрытия, фторопласт, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМП).

Развитие современной науки и промышленного производства требует создания новых материалов, способных работать в сложных условиях внешнего воздействия, в том числе при высоких градиентах температур, в агрессивных средах, при интенсивных ударных нагрузках, в тяжелых режимах трения и изнашивания. Изнашивание рабочих поверхностей пар трения приводит к нарушению эксплуатационных свойств машин и механизмов, а также является одной из главных причин наступления критического состояния узлов трения. Эффективное решение этой задачи реализуется посредством разработки технологий упрочнения поверхности или нанесения специальных защитных покрытий. Одной из наиболее перспективных технологий упрочняющей модификации поверхностей для металлов вентильной группы является процесс микродугового оксидирования (МДО), который позволяет формировать покрытия с очень высокой твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью. Сформированные этим методом покрытия за счет сочетания превосходных свойств используются для защиты узлов и деталей для самых разных областей промышленности. Однако, в связи с постоянным увеличением требований к износостойкости деталей машин, вызванным все более агрессивными условиями эксплуатации, возникает необходимость разработки новых методов повышения триботехнических характеристик МДО-покрытий. Одной из сложностей применения покрытий МДО в качестве триботехнического материала являются пористость и шероховатость верхнего технологического слоя покрытия, поэтому для расширения диапазона триботехнических применений МДО-покрытий актуальной становится задача достижения минимальной пористости поверхностного слоя. Исходя из этого, целью работы является повышение износостойкости трибосопряжений формированием на поверхностях трения деталей машин композиционных керамико-полимерных антифрикционных самосмазывающихся МДО-покрытий путем введения в их поровое пространство полимерных компонентов.

В работе разработана технология создания антифрикционных композиционных покрытий, позволяющая использовать пористую структуру поверхностного слоя МДО-покрытия как матрицу для формирования композиционных покрытий с улучшенными триботехническими характеристиками, за счет заполнения пористости поверхности МДО-покрытия полимерными материалами (на примере фторопласта и сверхвысокомолекулярного полиэтилена), которые работают как твердосмазочный материал в процессе трения. Микродуговое оксидирование алюминиевого сплава АК7ч проводили в катодно-анодном режиме ( $T = 90$  мин,  $D_T = 15$  А/дм<sup>2</sup>,  $C_{\text{КОН}} = 2$  г/л,  $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 15$  г/л), что приводит к формированию повышенной открытой пористости керамических покрытий порядка 15-20 %. Нанесение фторопластовой и СВМП пленки производилось методом магнетронного напыления. Предложенная технология позволяет исключить присутствие сквозных пор в покрытии до металла основы, вследствие заполнения пор полимерным материалом верхнего МДО-слоя, что приводит к понижению скорости коррозии до 0,005 мм/год. Исследованы триботехнические свойства композиционных антифрикционных МДО-покрытий. Экспериментально установлено, что заполнение открытой пористости МДО-покрытий полимерным материалом снижает коэффициент трения, что обусловлено разогревом полимера, переходом его в высокоэластичное состояние и работой в зоне трения в роли антифрикционного смазочного материала. Определено снижение коэффициента трения пары «алюминиевый сплав АК7ч (с покрытием) — сталь 18ХГТ» в 2,1 и 2,7 раза при заполнении открытой пористости фторопластом и сверхвысокомолекулярным полиэтиленом соответственно, что обеспечивает повышение износостойкости поверхностей трения по сравнению с традиционными МДО-покрытиями. Устранение пористости поверхностного слоя покрытия, сформированного методом МДО внедрением в поры антифрикционного полимерного материала, способно расширить сферу применения МДО-покрытий в узлах трения.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Новые физические и химические принципы технологии металлических, металлокерамических и керамических материалов с управляемой макро-, микро- и наноструктурой и уникальными служебными характеристиками» (Соглашение № 21-73-30019).



УДК 541.64

## ОСОБЕННОСТИ ПРОТОНИРОВАНИЯ АЦЕТАТА ХИТОЗАНА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

**Вакулин И.В., Кулиш Е.И., Мухамедьяров Т.Н.**

*Уфимский университет науки и технологий*

*E-mail: vakuliniv@mail.ru*

**Ключевые слова:** хитозан, фосфорная кислота, полуэмпирическое приближение RM1, конформация цепи, термодинамические параметры протонирования.

Применение хитозана в медицине не ограничивается использованием в качестве антислеживающего агента в нозальных спреях. Сочетание уникальных свойств делает хитозан перспективным полимером для создания различных лекарственных форм с пролонгированным действием. Установлено, скорость деградации хитозановой пленки, а также высвобождение лекарственного вещества во многом зависит от растворимости получаемой хитозановой матрицы, которая в том числе определяется структурой анионов присутствующих в исходном растворе хитозана. Методами квантовой химии в приближении RM1 на примере пентамера хитозана (XTZ<sub>5</sub>, рис.1) нами рассмотрены особенности его протонирования фосфорной кислотой по различным звеньям (рис. 1).

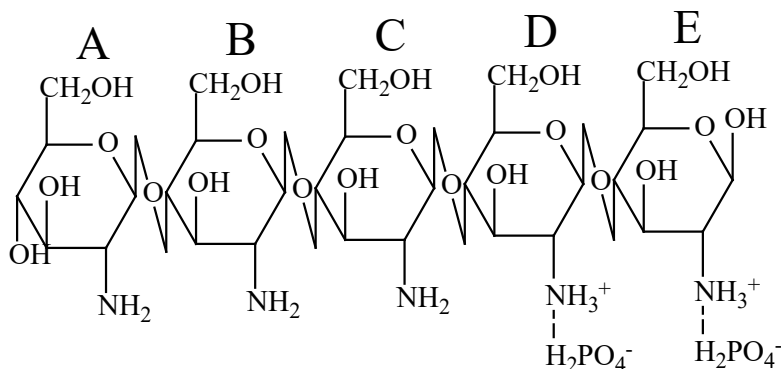
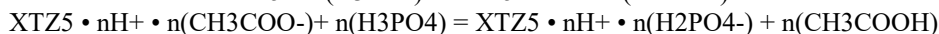
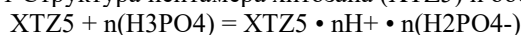


Рисунок.1 Структура пентамера хитозана (XTZ<sub>5</sub>) и обозначение звеньев



Показано, что в результате протонирования хитозана фосфорной кислотой, возможно образование как линейных протонированных форм, так и деформированных, в которых дигидрофосфат анионы стабилизирует петлеобразную структуру. При этом именно последние формы являются наиболее термодинамически выгодными. Установлено, что в линейных формах длина цепи XTZ<sub>5</sub>, определяемая как расстояние между атомами C<sub>4</sub> в звене А и C<sub>1</sub> в звене Е, практически не отличается от исходной длины и сопоставима с длиной цепи в ацетате хитозана. Максимальное сжатие цепи в таких формах составляет не более 0.8%. В тоже время для петлеобразных структур сжатие хитозановой цепи составляет до 62.0%. Таким образом в присутствии фосфорной кислоты хитозановые цепи способны формировать устойчивые петлеобразные участки, что должно приводить к уменьшению размеров полимерного клубка и снижению растворимости.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант 23-73-00119.

УДК 541.64.+546.21. 547. 421

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ГОРЧИЧНОГО МАСЛА ГИПОХЛОРИДОМ НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ N,N'-БИС(-САЛИЦИЛИДЕН)- 1,2-ФЕНИЛЕНДИАМИНО-(2-) ХЛОРИДА МАРГАНЦА (III)

**Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Кольцов Н.И.**

*Чуваши́ский госуда́рственный универси́тет им. И.Н. Улья́нова*

*E-mail: vasiljeva75@yandex.ru*

**Ключевые слова:** эпокси́дирование расте́льных масел, горчи́чное мас́ло, металло́рганиче́ский ката́лизатор.

В настоящее время сокращается запас ископаемых ресурсов и растущие экологические проблемы спровоцировали поиск альтернативного сырья для химических производств. Возобновляемое сырье – биомасса признана заменой ископаемых ресурсов в качестве сырья для химической промышленности. Среди различных ресурсов биомассы – растительные масла представляют собой один из наиболее перспективных кандидатов благодаря их широкой доступности, биоразлагаемым свойствам и низкой стоимости. Обычно растительные масла представляют собой смеси триглицеридов, которые состоят из трех фрагментов жирных кислот, соединенных глицериновым остовом. Функционализация двойных связей посредством эпокси́дирования является одним из наиболее распространенных подходов к производству эпокси́дированных расте́льных масел, которые являются универсальным материалом для создания смазочных материалов, пластификаторов, полимеров. Традиционно эпокси́ды синтезируют реакцией олефинов с перекисью водорода в присутствии уксусной или муравьиной кислоты. Метод включает образование надкислоты, которая легко вступает в реакцию эпокси́дирования. Недостатком этого метода являются возможные побочные реакции кислоты, в том числе и раскрытие эпокси́дного цикла и образование гидроксисоединений. Альтернативным дешевым и практичным окислителем является гипохлорит натрия. В связи с этим, представляло интерес провести эпокси́дирование расте́льных масел в присутствии металло́рганиче́ских ката́лизаторов в среде гипохлори́да натрия.

Синтез ката́лизатора проводили в две стадии. На первой стадии получали N,N'-бис(-салицилиден)-1,2-фенилендиамин взаимодействием фенилендиамина с салициловым альдегидом. Реакцию проводили в растворе этанола при температуре 50 °С в течение 2 ч. Из раствора в результате реакции при охлаждении выпал осадок желтого цвета с температурой плавления составляет 164 °С. Выход продукта составил 74%. На второй стадии проводили реакцию взаимодействия хлори́да марганца (III) с N,N'-бис(-салицилиден)-1,2-фенилендиамином в растворе этилового спирта. В ходе реакции образуется комплекс, строение которого приведено на рисунке 1.

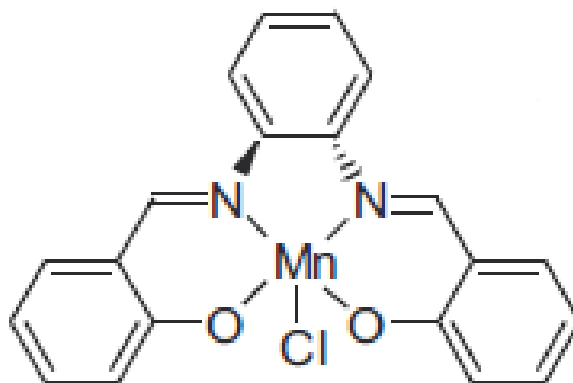


Рисунок 1 . Строение N,N'-бис(-салицилиден)- 1,2-фенилендиамино-(2-) хлорид марганца (III).

Эпокси́дирование горчи́чного мас́ла проводили в среде 0,5 М раствора гипохлори́да натрия в присутствии 4 % металло́рганиче́ского ката́лизатора при перемешивании при комнатной температуре в течение 2ч. Затем по окончании реакции, органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl. Эпокси́дированное мас́ло сушили под вакуумом. Исследования показали, что полученный эпокси́дированный продукт горчи́чного мас́ла содержит 11% эпокси́дных групп, 2% гидроксильных групп, йодное число 22 г I<sub>2</sub>/100см<sup>3</sup>.

Таким образом, исследования показали эффективность эпокси́дирования горчи́чного мас́ла в среде гипохлори́да натрия в присутствии металло́рганиче́ского ката́лизатора.

УДК 678

## ВЛИЯНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЧНОСТИ УГЛЕПЛАСТИКА: СЖАТИЕ ПОСЛЕ УДАРА

**Васильчук Е.А., Гуляев И.Н., Клименко О.Н., Ткачук А.И.**

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

E-mail: [vasilchuk17@gmail.com](mailto:vasilchuk17@gmail.com)

**Ключевые слова:** Полимерные композиционные материалы, углепластик, дисперсный наполнитель, сжатие после удара, межслоевой сдвиг, трещиностойкость.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) – одно из самых перспективных направлений в разработке новых материалов для авиастроения. Области применения ПКМ зависят от выбора полимерной матрицы и армирующего наполнителя. В силовых ответственных конструкциях летательных аппаратов широкое нашли применение углепластики. Они обладают высоким уровнем упруго-прочностных характеристик, низким температурным коэффициентом линейного расширения, устойчивы к воздействию климатических факторов и к различным агрессивным средам (масла, жидкости и т.д.), позволяют снизить массу изделия в несколько раз за счет низкой плотности. Однако углепластики обладают низкой стойкостью к ударным воздействиям. Существуют различные методы повышения ударной прочности углепластиков, а именно введение различных дисперсных наполнителей в структуру матрицы, введение разномодульных материалов, в том числе нетканых армирующих наполнителей (маты, вуали и т.д.) в структуру углепластика и прочее.

Данное исследование посвящено изучению влияния нерастворимых дисперсных наполнителей на прочностные характеристики углепластика, такие как остаточная прочность при сжатии после удара, межслоевая прочность и трещиностойкость. По результатам анализа научно-технической литературы в качестве нерастворимого дисперсного наполнителя были выбраны: порошок полиамида марки EOS PA 2200 (производство, EOS, Германия) и отечественный аналог марки ВТП-9 - разработка НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. В работе были проведены исследования дисперсных наполнителей, установлено, что плотность PA 2200 и ВТП-9 составляет  $0,85 \text{ г/см}^3$ , но несмотря на идентичную природу данные наполнители различаются по размеру частиц, для PA 2200 размер частиц составляет от 10 до 86 мкм, в свою очередь размер частиц ВТП-9 составляет от 2 до 40 мкм.

Также в данной работе представлены результаты исследований влияния количества, вводимого нерастворимого дисперсного наполнителя порошка полиамида в состав эпоксидного связующего на прочностные характеристики углепластика на его основе. Проведены исследования экспериментальных составов связующего, содержащих 6, 7 и 8 % масс. нерастворимого дисперсного наполнителя EOS PA 2200, в том числе определены механические свойства углепластика на его основе: остаточная прочность при сжатии после удара, прочность при межслоевом сдвиге, прочность при сжатии и скорость высвобождения упругой энергии. Установлено, что при содержании 6% масс. нерастворимого дисперсного наполнителя в составе эпоксидного связующего показатель скорости высвобождения упругой энергии увеличивается в 2 раза, в свою очередь остаточная прочность углепластика при сжатии после удара возрастает более чем на 10%.

Помимо прочего в качестве вводимого нерастворимого дисперсного наполнителя в состав эпоксидного связующего были использованы частицы порошка полиамида марки ВТП-9, в данной работе представлены результаты исследования влияния 6% масс. частиц порошка полиамида марки ВТП-9 в составе эпоксидного связующего на прочностные характеристики углепластика, а также приведено сравнение полученных данных с аналогичными характеристиками углепластика, содержащего в составе эпоксидного связующего 6% масс. порошка полиамида марки EOS PA 2200. Установлено, что наполнитель, производства НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, увеличивает показатель остаточной прочности при сжатии после удара, а также скорость высвобождения упругой энергии на 6 % масс., в свою очередь межслоевая прочность находится на одном уровне. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что введение нерастворимого дисперсного наполнителя в количестве 6% масс. в состав эпоксидного связующего, позволяет повысить прочностные характеристики углепластика на его основе, кроме того экспериментальный углепластик, содержащий в составе порошок полиамида марки ВТП-9 не уступает по своим характеристикам, экспериментальному углепластику, содержащему импортный аналог PA 2200 в составе эпоксидного связующего.

### Благодарность

Авторы выражают благодарность работникам цеха № 705, испытателям Лашову Олегу Алексеевичу, Артемьевой Ирине Викторовне, Губину Антону Михайловичу и начальнику сектора лаборатории № 625 Коваленко Алексею Владимировичу НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ за помощь в изготовлении материалов для исследований и помощь в проведении испытаний.

УДК 547

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НИТРОСТИРОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ БИСПИДИНОВ

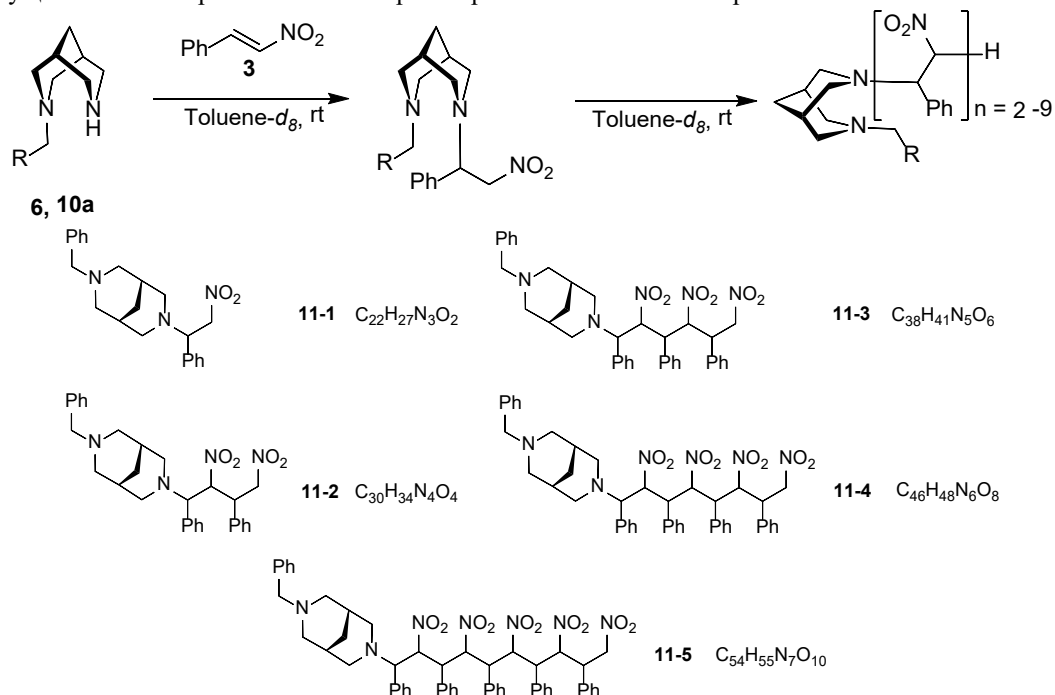
Далингер А.И., Вацадзе С.З.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

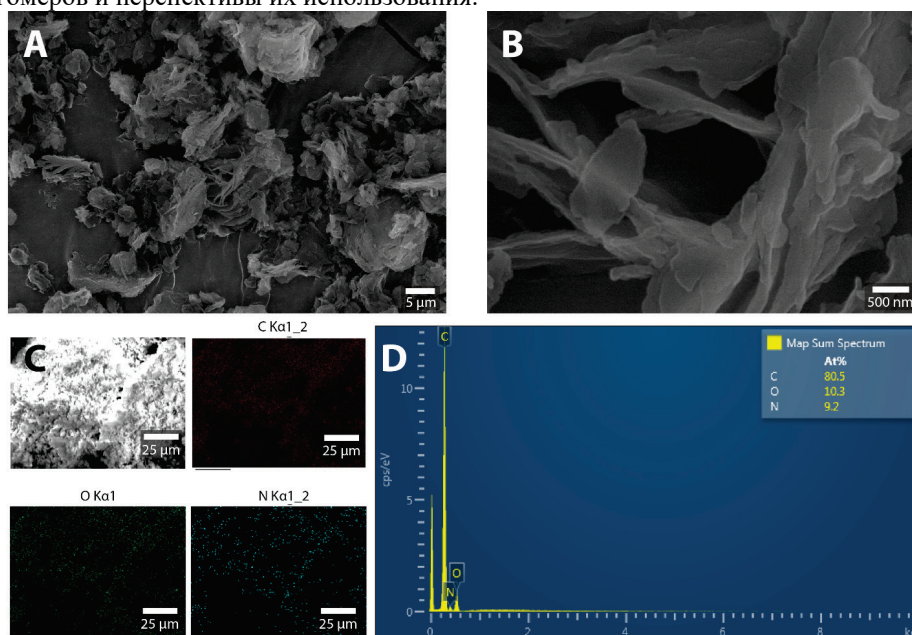
E-mail: vatsadze@ioc.ac.uk

**Ключевые слова:** нитростирол, олигомеризация, реакция аза-Михаэля, биспидины.

При изучении свойств биспидинов как органокатализаторов реакции присоединения диэтилмалоната к о-нитростиролу нами было обнаружено протекание побочной реакции олигомеризации алкена, которая существенным образом зависит от растворителя и соотношения реагентов.



В докладе приводятся подробные данные о найденном процессе, даются характеристики получаемых олигомеров и перспективы их использования.



### Благодарность.

Авторы благодарят РФН за финансовую поддержку (грант № 23-73-00122).

УДК 541.68:553.611.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОРГАНОМОДИФИКАЦИИ БЕНТОНИТА

**Висханов С.С.<sup>1</sup>, Сапаев Х.Х.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова

<sup>2</sup>Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

E-mail: vss\_095@mail.ru

**Ключевые слова:** органоимодификация бентонита, органоимодификация бентонита, силилирование, набухание бентонита.

Органоимодификация бентонита является ключевым этапом в производстве полимерных нанокомпозиций, от которого зависит качество конечного продукта. Эффективность данного процесса определяется как оптимальным количеством модификатора, так и его природой. Согласно исследованиям, оптимальным является содержание модификатора в размере 30% от общей массы бентонита и модификатора. Данное соотношение будет использоваться в данной работе для исследования процесса органоимодификации бентонита.

Помимо традиционного метода органоимодификации бентонита с использованием четвертичных аммониевых солей, существует также метод органоимодификации посредством силилирования. При модификации четвертичными аммониевыми солями бентонит взаимодействует с этими соединениями, что приводит к замещению катионов натрия или кальция в его структуре на органические катионы. Силилирование бентонита представляет собой процесс, в котором бентонит обрабатывается органосилановыми соединениями. Согласно некоторым ученым, это приводит к образованию ковалентной связи между силаном и структурой бентонита. Таким образом, органоимодификация увеличивает гидрофобность глины и улучшает взаимодействие с органическими веществами.

Для органоимодификации с помощью ЧАС использовался активированный бентонит месторождения Чеченской республики, а процесс протекал следующим образом. В стеклянной емкости с рубашкой готовили раствор, добавляя 250 мл этилового спирта и 250 мл дистиллированной воды (объемное соотношение 1:1), который затем нагревали на водяной бане. В емкость добавляли 50 г порошкообразного активированного бентонита и интенсивно перемешивали в течение 1,5 часа для равномерного диспергирования при температуре 75°C. Затем в емкость добавляли 21,5 г (30%) ЧАС (катапав) и перемешивали смесь еще 4 часа. После перемешивания смесь оставляли на 24 часа. По истечении этого времени верхнюю прозрачную часть раствора сливали, а к оставшейся глине добавляли дистиллированную воду для промывания. Промывание проводили до тех пор, пока при добавлении 0,1 моль/л раствора AgNO<sub>3</sub> не наблюдались белые включения, что свидетельствовало об отсутствии хлоридов. Таким образом, промывание проводили 4 раза, каждый раз сливая 500 мл верхней прозрачной жидкости и добавляя 500 мл дистиллированной воды. После промывания бентонит сушили в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы.

Для органоимодификации бентонита методом силилирования использовался тетраэтоксисилан (силан) с химической формулой C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si. Процесс проходил следующим образом: сначала готовили раствор силана и этанола путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 1 часа. Массовое соотношение силан: этанол составляло 1:10 (2,15 г силана + 15 г этанола). Далее активированный бентонит (5 г) отдельно диспергировали в растворе этанола (10 г) и дистиллированной воды (25 г), перемешивая на магнитной мешалке в течение 40 минут. Приготовление обоих растворов проводилось при комнатной температуре в нормальных условиях. Затем раствор силана и глинистую суспензию перемешивали в сосуде при постоянной температуре 60°C на магнитной мешалке в течение около 20 часов. После этого проводили промывание до тех пор, пока при добавлении 0,1 моль/л раствора AgNO<sub>3</sub> не наблюдались белые включения. Таким образом, промывание проводили 4 раза, каждый раз сливая 500 мл верхней прозрачной жидкости и добавляя 500 мл дистиллированной воды. После промывания бентонит сушили в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы.

В рамках данного исследования также был получен бентонит, подвергнутый органоимодификации обоими вышеупомянутыми методами. Для достижения этого, бентонит, полученный в процессе органоимодификации с использованием четвертичных аммониевых солей (ЧАС), был дополнительно модифицирован с применением метода силилирования.

Для оценки успешности органоимодификации глины была проведена оценка их набухаемости в органической среде, в данном случае - в этаноле. Кроме того, был проведен термогравиметрический анализ, который позволяет оценить изменения массы образца в зависимости от температуры. В качестве образцов для сравнения были выбраны естественный бентонит и активированный бентонит (Na<sup>+</sup> форма).



УДК 544.478:628.349.08.09.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИНА ДЛЯ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ ЦВЕТНЫХ РАСТВОРОВ

**Витковская Р.Ф., Шагров С.Д., Лозюк Е.В., Петров С.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*E-mail: ShagrovS@gmail.com*

**Ключевые слова:** волокнистый катализатор, металлокомплексный катализ, очистка сточных вод, композитный материал

Катализаторы на основе переходных металлов, таких как медь, железо, хром и кобальт, никель, широко применяются в процессах очистки сточных вод. В дополнение к известным методам, основанным на применении оксидов металлов переменной валентности, могут служить катализаторы, в которых атомы металлов выступают координационными центрами. Лигандами, способствующими образованию каталитически активных комплексов, часто выступают органические соединения, принадлежащие к классу аминов с разнообразным числом аминогрупп.

Аминные комплексы переходных металлов, обладающие полупроводниковыми свойствами, являются эффективными катализаторами при обработке сточных вод, в следствие наличия незаполненных орбиталей, соответствующих орбиталям субстрата, что позволяет проявлять каталитические свойства в процессах окисления органических загрязнителей и удаления тяжелых металлов.

Путем потенциометрического титрования водных растворов солей переходных металлов в присутствии лигандов при различных значениях pH (от 1.5 до 12.5) были выявлены составы комплексов. В качестве переходных металлов использовались соли Ni (II), Co (II) и Fe (III).

Результаты титрования указали на оптимальное соотношение отвердителя к 1 моль аминогрупп в составе лигандов, которые протонируются кислой средой. Также были установлены условия образования комплексов, их состав и координационные числа.

В ходе работы синтезирован ряд координационных соединений состава полиамин-металл. Определен элементный состав комплексов. Получены спектры в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях.

Опробованы различные методики закрепления комплексов на волокнистых материалах-носителях. Полученные образцы испытаны на модельных системах, краситель-пероксид при различных показателях pH. Определено оптимальное соотношение эпоксид – амин для наибольшей обработки поверхности без потери эластичности волокна-носителя.

Полученные композиции были использованы в качестве пропиточных растворов для нанесения на волокна, а затем закреплены на поверхности в виде тонкой пленки, состоящей из эпоксидных участков, соединенных отверждающим агентом на основе технических полиаминов. Отмечено наличие каталитической активности комплексов при окислении модельных систем в присутствии пероксида водорода в небольших количествах. Каталитическая активность данных материалов будет изучена в дальнейших исследованиях.

УДК 541(64+515):547:39

## РН-ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ АГЕНТЫ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

**Власов А.М., Власова А.О., Зайцев С.Д.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского  
E-mail: artem.vlasov5702@gmail.com*

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

В настоящее время производство большей части полимерных материалов в промышленности осуществляется методом радикальной полимеризации. Данный способ отличает ряд положительных особенностей, таких как высокая скорость осуществления процесса, нетребовательность к условиям, а также широкое разнообразие мономеров, способных к полимеризации таким путем. Однако, радикальная полимеризация имеет и некоторые недостатки. В качестве основной проблемы стоит выделить сложность в точном контроле хода процесса: молекулярная масса полимера с трудом поддается управлению, а дисперсность получаемых полимеров высока. Это означает невозможность получения продуктов со строго заданными молекулярно-массовыми характеристиками в условиях обычного радикального процесса. Эти проблемы в настоящее время решаются с помощью методов «псевдоживой» радикальной полимеризации, позволяющих не только контролировать радикальные процессы, но и более точно управлять свойствами полимеров, архитектурой молекул и их молекулярно-массовым распределением. Наиболее перспективным из них являются контролируемая радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи, протекающая по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ). Данный способ отличается простотой в исполнении и универсальностью.

Несмотря на то, что (со)полимеризация в присутствии агентов ОПЦ активно изучается в последние десятилетия, существующие агенты зачастую узкоспециализированы и ограничены в возможностях синтеза сложных макромолекулярных архитектур. Огромная вариативность строения мономеров требует более универсальных агентов ОПЦ, одинаково эффективно контролировать процессы их гомополимеризации, что в свою очередь позволит создавать сополимеры блочного строения комбинацией различных мономерных пар. Возможным решением данной задачи может стать использование рН-чувствительных агентов обратимой передачи цепи.

В работе был проведен синтез рН-чувствительных агентов ОПЦ 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамадидионата (ЦМПК) и 1-циано-1-метилэтил(4-метоксифенил)(пиридин-4-ил)-карбамадидионата (ЦМПКМ) и исследовано их влияние в различных концентрациях (от 2,5 до 10 ммоль/л) на радикальную полимеризацию стирола, винилацетата, метилакрилата и метилметакрилата, показана их различная эффективность в нейтральной и протонированной формах, а также возможность синтеза узкодисперсного блок-сополимера стирола и винилацетата.

Была показана эффективность обоих агентов при проведении ОПЦ полимеризации стирола, винилацетата и метилакрилата. Оба проявляют большую активность в полимеризации стирола, существенно снижают дисперсность получаемых полимеров и обеспечивают контролируемое протекание процесса, что подтверждается линейным ростом молекулярной массы с конверсией и узким молекулярно-массовым распределением. Протонированная форма агента обеспечивает меньшие значения дисперсности. ЦМПКМ оказывает худший контроль полимеризации всех исследованных мономеров по сравнению с ЦМПК. Полимеризация винилацетата ингибируется в присутствии агентов в концентрациях более 5 ммоль/л, протонированная форма агента усиливает этот эффект; при использовании агента ЦМПКМ эффект ингибирования выражен сильнее. Дисперсность мала на ранних конверсиях, но сильно увеличивается с конверсией. В полимеризации метилакрилата агенты проявляют большую активность и позволяют получить узкодисперсный полимер во всех исследованных концентрациях на всех конверсиях, при этом протонированная и нейтральная формы практически не различаются по своей эффективности. Тем не менее, при концентрации агента в 2,5 ммоль/л агент ЦМПКМ не обеспечивает линейный рост молекулярной массы с конверсией, в отличие от ЦМПК. В результате, для всех трех мономеров агент ЦМПК показал большую активность, что может быть связано с более высокими электроноакцепторными свойствами его стабилизирующей группы.

Полимеризация метилметакрилата не является контролируемой при использовании синтезированных агентов. Среднечисловая молекулярная масса с конверсией возрастает не линейно, значение дисперсности полимера достигает значений 2.

Полистирол-ЦМПК является эффективным полимерным агентом ОПЦ и позволяет синтезировать блок-сополимер стирола и винилацетата.

УДК 541(64+515):547:39

## МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА МЕТОДАМИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Власова А.О., Титеева М.И., Зайцев С.Д.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского  
E-mail: alexx.grigoreva@gmail.com*

**Ключевые слова:** хитозан, RAFT-полимеризация, контролируемая радикальная полимеризация, привитые сополимеры

Хитозан – природный биоразлагаемый и биосовместимый полимер, обладающий биологической активностью. Хитозан имеет ряд недостатков, ограничивающих возможности его переработки и использования при изготовлении полимерных материалов: невысокая пластичность, низкая прочность. Для улучшения указанных характеристик проводят модификацию хитозана синтетическими полимерами, однако часто она затруднена по причине низкой растворимости хитозана как в воде, так и органических растворителях. Одним из способов получения привитых сополимеров хитозана и виниловых мономеров с заданными свойствами являются методы контролируемой радикальной полимеризации, в частности RAFT-полимеризация.

Целью данной работы являлась модификация хитозана агентом обратимой передачи цепи 4-циано-((додецилтио)карбонотиоил)тиопентановой кислоты (ЦДТПА) и его использование в качестве полимерного RAFT-агента в полимеризации (мет)акрилатов.

На первом этапе исследования осуществлялась разработка метода улучшения растворимости хитозана в органических растворителях. В работе был использован коммерчески доступный образец хитозан со степенью деацетилирования 80%, которая была увеличена до 96% путем кипячения навески в концентрированном растворе щелочи на протяжении 8 часов в инертной среде. По истечении времени продукт отмывали дистиллированной водой, степень деацетилирования устанавливали методом элементного CHNS-анализа.

Далее образец хитозана фталоировали двумя способами: 1) в качестве растворителя использовался диметилформамид (ДМФА); 2) в качестве растворителя использовался диметилсульфоксид (ДМСО) в смеси с салициловой кислотой. В обоих случаях синтез проводили при 120°C в инертной среде на протяжении 8 часов, далее последовательно отмывали продукт фталоирования ледяной дистиллированной водой и метанолом. Строение подтверждали методами ИК и ЯМР-спектроскопии, степень фталоирования определяли при помощи элементного CHNS-анализа. В случае использования ДМФА она составила 60%, в случае ДМСО – 68%.

Образец фталоированного в ДМСО хитозана далее использовали для модификации RAFT-агентом. Синтез проводили в ДМФА в присутствии DCC и 4-DMAP, в инертной атмосфере в течение 10 дней при постоянном перемешивании. По истечению времени полученную высаживали ледяной водой и отмывали в аппарате Сокслета. По появлению в ЯМР-спектре хитозана сигналов  $\delta$  м.д. 1.8–1.9 ( $-\text{CH}_3$ ) и 1.0–1.1 ( $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ) можно сделать вывод об успешном проведении функционализации RAFT-агентов ЦДТПА. Полученный полимерный агент обратимой передачи цепи содержит в своем составе тритиокарбонатную группу и может быть использован в контролируемой полимеризации (мет)акрилатов различного строения.

### Благодарность

При поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 577.359

**АДГЕЗИЯ LACTOBACILLUS FERMENTUM К ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК ИЗ  
ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА И ЕГО КОМПОЗИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА  
В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ И ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА**  
Лукина П.Д.<sup>1</sup>, Николаев А.Л.<sup>2</sup>, Сурменев Р.А.<sup>2</sup>, Сурменова М.А.<sup>2</sup>, Бонарцева Г.А.<sup>3</sup>, Бонарцев А.П.<sup>1</sup>,  
**Воинова В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*

<sup>2</sup> *Томский политехнический университет*

<sup>3</sup> *ФИЦ Биотехнологии РАН*

*E-mail: veravoinova@mail.ru*

**Ключевые слова:** поли-3-оксибутират, магнетит, наночастицы, адгезия бактерий, низкочастотное магнитное поле, ультразвук, *Lactobacillus fermentum*

Разработка электро- и магнитоактивных биоматериалов является важным этапом создания широкого спектра биоинженерных конструкций, таких, как, биосенсоры и тканеинженерные скаффолды. Этим обусловлена актуальность исследований в данном направлении, объединяющих биоинженерию, нанобиотехнологию, биоэлектронику и другие области науки. Наша работа посвящена разработке электроактивного полимерного материала на основе композита поли-3-оксибутирата (ПОБ) с наночастицами магнетита (ПОБ/М), характеризующегося высокой степенью биосовместимости и способностью к биодеградации, а также обладающего магнитными и пьезоэлектрическими свойствами.

Пьезоэлектрические свойства анизотропных диэлектриков, к числу которых относится ПОБ, проявляются в появлении заряда на их кристаллитах в ответ на механическую деформацию. В экспериментах, направленных на изучение пьезоэлектрического эффекта, возникает необходимость создать такое электромеханическое сопряжение. Один из подходов, позволяющий это сделать, заключается во введении в состав материала магнитоактивного компонента с последующим воздействием переменным магнитным полем (ПМП). В таких композитах механическое напряжение, возникающее на магнитоактивных наночастицах под воздействием ПМП, передаётся на полимерный материал, вызывая, так называемый прямой пьезоэлектрический эффект. При этом используют, как электромагнитные установки, так и оснащённые постоянными магнитами. Другой подход, позволяющий вызвать деформацию материала и опосредованный этим прямой пьезоэлектрический эффект, применяется в установках с ультразвуковыми (УЗ) излучателями.

Однако, при проведении экспериментов с использованием подобных установок, бывает затруднительно, если вообще возможно, напрямую измерить величину пьезоэлектрического отклика материала, или даже качественно показать наличие пьезоэффекта. В то же время известно, что пьезоэффект может влиять на адгезию бактерий к поверхности материалов. Учитывая это, мы создали модель, в которой степень адгезии бактерий служит индикатором наличия пьезоэффекта на поверхности материала и сравнили результаты, полученные на трёх конструктивно различных установках. В первой серии экспериментов использовали установку, генерирующей ПМП (0,67 Гц, 68 мТ) с помощью неодимовых постоянных магнитов. Пробы, содержащие бактериальную суспензию и полимерные образцы, подвергались воздействию ПМП в течение 16 часов непрерывно, при этом ПМП не влияло на адгезию *L. fermentum* к плёнкам из чистого ПОБ, но снижало в 1,7 раза к композитным плёнками ПОБ/М. Во второй серии экспериментов установка генерировала ПМП с помощью электромагнитов с индукцией 100 мТ и частотой 10 и 100 Гц. Пробы инкубировали 5 часов, при этом в ходе рабочего цикла прибора за 10-ю минутами воздействия ПМП следовали 10 минут паузы. В этих экспериментах ПМП также не влияло на адгезию бактерий к плёнкам из чистого ПОБ, но увеличивало к плёнкам ПОБ/М в 1,3 и 1,7 раза (при частоте ПМП 10 и 100 Гц, соответственно). В третьей серии экспериментов установка была оснащена УЗ излучателем погружного типа (2,6 мГц, диаметр 23 мм). Пробы облучали с интенсивностью 0,1 Вт/см<sup>2</sup> и импульсной частотой 13 Гц непрерывно в течение 5 часов. Под воздействием ультразвука адгезия *L. fermentum* к плёнкам из чистого ПОБ была в 2,6 раза ниже, чем без такового. При этом в контроле, в качестве которого использовали плёнки из полипропилена, не обладающего пьезоэффектом, адгезия бактерий также снижалась, но в меньшей степени (в 1,9 раза).

На всех трёх установках воздействие, оказанное на полимерные образцы, в условиях, направленных на реализацию электромеханического сопряжения, приводило к большему эффекту на адгезию бактерий, чем без таковых. Таким образом разработанная нами модель позволяет по степени адгезии бактерий судить о проявлении пьезоэффекта. Возможность с помощью магнитного поля или ультразвука регулировать адгезию бактерий к разработанному нами полимерному материалу открывает перспективы создания новых диагностических устройств и биоинженерных конструкций.

УДК 66.081.6-278

**СОЗДАНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕД**  
**Анохина Т.С.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1</sup>, Матвеев Д.Н.<sup>1</sup>, Юшкин А.А.<sup>1</sup>, Волков В.В.<sup>1</sup>, Антонов С.В.<sup>1</sup>,  
Хаширова С.Ю.<sup>2</sup>, Волков А.В.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup> *Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова*

*E-mail: avolkov@ips.ac.ru*

**Ключевые слова:** полимерные мембраны, полиакрилонитрил, полиариленсульфоны, газоразделение, разделение жидких сред.

Мировой рынок мембран составляет более 5 миллиардов долларов в год, причем большую часть его занимают полимерные мембраны. Мембраны используются для разделения газов и жидкостей в медицине, пищевой промышленности, биотехнологии, фармакологии и водоочистке. Постоянно растущий спрос отрасли на расширение применения мембран неразрывно связан с разработкой нового поколения мембран, отвечающих постоянно растущим требованиям к их проницаемости, селективности, химической и термической стабильности. Это сопровождается неослабевающим интересом к этой теме со стороны науки. Так, по данным Scopus, за последние пять лет по ключевым словам «полимер и мембрана» вышло около 30 тысяч публикаций. С каждым годом количество публикаций увеличивается, что подтверждает высокую научную значимость данного направления исследований.

Мембраны для разделения газовых и жидких смесей традиционно получают из коммерческих полимеров: полиариленсульфоны (полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭС), полифениленсульфон (ПФСФ)), полиакрилонитрил (ПАН) и др.

Оптимальная морфология мембран, определяющая их разделительные и эксплуатационные характеристики, закладывается на стадии их получения. Однако поиск условий формования является трудоемким и длительным процессом, требующим большого расхода материалов.

Таким образом в ИНХС РАН за последние 5 лет были разработаны экспериментальные методы исследования процесса получения мембран, позволяющие существенно сократить время на разработку рецептуры прядильного раствора и подбора параметров формования мембран. Кроме того, разработанные методы позволяют спрогнозировать пористую структуру будущей мембраны и ее транспортные свойства. Применение новых методов позволило подобрать летучий третий компонент формовочного раствора для формирования фильтрационной ПАН мембраны с размером пор до 5 нм с сочетанием высокой селективности и высокой проницаемостью

Новые методы подбора состава формовочного раствора также позволили подобрать необходимый диапазон молекулярных масс полиариленсульфонов для получения пористых ПСФ и ПФСФ мембран для фильтрационных процессов, выделения лития из пластовых вод, которые в свою очередь можно применять в качестве подложек для получения газоразделительных композиционных мембран.

Кроме того, разработанные в ИНХС РАН новые методы также позволили в кратчайшие сроки перейти к получению плоских и полволоконных фильтрационных и газоразделительных мембран из отечественных полимеров в условиях меняющегося после 2022 года рынка полимеров в Российской Федерации, что существенно сократило негативные последствия от введенных санкций.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.



УДК 691.175

## СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ИЗ ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПРОМЫШЛЕННОМ ИНТЕРНЕТЕ ВЕЩЕЙ

**Воронина С.Ю.**

*Сибирский государственный университет науки и технологии им. М.Ф. Решетнева  
[simkina\\_svetlana@mail.ru](mailto:simkina_svetlana@mail.ru)*

**Ключевые слова:** сенсорный элемент, тензочувствительный материал, мониторинг, интернет вещей.

Промышленный интернет вещей (IIoT) представляет собой совокупность сетей и связанного с ними производственного оборудования, дополненного программного обеспечения и встроенными датчиками. Сенсорные элементы таких датчиков могут быть выполнены на полимерной основе (эпоксидной, полиимидной, полиметилсилоксановой, полиуретановой и др.) и функционировать в системах мониторинга состояния различных конструкций. Системы являются частью IIoT и собирают данные о деформациях и напряжениях, возникающих в конструкциях.

Разработка метода и устройства с помощью автоматизированных систем по мониторингу предотказного состояния представляет собой решение одной из наиболее актуальных проблем промышленности. В частности, для железнодорожного транспорта выявление предвыбросного состояния пути связано с безопасным движением поездов и увеличением протяженности бесстыкового пути. Деформация рельсовых путей может возникнуть из-за различных факторов и привести к образованию трещин, снижению устойчивости конструкций. Устройство мониторинга предотказного состояния пути позволит предотвратить возможные негативные последствия, предупреждая о проблемах и своевременно принимая меры для предотвращения аварийных ситуаций на железной дороге. Наиболее перспективным подходом к мониторингу деформации является разработка на основе применения нанокomпозиционных материалов в технологии. Она позволяет регулировать температурные изменения в рельсах и предупреждать о возможных проблемах с напряжениями. В СибГУ им. М.Ф. Решетнева была разработана усовершенствованная система контроля предотказного состояния рельсовых путей, в основе которой имеется сенсорный элемент из нанокomпозиционного материала на основе полимерного связующего. Данные, полученные с сенсорного элемента, обрабатываются цифровой системой, которая анализирует несколько показателей, характеризующих уровень деформации путей, и определяет их предотказное состояние. В случае обнаружения опасной деформации система автоматически по каналу GSM данные, позволяя операторам принять меры по предотвращению аварийных ситуаций.

Образцы сенсорного элемента представляют собой композиционные материалы на основе эпоксидной смолы марки Т67 компании ИТЕКМА (Россия), модифицированной углеродными нанотрубками и карбидом кремния (для дополнительного диспергирования). В качестве углеродного наполнителя использовались одностенные углеродные нанотрубки компании Ocsial (Россия) с диаметром около 2 нм, длина около 5 мкм. Разработана технология получения образцов полимерных композиционных материалов методом прямого прессования по режиму отверждения, указанному в паспорте эпоксидного связующего.

Тензочувствительный эффект обнаруживался через измерения изменения сопротивления материала при растяжении полимерного композиционного материала. Для измерения изменения электрического сопротивления образцов при деформации использовался мультиметр. Мультиметр подключался к образцам с помощью зажимов к медным контактам, интегрированным в образцы полимерного композиционного материала при формовании. Был определен один из наиболее важных параметров тензочувствительности – коэффициент тензорезистивности для всего ряда полученных образцов с различным содержанием углеродных нанотрубок и карбида кремния.

В работе разработан сенсорный тензочувствительный элемент датчика на основе полимерного нанокomпозиционного материала для применения в системе мониторинга состояния конструкций. Показана возможность отклика на прикладываемые напряжения, отслеживания в реальном времени, обработки информации и возможности использования в IIoT для конструкций на предприятиях промышленности реального сектора экономики России.

УДК 544.77.022.537

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ПРОЦЕСС ИНФИЛЬТРАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА

**Гаврикова Ю.И., Гаврилова Н.Н.**

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

*E-mail: gavrikova.i.i@muctr.ru*

**Ключевые слова:** мембранный катализатор, молибденовая синь, покрытия.

Многим соединениям молибдена свойственна каталитическая активность в различных химических реакциях. Среди этих соединений особый интерес представляет карбид молибдена и катализаторы на его основе. Это соединение сопоставимо по каталитической активности с платиной, что проявляется, например, в реакциях разложения гидразина, конверсии целлюлозы, углекислотной конверсии метана. При синтезе карбида молибдена в качестве прекурсора могут использоваться дисперсии молибденовых синей.

Среди гетерогенных катализаторов особого внимания заслуживают мембранные катализаторы. В перспективе они могут стать альтернативой традиционным нанесенным катализаторам, которые применяются в некоторых жидкофазных и газофазных реакциях.

Мембранный катализатор может целиком состоять из каталитического компонента, а может представлять собой композиционный материал. Если в первом случае пористая структура катализатора зависит от самого компонента, то во втором случае она будет определяться структурой носителя, структурой активного компонента, архитектурой нанесенных слоёв. Это даёт возможность варьировать содержание активного компонента, тип его распределения, а также характеристики его пористой структуры. Таким образом, изменяя конструкцию мембранного катализатора, возможно влиять на его каталитические свойства.

Одним из распространенных методов получения каталитических мембран является золь-гель метод, основанный на использовании золь – устойчивых дисперсий наночастиц. Основной сложностью в процессе нанесения дисперсии наноразмерных на подложку является её инфильтрация внутрь мембраны. Этот процесс обусловлен действием капиллярных сил, разницей в размерах пор подложки и размером частиц дисперсии, и является нежелательным для получения каталитического слоя.

Цель данной работы заключалась в модификации подложки для предотвращения проникновения частиц внутрь микрофильтрационной мембраны. Модификация подложки осуществлялась с использованием растворов полимеров. Получение мембранного катализатора осуществлялось в соответствии со следующими этапами: подготовка микрофильтрационной мембраны, обработка подложки раствором полимера и сушка (на воздухе при горизонтальном вращении), нанесение слоя молибденовых синей и сушка, термообработка.

В данном исследовании подложка представляла собой микрофильтрационную мембрану из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , размеры пор которой составляют 200-300 нм. Подложка была модифицирована с использованием растворов поливинилового спирта (ПВС), поливинилпирролидона (ПВП), полиэтиленгликоля (ПЭГ), гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ), гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ), полиакриламида (ПАА).

Молибденовые сини были синтезированы согласно разработанному ранее способу синтеза с использованием гептамолибдата аммония, глюкозы в качестве восстановителя ( $[\text{R}]:[\text{Mo}] = 7 : 1$ ) и соляной кислоты в качестве регулятора кислотности ( $[\text{H}]:[\text{Mo}] = 1 : 2$ ).

Нанесение молибденовых синей на немодифицированную мембрану привело к инфильтрации дисперсии за счёт капиллярных сил. Это явление также наблюдалось при нанесении молибденовой сини на подложки, модифицированные ПАА. В случае модификации остальными полимерами инфильтрация не наблюдалась, однако с ПВС было получено неравномерное покрытие на мембране. Образцы, модифицированные ПЭГ, ГПЦ, ГЭЦ и ПВП, показали себя наилучшим образом: с помощью проведенной модификации удалось избежать инфильтрации частиц при нанесении и получить тонкий каталитический слой на поверхности исходной подложки.

**Благодарность:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

УДК 687.03

## ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОРЕЗИНЕННЫХ ТКАНЕЙ

**Гаврилюк Е.Ю., Азанова А.А., Мустафина Р.Р., Сухова А.А.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

E-mail: nika120386@mail.ru

Ключевые слова: прорезиненные ткани, отходы, композиционный материал, характеристики.

Авторами как метод утилизации отходов прорезиненных тканей и изделий с истекшим сроком годности предлагается их дробление с последующим соединением с полимерным связующим и изготовлением композиционного материала.

В качестве объекта исследования использовались межлекальные отходы производства костюмов СИЗК изолирующего типа производства АО «КазХимНИИ», г. Казань. Материалы представляют собой полиамидную ткань-основу с одной или двух сторон покрытую композициями на основе бутилкаучука, СКЭПТ (синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной), хлорсульфированного полиэтилена и полихлоропрена. Измельченный материал представляет собой крошку разных фракций, в зависимости от размера применяемой решетки с ячейками размером 5 и 2 мм. В качестве связующего вещества использован воднодисперсный полиуретановый клей производства ООО «ПолиМикс Казань». Полиуретановые клеи относятся к малоопасным для здоровья человека веществам. ПУ клей по классификации ГОСТ 12.1.007-76 имеет 4 класс опасности.

Используя метод холодного прессования, были созданы композиционные материалы. При их производстве учитывались такие параметры, как:

различные соотношения отходов и связующего вещества;

степень измельчения крошки и ее пропорции в смеси. Бали представлены диаграммы с фракционным составом сырья; образец № 1, - размер решетки 2 мм. №2 – 5 мм, №3 – 2 и 5 мм.

Полученные материалы прошли испытания в соответствии с общепринятыми методиками. Прочностные показатели определяли на разрывной машине Tenso-Lab 3 (Китай), толщину образцов – с помощью цифрового толщиномера ХНФ – 80 (Jinan Xinghua Instruments Co, Китай), фрикционные свойства полученных материалов оценивали по коэффициенту тангенциального сопротивления методом наклонной плоскости при использовании металлической колодки массой 230 г. Твердость по Шору А с помощью дюрометра (твердомера) Х.Ф. (Россия) с аналоговым индикатором. Стойкость к истиранию определяли на универсальном приборе абразивного изнашивания UGT-7012-S при поступательном движении наждачного абразива на тканевой основе зерном 20, за итоговый результат принимали количество циклов, которое требуется для истирания 1 мм по толщине образца. Устойчивость к замачиванию в воде оценивали по изменению толщины и прочностных свойств. Внешний вид полученных композиционных материалов и их характеристики представлены в таблице 1, для сравнения в таблице приведены данные по стандартной резине ТМКЩ-С (тепломорозокислотощелочестойкой)

Проведены испытания полученных материалов на стойкость к истиранию и составлены кривые, показывающие, как изменяется масса и толщина образцов с увеличением числа циклов поступательного трения.

Разработанные материалы могут найти применение в качестве противоскользящих напольных покрытий, решающим фактором в данном случае будет содержание связующего в смеси, что потребует оптимизации рецептур.

УДК 543.554

## ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОФАМИНА

Галимзянова Г.И., Сорвин М.И., Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

*E-mail: galimzyanova98@mail.ru*

**Ключевые слова:** потенциометрия, дофамин, глубокий эвтектический растворитель, релин, Азур С, электрополимеризация.

Дофамин, один из важнейших нейромедиаторов центральной нервной системы, играет ключевую роль в различных физиологических и патологических процессах в организме человека. Являясь центральным компонентом путей вознаграждения и удовольствия в мозге, дофамин осуществляет сложный контроль над эмоциями, мотивацией, движением и когнитивными функциями. Нарушения уровня дофамина тесно связаны с возникновением, прогрессированием и тяжестью нейродегенеративных расстройств, например, болезни Паркинсона, и психических заболеваний, что подчеркивает важность определения уровня дофамина для ранней диагностики, мониторинга заболеваний и оценки эффективности их лечения.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) - новые перспективные материалы, применяемые для сборки электрохимических сенсоров, включая получение электрополимеризованных покрытий. Это смеси из двух или трех компонентов, один из которых является донором водородной связи, а другие – акцепторами. В состав ГЭР входят достаточно простые и доступные соединения, что делает их использование экономически привлекательным. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам и возможности регулировать характеристики получаемого растворителя путем подбора компонентов ГЭР заменяют токсичные органические растворители.

Нами разработан потенциометрический сенсор на основе печатного углеродного электрода, модифицированного сополимером Азура С и дофамина из релина (смесь холин хлорида и мочевины в мольном соотношении 1:2) для селективного определения дофамина. Для получения ГЭР проводили гомогенизацию компонентов смеси на вортексе с последующей ультразвуковой обработкой в течение 30 мин. Азур С и дофамин добавляли к компонентам релина на стадии получения ГЭР. Концентрация Азура С в полученной смеси составляла 0.1 М, дофамина – 0.01 М. Использование печатных углеродных электродов позволило сократить объем ячейки до объема капли, наносимой на область рабочего электрода (100 мкл). Сборка чувствительного слоя сенсоров включала несколько этапов. Сначала проводили электрополимеризацию в комбинированном режиме, подразумевавшем сочетание потенциодинамического и потенциостатического электролиза. Проводили многократное циклирование потенциала от -1.2 до 1.2 В, (150 мВ/с, 20 циклов), далее дополнительно поляризовали электрод в течении 3 мин. при 1.2 В. Для стабилизации полимерного покрытия электрод обрабатывали 2% глутаровым альдегидом в течение 10 мин. Подобная обработка обеспечивала дополнительную сшивку полимерных цепей за счет взаимодействия между аминоклуппами и альдегидными группами реагента. Следующим этапом являлась обработка поверхности сенсора 0.1 М глицином для насыщения свободных альдегидных групп на поверхности модифицированного слоя. Подобная обработка стабилизировала синтезируемое покрытие и улучшала воспроизводимость сигнала сенсора.

Модифицированный электрод демонстрировал зависимость потенциала от концентрации дофамина. В оптимальных условиях интервал определяемых концентраций составил от 0.5 мкМ до 2 мМ с наклоном, близким к нернстовскому (23.7 мВ/рС), который соответствовал двухэлектронному окислению дофамина. Разработанный сенсор показал селективность отклика на дофамин в присутствии структурно родственных серотонина, адреналина и норадреналина (максимальные недействующие концентрации 0.1 мМ).

Потенциометрический сенсор был апробирован на реальных образцах лекарственных препаратов, содержащих дофамин. При определении дофамина в концентрате для приготовления раствора для инфузий «Дофамин» (ООО «Эллара», РФ) и «Дофамин-Ферейн» (ЗАО «Брынцалов-А», РФ), степень открытия дофамина в лекарственных препаратах составила  $104.2 \pm 5.6\%$  и  $99.8 \pm 3.2\%$ , соответственно.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00163).

УДК 67.02

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНОВ

**Галиновский А.Л., Терентьева З.С., Филимонов А.С., Янко М.А.**  
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
E-mail: galcomputer@mail.ru

**Ключевые слова:** наноматериалы, суспензии, ультразвуковая обработка, наномодифицированные добавки.

Актуальность повышения прочности бетонов заключается в обеспечении безопасности и надежности строительных объектов, а также в улучшении качества и долговечности строительных материалов для будущих поколений. В работе рассматривается проблема повышения прочности бетонов за счет использования суспензии на основе наномодифицированных добавок с бемитом, графеном и с углеродными нанотрубками.

Одним из недостатков существующих способов модифицирования является отсутствие высокодиспергированных наносодержащих суспензий, а именно этот показатель зачастую играет очень большое значение для достижения ряда высоких эксплуатационных характеристик. Отсутствие высокопроизводительных и эффективных методов диспергирования ограничивает возможности наномодификации строительных материалов.

В ходе проведения исследований суспензии были предварительно обработаны с помощью ультразвуковой обработки. В эксперименте использовалась гидроустановка с системой создания высокого давления (до 400 МПа) мультипликаторного типа. Исследования базировались на методической базе, которая сформирована в рамках научной школы «Ультразвуковая обработка и диагностика материалов и жидкостей» на кафедре СМ-12 МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Суспензии на основе дистиллированной воды с бемитом, графеном и углеродными нанотрубками подавались в камеру смешивания ультразвуковой установки с помощью специального мерного дозатора. Для приготовления исходной наносодержащей суспензии была установлена пропорция, состоящая из 3 г нанопорошка и 1 л дистиллированной воды. Разгон суспензии составлял ~800 м/с, что соответствует максимальному рабочему давлению в гидросистеме 400 МПа. В качестве емкости была использована специально разработанная технологическая оснастка. Мишень представляет собой синтетический алмаз, закрепленный в оправке, которая, в свою очередь, с использованием винтов закрепляется в патрубке крышки емкости.

До и после обработки указанным методом наносодержащие суспензии были изучены с помощью лазерного анализатора размеров частиц Microtrac Bluewave, работающего по технологии трех лазеров (Tri-laser). Данный анализатор размеров частиц (диагностируемый диапазон размеров – от 0,01 до 2800 мкм) позволяет распределять частицы по размерам в суспензиях, эмульсиях, порошках с помощью метода лазерной granulometрии.

Результатами анализа являлись средние размеры частиц по количественному и объемному распределениям, а также минимальный зарегистрированный размер частиц в образцах.

На основе наномодифицированной суспензии были изготовлены образцы из бетона марки М150. Пропорции сухого порошка бетона и жидкости были одинаковыми для всех трех групп наноматериалов. Для минимизации поро- и трещинообразования в процессе заливки осуществлялась вибрация выкладных емкостей в горизонтальной плоскости. После выдержки образцов в течение 14 дней и набора ими прочности были проведены прочностные испытания.

Испытания партии бетонов показали, что введение нанодобавок в состав по специально обработанной по ультразвуковой технологии суспензии позволяет увеличить прочность материала: для графена, бемита и нанотрубок соответственно в 1,46; 1,16; 1,53 раза. Максимальный эффект прироста прочности отмечен для нанотрубок.

Положительные предварительные результаты являются основанием для продолжения исследований. Также, весьма перспективным, является изучение возможности адаптации технологии ультразвуковой обработки жидкофазных материалов для получения наносодержащих связующих, используемых в производстве композиционных материалов.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках программы государственной поддержки центров Национальной технологической инициативы на базе образовательных организаций высшего образования и научных организаций (Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» при МГТУ им. Н.Э. Баумана).



УДК 678.686.3

## ИЗНОСОСТОЙКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Гатауллина Р.М.<sup>1,2</sup>, Солодов А.Н.<sup>1,2</sup>, Амиров Р.Р.<sup>1</sup>, Никифоров В.Г.<sup>2</sup>, Жарков Д.К.<sup>2</sup>, Шмелев А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ

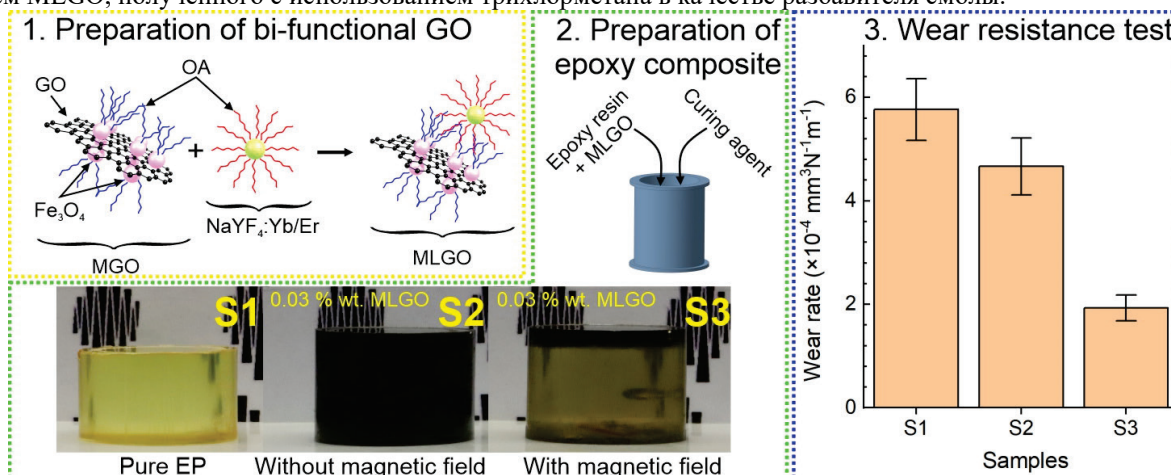
<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН

E-mail: ramigataullina1999@gmail.com

**Ключевые слова:** оксид графена, функционально-градиентные наноккомпозиты, магнитные наночастицы, люминесцентные наночастицы, износостойкие свойства.

В настоящее время одним из наиболее удобных и эффективных способов улучшения комплексных характеристик эпоксидных композитов является включение в матрицу смолы 1D и 2D углеродных наноматериалов. Однако использование больших концентраций углеродных наноматериалов приводит к ухудшению прочностных свойств материала. Градиентное распределение нанонаполнителя в объеме эпоксидного полимера позволяет решить эту проблему, обеспечивая высокое содержание функционального нанонаполнителя на рабочей поверхности без ущерба прочностных свойств всего материала, а также позволяет снизить межфазное напряжение между полимерной структурой и подложкой, предотвращая их расслаивание. Применение магнитного поля обеспечивает управление профилем градиента концентрации нанонаполнителя. Использование оксида графена (GO) с магнитными наночастицами является эффективным подходом для улучшения трибологических характеристик и износостойкости эпоксидных композитов.

В настоящей работе предложен простой способ функционализации GO магнитными ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , продукт – MGO) и люминесцентными ( $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ , продукт – MLGO) наночастицами. Способность магнитной восприимчивости при использовании магнитного поля и наличие люминесцентных функций ап-конверсии позволяет контролировать распределение двумерного нанонаполнителя и отслеживать профили распределения хлопьев MLGO в объеме материала. Результаты исследования (рисунок 1) указывают на связывание  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  с поверхностью хлопьев MGO, посредством нековалентного взаимодействия алкильных групп защитных олеат-ионов на поверхности  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На основе эпоксидного олигомера NPEL-128 и гибридного нанонаполнителя MLGO были получены образцы, отвержденные в магнитном поле и без него. Для полученных образцов была исследована смачиваемость поверхности. Самые высокие значения угла смачивания были достигнуты для образцов, отвержденных в магнитном поле, что означает, что более гидрофобные свойства образцу придает хлопья MLGO, собранные вблизи его поверхности. Последнее также является причиной самой низкой скорости износа и коэффициента трения, проявляемых этими образцами по сравнению с образцами, отвержденными без применения магнитного поля. Этот эффект был особенно выражен для образца с очевидным градиентным распределением MLGO, полученного с использованием трихлорметана в качестве разбавителя смолы.



**Рисунок 1.** Этапы исследования: 1. Схема получения мультифункционального наполнителя на основе оксида графена, магнитных и ап-конверсионных наночастиц. 2. Фотографии эпоксидных композитов. 3. Скорость износа для полученных эпоксидных композитов при частоте 5 Гц и нагрузке 10 Н.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-42-10012

УДК57.089.67

## ПКМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТОМ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ 2,5D-КАРКАСОВ В РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ОРТОПЕДИИ

**Герасимова Д.С., Шульгин А.В., Молоканов Г.О., Селякова Д.Ю., Молоканова (Москалюк) О.А.**

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

*E-mail: dst-678677g@mail.ru*

**Ключевые слова:** костная инженерия, реконструктивная ортопедия, композит с повышенной биоактивностью, полимерный композит, суперконструкционный полимер, 2,5D-каркасы.

Создание материала с оптимальными свойствами для замещения костной ткани и лечения переломов остается актуальным вопросом для медицинского и научного сообщества. Последние достижения в разработке биоматериалов открывают новые возможности для изучения современных стратегий инженерии костной ткани. Перспективной стратегией для лечения костных дефектов является создание композитных материалов, которое позволяет придать исходному материалу особые свойства, превосходящие традиционные по упругим, прочностным, биологическим и другим характеристикам. Композиционный материал состоит минимум из двух фаз, компоненты которых не должны каким-либо образом поглощать друг друга или растворяться в одной из фаз. Полимерной матрицей для создания будущего композита становятся как природные, так и синтетические полимеры.

Целью нашей работы было создание 2,5D-каркасов на основе композитного материала, из полимерной матрицы – полиэфирэфиркетона и наполнителя минерального происхождения – гидроксиапатита.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полукристаллический высокотемпературный полимер с химической формулой  $(-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-C_6H_4-O-)_n$ . Помимо высокой прочности, ПЭЭК обладает биосовместимостью, и достаточной гибкостью, свойственной нативной кости. Однако ввиду инертности материала ученые применяют различные подходы для решения этой проблемы и повышения его биологической активности. Например, добавление наноструктурной керамики или биоактивных молекул различной природы. В нашей работе использовался ПЭЭК, синтезированный в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета имени Х. М. Бербекова

Имитирование состава костной ткани — одна из стратегий модификации синтетических полимерных материалов. Гидроксиапатит (ГА) состоит из фосфата кальция  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ , который является основным химическим компонентом костной ткани ( $\approx 70$  мас.%) и используется как биоактивный покрывающий материал, увеличивающий остеоинтеграцию. Аморфный ГА и ионзамещенный ГА проявляют лучшие свойства биоразложения и, таким образом, более способствуют прикреплению клеток и остеогенной дифференцировке. В нашей работе использовался синтетический гидроксиапатит, изготовленный и предоставленный кафедрой неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета.

В лаборатории полимерных и композиционных материалов «SmartTextiles» БФУ им. И. Канта были получены экспериментальные образцы композита путем смешения в расплаве полимера с использованием двухшнекового микросмесителя Xplore MC15 HT Micro Compounder. На лабораторном оборудовании были отработаны температурно-временные режимы смешения полимера и высокодисперсного наполнителя, позволяющие получить композитные филаменты заданного форм-фактора. Концентрации наполнителя варьировались в диапазоне от 0,1% до 1%.

С помощью универсальной испытательной машины Instron 34TM-10 проводилась оценка механических свойств экспериментальных образцов композитных филаментов в режиме одноосного растяжения. Базовая длина образцов была 150 мм, скорость растяжения составила 10 мм/мин. В результате эксперимента были получены диаграммы растяжения, на основе которых были определены прочность при разрыве, удлинение при разрыве, предел текучести при растяжении и начальный модуль упругости. Показано, что малые концентрации наполнителя способствуют повышению пластичности полимерной матрицы в 2 раза (удлинение при разрыве повышается до 10%).

С помощью пластиковой канвы были изготовлены 2,5D-каркасы методом полотняного плетения, когда филамент оплетает другие филаменты каркаса. Размеры 2,5D-каркасов составляли 20×15 мм. Расстояние между филаментами при плетении варьировалось от 0,01 до 0,15 мм. Изготовленные 2,5D-каркасы были переданы на клеточные испытания с целью оценки показателей кинетики культуры: жизнеспособности и пролиферации.

### Благодарность

Работа выполнена в лаборатории «полимерные и композиционные материалы «SmartTextiles» МНИЦ «Когерентная рентгеновская оптика для установок Мегасайенс» БФУ им. И. Канта в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

УДК 539.4.015

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СФЕРОПЛАСТИКОВ

**Герасимова Е.В., Серый П.В.**

НИЦ «Курчатовский институт» -ЦНИИ КМ «Прометей»

E-mail: majique@mail.ru

**Ключевые слова:** эпоксидное связующее, эпоксидная смола, ангидридный отвердитель, аминный отвердитель, сферопластик, модификатор, полимерные композиционные материалы.

В настоящее время для создания современных аппаратов морской техники широко используются полимерные композиционные материалы (ПКМ), сочетающие в себе необходимую функциональность и высокую технологичность. Одним из таких ПКМ является сферопластик, используемый в качестве блоков плавучести в глубоководных аппаратах. Сферопластик – ПКМ, состоящий из матрицы - полимерного связующего и наполнителя - полых стеклянных микросфер. На сегодняшний день одной из актуальных задач судостроения является разработка нового сферопластика, способного сочетать диаметрально противоположные свойства: высокую прочность при низкой плотности.

Настоящая работа посвящена разработке составов связующих, обеспечивающих прочностные свойства на сжатие сферопластика не ниже 110 МПа при плотности не выше 710 кг/м<sup>3</sup> по требованию проектантов.

Цель работы – исследование влияния состава связующих на их технологичность, физико-механические и реологические свойства.

Для исследования была выбрана высокофункциональная азотсодержащая эпоксидная смола ДЭДАДФМ, имеющая низкую плотность и хорошие показатели по прочности с различными видами отвердителей. В качестве отвердителей были выбраны ангидридный отвердитель изо-МТГФА, обычно используемый для материалов с высокой прочностью, и аминные отвердители различной природы: отвердитель №1 на основе низкомолекулярного полиамида и отвердитель № 2 – аминный отвердитель ароматического ряда. Экспериментально были установлены технологические параметры получения материала связующих для литьевого сферопластика. Изготовление материала производится поэтапно: замешивание, нагрев и выдержка в печи, охлаждение на воздухе. Компоненты смешивались при комнатной температуре на механической мешалке в течение 10 минут. Отверждение происходило поэтапно: первые сутки – при комнатной температуре, вторые сутки в течение 6 ч при 60 С<sup>0</sup>, далее 18 ч при 75 С<sup>0</sup>; третьи, четвертые и пятые сутки – при 90 С<sup>0</sup>; шестые сутки – при 120 С<sup>0</sup>.

После отверждения образцов связующих была произведена их механическая обработка для испытания материала на прочность на сжатие по ГОСТ 4651-2014 и измерения плотности материала. Получены следующие результаты: максимальная прочность на сжатие образцов связующих с применением ангидридного отвердителя составила 159 МПа при плотности 1190 кг/м<sup>3</sup>, с применением аминных отвердителей – 154 МПа при плотности 1130 кг/м<sup>3</sup>.

Сферопластики, изготовленные с применением связующего на ангидридном отвердителе, по результатам испытаний обладают следующими свойствами: прочность на сжатие 118 МПа, плотность 710 кг/м<sup>3</sup>.

Сферопластики, изготовленные с применением связующего на основе аминных отвердителей, показали при испытаниях прочность на сжатие от 129 МПа до 136 МПа при плотности 670 кг/м<sup>3</sup>.

Таким образом, в результате проведенных исследований и испытаний были установлены состав связующего – азотсодержащая эпоксидная смола ДЭДАДФМ с аминными отвердителями №1 и №2 – и его технологические параметры изготовления, обеспечивающие наилучшие физико-механические свойства как связующего (прочность на сжатие 154 МПа при плотности 1130 кг/м<sup>3</sup>), так и перспективного сферопластика (прочность на сжатие 129 МПа при плотности 670 кг/м<sup>3</sup>) в соответствии с требованиями проектантов применительно к изделиям морской техники.

УДК 678.8, 621.78

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ FDM-ПЕЧАТИ И МЕТОДОВ ПОСТОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ИЗ ABS ПЛАСТИКА

Потапов А.А.<sup>1</sup>, Говоров И.С.<sup>1</sup>, Гнидина И.В.<sup>1</sup>, Малахо А.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Тульский государственный университет

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: potapov-kristall@mail.ru

**Ключевые слова:** FDM-печать, параметры печати, физико-механические свойства, постобработка.

3D-печать широко используется в таких отраслях, как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение и производство по индивидуальным заказам в биомеханике. Среди известных на сегодняшний день методов 3D-печати метод FDM (Fused-Deposition Modeling) является самым популярным в мире благодаря способности легко адаптироваться под любые задачи и максимально быстро запускать изделия сложной геометрии в производство при минимальных затратах. Параметры FDM-печати оказывают значительное влияние на физико-механические свойства и качество напечатанных изделий, а также на время печати. Характеристики готового изделия зависят от подбора технологических параметров.

Однако в силу специфики процесса печати, связанной с послойным формированием, изделия, изготовленные методом FDM-печати обладают рядом недостатков. Основными и существенными недостатками являются: высокая шероховатость поверхности готового изделия, возникающая из-за послойного осаждения нити; микропоры, возникающие в полимере при послойной печати.

Недостатки могут быть минимизированы подбором оптимальных технологических параметров печати. Но ввиду того, что зависимость характеристик будущего изделия от технологических параметров FDM-печати является нелинейной, только подбор таких параметров не даст оптимального результата. Поэтому в последнее время в качестве дополнения к подбору оптимального сочетания параметров печати все чаще рассматриваются различные методы так называемой постобработки, применяемой к уже готовому изделию или образцу по окончании процесса FDM-печати.

В настоящее время основными термопластами, используемыми при FDM-печати вследствие низкой температуры плавления, являются ABS, ПЛА и ПА. Именно поэтому в качестве термопластичного материала в работе рассматривается один из этих материалов – ABS-пластик.

В работе проведены экспериментальные исследования влияния параметров печати на физико-механические свойства образцов из ABS-пластика (марки REC), изготовленных методом FDM. Из всех параметров FDM-печати угол наклона растра, ориентация печати и процент заполнения являются ключевыми, оказывающими наибольшее влияние на механические свойства и анизотропию образцов. По результатам исследований наиболее высокие характеристики наблюдаются у образцов с углом наклона растра 0° и 100% заполнением, у которых высота слоя составила 0,2 мм. Также проведено исследование влияния постобработки на физико-механические свойства. В работе применялись несколько методов постобработки. По результатам экспериментальных исследований термическая постобработка в вакуумном пакете демонстрирует наилучший результат по физико-механическим свойствам и качеству поверхности. Результаты испытаний напечатанных образцов сравнивались с результатами испытаний постобработанных образцов. В результате применения данного метода постобработки прочность на растяжение образцов увеличилась на 10%, а пористость снизилась на 80%, шероховатость при этом снизилась на 90%. Улучшения физико-механических свойств после постобработки можно объяснить заполнением межслойных пустот вследствие подплавления материала образца.

По результатам проведенного исследования можно считать, что, варьируя параметры печати и выбирая методы постобработки можно получить изделия, изготовленные методом FDM-печати, с улучшенными физико-механическими характеристиками.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта ректора ТулГУ для обучающихся по образовательным программам высшего образования программ магистратуры ЭИИТ/23/01/ГРР\_М от 12.12.2023 и при финансовой поддержке комитета Тульской области по науке и инноватике в рамках соглашения №10 от 07.09.2022.



УДК 544.6.018.47-036.5

## РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ CO<sub>2</sub> В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

Головачева А.А.<sup>1,2</sup>, Казарина О.В.<sup>1,2</sup>, Марков А.Н.<sup>1</sup>, Головкина А.И.<sup>1</sup>, Маркин З.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

E-mail: a.golovachiova@yandex.ru

**Ключевые слова:** диоксид углерода, ионная жидкость, сверхшитые полимеры, циклические карбонаты, гетерогенный катализ.

Диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) является одним из основных факторов глобального изменения климата, что делает разработку эффективных и экономичных методов улавливания и хранения CO<sub>2</sub> важной целью для человеческого сообщества. Более того, конверсия CO<sub>2</sub> в высокоценные продукты наиболее привлекательна, поскольку CO<sub>2</sub> является широко распространенным, дешевым и возобновляемым источником углерода C1. Связывание CO<sub>2</sub> с трехчленными кольцевыми соединениями, такими как эпоксиды, посредством реакции циклоприсоединения является одним из наиболее широко изученных путей фиксации, вследствие преодоления термодинамической инертности молекулы CO<sub>2</sub> и 100% экономии атомов (Рис. 1).

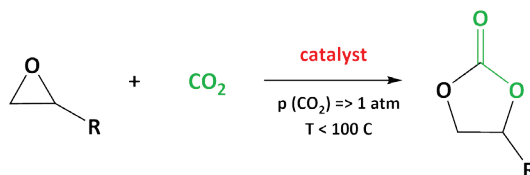


Рисунок 1. Циклоприсоединение CO<sub>2</sub> к оксидам алкенов для синтеза циклических карбонатов (ЦК).

Для данной реакции было разработано множество гомогенных и гетерогенных катализаторов, причем предпочтение отдается твердотельным пористым материалам из-за простоты в отделении продуктов и легкой рециркуляции катализатора. Пористые органические полимеры на основе ионных жидкостей (ПИЖ) являются многообещающими кандидатами для эффективной адсорбции и каталитического превращения CO<sub>2</sub> в циклические карбонаты. Введение фрагментов ионных жидкостей (ИЖ) в полимерную структуру позволит объединить их преимущества: большая удельная площадь поверхности и высокая микропористость полимерной структуры эффективны для улавливания CO<sub>2</sub>; ИЖ обладают сродством к CO<sub>2</sub>, а их анионы являются активными нуклеофилами для раскрытия эпоксидного кольца, что обычно является стадией, определяющей скорость циклоприсоединения CO<sub>2</sub>. Одной из проблем разработки ПИЖ заключается в том, что удельная площадь поверхности и содержание ионов противоречат друг другу в процессе синтеза, в результате чего ПИЖ либо имеют большую удельную площадь поверхности, но чрезмерно низкое содержание ионов, либо высокое содержание ионов, но чрезмерно малую площадь поверхности.

Нами разработаны высокопористые полимерные катализаторы для конверсии CO<sub>2</sub> в циклические карбонаты на основе имидазолия с различными функциональными группами (-COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH и др.) и противоионами (-Cl, -Br, -I). Катализаторы обладают сшитой полимерной структурой (что делает их нерастворимыми во всех органических растворителях), обладают высокой удельной площадью поверхности (до 750 м<sup>2</sup>/г) и обильной пористостью. Исследовано влияние различных факторов (соотношение мономеров, тип растворителя, условия сополимеризации) на степень вхождения фрагмента ионной жидкости в полимерную структуру и удельную площадь поверхности катализатора. Также, произведен скрининг катализаторов в реакции синтеза циклических карбонатов на основе CO<sub>2</sub> и ряда оксидов алкенов, что позволило выявить связь между функциональным составом ионного фрагмента катализатора и выходом/селективностью целевого продукта. Адсорбционная емкость полученных катализаторов достигает 0,83 моль/г CO<sub>2</sub>, а выход целевого продукта более 90% при каталитической реакции в условиях 70 °C и 3 атм CO<sub>2</sub> происходит менее, чем за 5 ч.

Основная часть исследования выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Исследование адсорбционной ёмкости полученных катализаторов выполнено в рамках исполнения государственного задания № FSSM-2024-0006 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



УДК 691.175.5/8

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ ГЕЛЕЙ АНИЗОТРОПНЫХ И ИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ

**Голубков С.С., Морозова С. М.**

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

E-mail: GolSerg97@yandex.ru

**Ключевые слова:** коллоидные гели, реология, наночастицы.

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) представляет собой стержнеподобные наночастицы, полученные кислотным гидролизом целлюлозных волокон. Из-за комплекса уникальных свойств НКЦ представляет интерес в таких областях науки как медицина, косметология или пищевая химия. Физические сшитые коллоидные гели на основе НКЦ обладают тиксотропными свойствами, что позволяет применять их в качестве чернил для экструзионной 3Д печати. Существующие способы получения физических гелей на основе НКЦ включают добавление соли для достижения высокой ионной силы, привитие к НКЦ термочувствительных полимеров, а также взаимодействие с противоположно заряженными неорганическими частицами. В данной работе впервые продемонстрировано образование физических гелей на основе НКЦ и латексных наночастиц и изучено их температурное поведение.

Целью работы является исследование реологических свойств коллоидных гелей на основе НКЦ и латексных наночастиц с различным соотношением компонентов. Было исследовано фазовое состояние коллоидной системы на основе смеси НКЦ и латекса 1Н,5Н,5Н-октафторпентилметакрилата с различными массовыми концентрациями и различным соотношением компонентов. Показано, что при соотношении НКЦ/латекс от 0,25 до 2,0 и общей концентрации выше 7 масс. % система находится в состоянии геля. При исследовании реологии гелей был обнаружен эффект куполообразного увеличения модуля накопления,  $G'$ , с увеличением нагрузки,  $\gamma$ , который наблюдался только при определенном соотношении НКЦ/латекс (Рис. 1а) и выше определенной концентрации (рис. 1б).

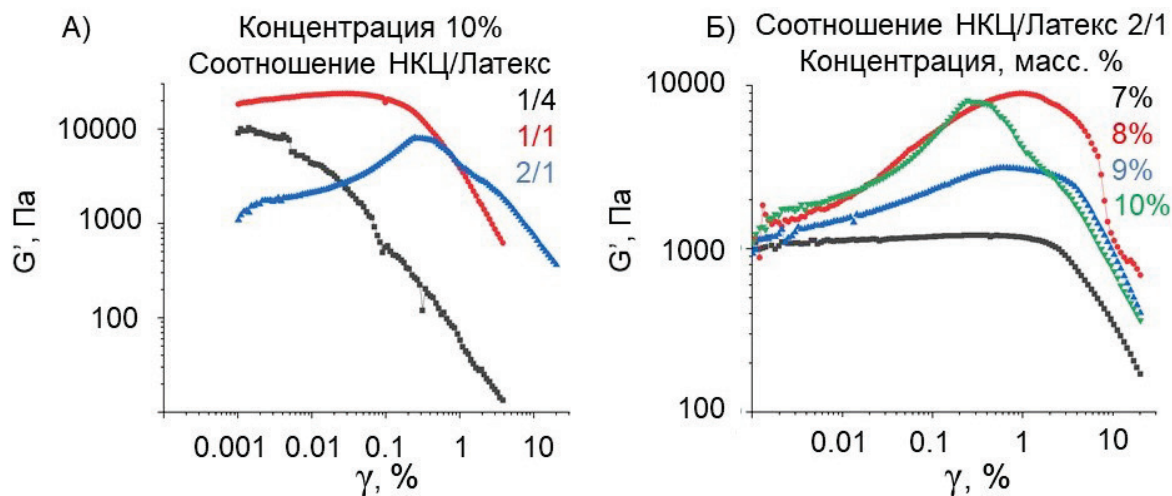


Рисунок 1. Реологические свойства коллоидных гелей

В результате исследований было продемонстрировано наличие эффекта увеличения модуля накопления с 1300 Па при деформации 0,001% до 8000 Па при 0,24% для системы с массовым соотношением НКЦ/Латекс равным 2/1 (рис. 1а). Для выявленного соотношения были исследованы концентрационные зависимости и показано, что обнаруженный эффект проявляется только при концентрациях выше 7 масс. % (рис. 1б). Мы предположили, что данный эффект связан с фазовым состоянием полимера в латексных частицах: при комнатной температуре полимер находится вблизи температуры стеклования и размягчается при нагрузке, приводя к образованию капиллярного геля с НКЦ. Реологические исследования при пониженных температурах (5 °С) показали отсутствие эффекта, что подтверждает нашу гипотезу. Дальнейшая работа направлена на изучение структуры полученных гелей и ее взаимосвязи с реологическими данными.

### Благодарность

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

УДК 678.7:541.6

## ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЖНОГО СМЕКТОГЕННОГО МЕЗОМОРФИЗМА У ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНА

**Горбачев С.А.<sup>1,2</sup>, Зуев В.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова

<sup>2</sup> Университет ИТМО

E-mail: stas89755@mail.ru

**Ключевые слова:** димеры, олигомеры, водородные связи, смектогенный мезоморфизм, жидкие кристаллы.

В условиях бурного развития информационных технологий большое внимание отводится созданию новых материалов для передачи и хранения информации. Основным классом таких материалов являются жидкокристаллические (ЖК) соединения. Оптимизация свойств этих материалов для применения в оптоэлектронике – важная задача, обусловленная созданием сырьевой базы для промышленности в Российской Федерации. Синтез ЖК-олигомеров в соответствии с теоретическим рассмотрением Flory позволяет моделировать конформационное поведение сложноустроенных ЖК-полимеров.

В данной работе был получен новый набор ЖК-олигомеров на основе производных адамантана, в котором в качестве мезогенных фрагментов были использованы дигидроксифенил и гидроксидицианобифенил. Использование адамантана в качестве центрального звена позволяет задавать определенную ориентацию полученных соединений в пространстве. Подобный подход приводит к формированию жидкокристаллического состояния, которое возникает благодаря создаваемой структуре и дипольной архитектуре полученных соединений. Мезоморфные свойства и структуры были исследованы в ходе ИК, ЯМР, ДСК и поляризационной оптической микроскопии. Было выявлено, что формирование жидкокристаллического состояния обусловлено структурными особенностями полученных ЖК-олигомеров.

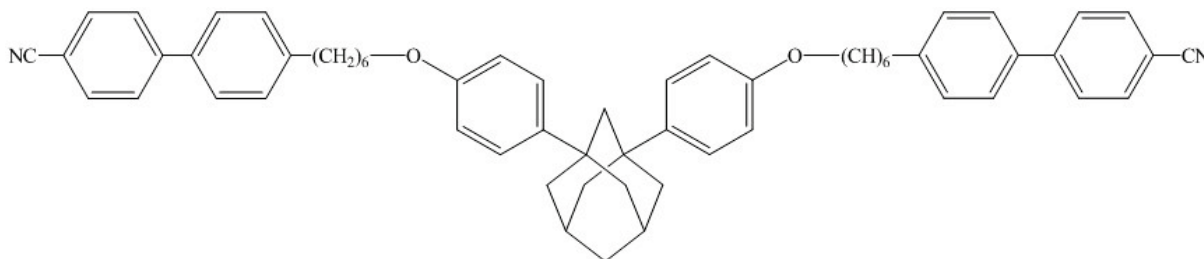


Рисунок 1. Жидкокристаллический олигомер на основе адамантана

УДК 544.476:661.183.123.2

## СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ТЕРМООБРАТИМЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Горшкова Р.М., Слободова Д.А., Ремнев В.Е.

ООО «МЕЗОН»

E-mail: gorshkova.raisa@gmail.com

**Ключевые слова:** пектиновые полисахариды, термообратимые гидрогели, биополимеры, системы доставки лекарств, медицина.

Развитие и укрепление фармацевтической отрасли Российской Федерации требует новых решений в области разработки инновационных высокоэффективных форм новых и уже известных лекарственных препаратов. Решением проблем развивающейся резистентности, новых болезней и недоступности некоторых импортных компонентов и препаратов является разработка новой лекарственной формы в виде системы доставки, способной усилить и пролонгировать эффект действующего вещества, а также доставить его в очаг воспаления. Перспективной основой для создания высокочувствительной системы доставки со специальными свойствами являются термообратимые гидрогели на основе биополимеров. Такие гидрогели наиболее точно отвечают требованиям, предъявляемым к компонентам медицинского назначения, являясь биodeградируемыми, биосовместимыми и нетоксичными, а также обладают уникальными свойствами, присущими биополимерам, усиливающими терапевтический эффект. Помимо лучшей совместимости с организмом, технико-эксплуатационные свойства систем доставки на основе термообратимых гидрогелей значительно выше. Внедрение лекарственного препарата в текучем состоянии обеспечивает однородность дисперсии в гидрогеле, а термочувствительный переход позволяет избежать его резкого высвобождения и метаболизма первого прохождения. Использование термообратимых гидрогелей в системах доставки не требует дополнительного введения в состав композиции денатурирующих сшивающих агентов, что обеспечивает безопасность их применения. Особый интерес представляют некрахмальные полисахариды, в частности пектиновые, благодаря способности образовывать нативную сшивку с ионами кальция. Несмотря на повышенный спрос, процесс гелеобразования до конца не изучен, особенно для пектиновых полисахаридов и их производных.

Для применения в медицине необходимо использовать химически чистые вещества, что является сложной задачей в области получения пектиновых полисахаридов, представляющими собой продукты распада высокомолекулярного полисахаридного матрикса, отличающиеся по структуре и свойствам. Для получения пектиновых полисахаридов в виде чистых изолированных фракций был использован метод комбинированного фракционирования, основанный на совмещении стадии гидролиз-экстракции и фракционирования. Были изучены физико-химические характеристики изолированных фракций пектиновых полисахаридов, а именно содержание остатков звеньев галактуроновой кислоты, степень ее этерификации, молекулярная масса и содержание ионов кальция, установлена их взаимосвязь со степенью набухания. Был изучен фазовый переход изолированных фракций, установлено, что изменение температуры фазового перехода практически не зависит от кислотности среды. Были определены критические значения температуры фазового перехода для каждой изолированной фракции, что позволило с использованием уравнения Флори рассчитать значения  $\theta$  – температуры водного раствора гидрогеля, доказывающие термообратимые свойства полученных веществ.

Высокомолекулярные изолированные фракции пектиновых полисахаридов обладают уникальными эксплуатационными свойствами, позволяющими использовать нативные гидрогели для иммобилизации лекарственных препаратов. На примере модельного препарата метилурацила, были получены гидрогелевые функциональные композиции, изучена степень связывания лекарственного вещества, степень набухания композиций и степень высвобождения лекарственного препарата. Установлено, что отсутствие противоионного агента в композициях приводит к увеличению степени набухания, и, как следствие, к невыраженному пролонгированному эффекту высвобождения препарата. Было изучено влияние противоионного агента в виде белков растительного и животного происхождения на контролируемое и пролонгируемое высвобождение. Установлено, что использование белков растительного происхождения способствует пролонгации высвобождения модельного препарата, а также позволяет формировать системы доставки в виде капсул для перорального применения. Использование белков животного происхождения позволяет формировать микро- и нанокапсулы для инъекционных систем доставки, обладающих выраженным пролонгируемым эффектом высвобождения модельного препарата. Был установлен механизм формирования стимулчувствительных систем доставки лекарственных веществ с пролонгируемым контролируемым высвобождением, позволяющий иммобилизовать широкий ряд препаратов.

Таким образом, термообратимые гидрогели на основе пектиновых полисахаридов являются перспективным материалом для создания высокоэффективных систем доставки лекарственных препаратов для терапии широкого ряда заболеваний.

УДК 617.3; 615.477

## ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ НИТРИДА ГАФНИЯ В ПОКРЫТИЯХ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Гребенщикова М.М., Миронов М.М.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*E-mail: grebenshikova.marina@yandex.ru*

**Ключевые слова:** нитрид гафния, нитрид титана, натуральные полимеры, наноккомпозит, конденсация из плазменной фазы.

Изготовление ряда изделий медицинского назначения и их частей из полимеров натурального происхождения имеет определенные преимущества, а модификация таких полимеров повышает конкурентоспособность готовых изделий.

Молярная стандартная энтальпия образования нитрида гафния составляет по модулю 88 ккал/моль, что больше, чем у циркония и титана. Нитрид гафния в наноккомпозите имеет повышенную биологическую стойкость и совместимость материалов с тканями живого организма и отвечает жестким медико-техническим требованиям.

Исследовали получение наноккомпозиционных многослойных покрытий из нитрида гафния и титана по ионно-плазменной технологии электродугового испарения КИБ (Metal Vapor Vacuum Arc – MeVVA) на промышленной ионно-плазменной установке ННВ 6,6 И1 в условиях вакуума при давлении азота 0,05-0,5 Па. Конденсация покрытий из плазменной фазы на поверхность коллагенового полимера (ортопедической кожи) с низкой термостойкостью в 100 °С и объемно-пористой структурой представляет определенные технические трудности. Покрытие конденсировали при токах испарителя 70-90 А по прерывистому режиму (с остановом для снижения температуры) и при отсечке опорного потенциала.

Получили чешуйчатую структуру покрытия толщиной 0,5-3,0 мкм и твердостью 15-21 ГПа. Такая структура не препятствует газо- и влагопроницаемости натурального материала. Пористость сохранилась в пределах 45-50%, а средний размер пор, измеренный на порометре Porolux100, составил 1,7 мкм. На рисунке 1 показан внешний вид покрытия на коллагеновой подложке.

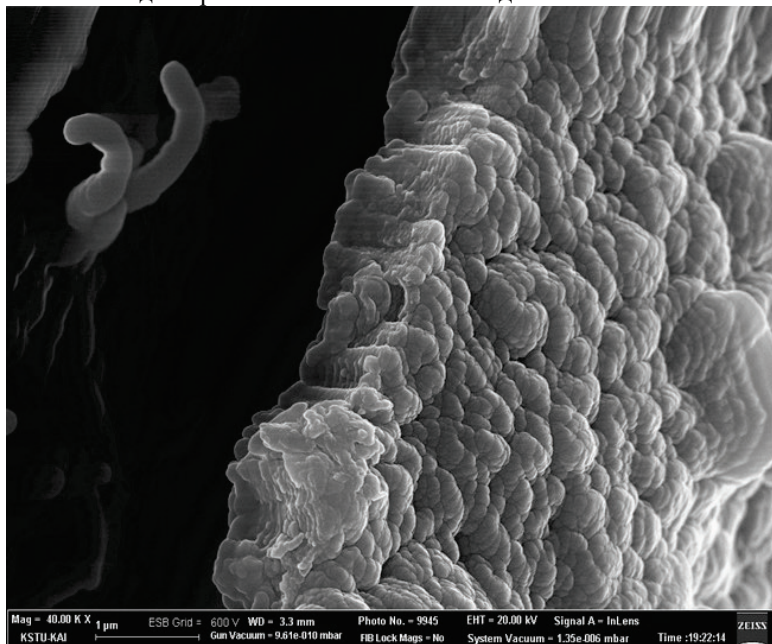


Рисунок 1. Поверхность натурального коллагенового полимера с многослойным покрытием

Наличие нанофазы из нитрида гафния на поверхности и в составе покрытия, установленное энергодисперсионным анализом, определяет антимикробные и грибостойкие свойства материала. Полимерный материал с наноккомпозиционным покрытием проявляет барьерные свойства, останавливая выход элементов, признанных токсичными – и в первую очередь, хрома, из толщи кожаной основы. Хром, входящий из несвязанного хромового дубителя кожи ортопедической на поверхность контакта с живым организмом, по результатам рентгенофлуоресцентного анализа сокращается количественно более чем в  $10^3$  раз. Ортопедический материал на основе натурального кожаного коллагенсодержащего полимера с многослойным наноккомпозиционным покрытием из нитридов титана и гафния перспективен для производства культеприемников протезов и стелек ортопедических для медицины.

УДК 544.72

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ АДГЕЗИИ ЭПОКСИ-ПОЛИМЕРНЫХ КОПОЗИЦИЙ

**Григорьева Т.А.**

<sup>1</sup> Ухтинский государственный технический университет

E-mail: tgriroryeva@igtu.net

**Ключевые слова:** эпоксидные полимеры, адгезия, метод латинского квадрата.

Экспериментально определены оптимальные условия проведения исследований адгезии эпоксидной матрицы, модифицированной оксидом алюминия на металлическом субстрате.

В основе оптимизации условий определения краевого угла лежит дробно-факторный эксперимент, спланированный по схеме латинского квадрата, который позволяет быстро выделить факторы, значимо влияющие на исследуемый процесс, оптимальные значения которых устанавливаются далее традиционным способом.

Изучалась степень влияния трех факторов: температура перемешивания (фактор А), время контакта наполнителя с эпоксидной матрицей (В), концентрации наполнителя  $-Al_2O_3$  (С) при четырех разных значениях для каждого фактора ( $m=3$ ;  $n=4$ ), что соответствует латинскому квадрату размерностью  $4 \times 4$ . Латинский квадрат представляет собой квадратную таблицу, составленную из 16 элементов с таким расчетом, чтобы для любого элемента сочетание факторов А, В и С повторялось только один раз.

Эффективность воздействия исследуемых факторов на значения краевого угла оценивается по критерию Фишера: дисперсионное отношение (F), превышающее табличное, подтверждает значимость влияния данного фактора.

Для исследований использовалась матрица состава: олигомер - эпоксидная смола ЭД-20 + отвердитель i-МТГФА, в соотношении 100:80 массовых частей (соотношение компонентов определено на основании анализа литературных данных). Оценка адгезии исследуемого материала выполнялась на основании значений краевого угла смачивания. Измерения краевого угла смачивания проводились с помощью оптического прибора OCA-15EC DataPhysics Instruments GmbH по методу лежащей капли. Фиксированный объем подготовленной смеси, в нагретом состоянии помещался на поверхность субстрата при помощи шприца с тонкой иглой ( $d=0,6$  мм), одновременно включалась функция динамического слежения.

Далее измерения краевого угла осуществлялись при комнатной температуре в процессе динамического слежения с фиксированием показаний через каждый 10 секунд до окончания изменений значений краевого угла (выход кривой зависимости значений краевого угла от времени на прямую). Для каждого образца время слежения не превысило 90 минут.

Сравнение полученных дисперсионных отношений с табличным значением критерия Фишера показывает, что температура, продолжительность контакта матрицы и наполнителя и концентрация оксида оказывают значимое влияние на адгезию эпоксидного связующего и оптимальное значение необходимо определять отдельно для каждого из этих факторов.

На основании полученных данных были установлены оптимальные условия проведения исследования, при которых наблюдается максимальный эффект введения оксида на смачивание (экстремумы на кривых зависимости значений краевого угла от исследуемого параметра).



УДК 541.64

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ: ПРИРОДОПОДОБНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И «ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ

Гришин Д.Ф.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского  
E-mail: grishin@ichem.unn.ru*

Ключевые слова: синтез полимеров, контролируемая радикальная полимеризация, органический фотокатализ.

Природоподобные технологии направлены на использование принципов и закономерностей, заложенных природой и доказавших свою эффективность сотнями миллионов лет, для решения современных проблем развития цивилизации. В частности, применительно к химии полимеров, природа, несомненно, является более квалифицированным синтетиком, чем человек, поскольку синтезируемые в природе полимеры могут иметь молекулярную массу в несколько десятков и даже сотен миллионов углеродных единиц, что недостижимо в условиях лабораторного синтеза. При этом природные полимеры характеризуются строго заданной структурой и функциональностью. Причем синтез таких биополимеров в природе происходит в мягких температурных условиях из простых реагентов, например, углекислого газа, кислорода и азота, причем фактически без образования побочных продуктов, загрязняющих окружающую среду. Принципы экологичности, энергоэффективности, целесообразности и атомной экономии – ключевые аспекты природоподобных технологий, которыми должен руководствоваться квалифицированный химик-синтетик.

В обзорном докладе проанализированы современные тенденции развития контролируемой радикальной полимеризации или радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей в аспекте активно развиваемых в последнее время концепций «зелёной» химии и природоподобных технологий. Рассмотрены основные достоинства, недостатки и ограничения применения органического катализа и фотооблучения для направленного синтеза полимеров и макромолекулярных структур в условиях радикального инициирования.

Приведены оригинальные результаты в области радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей, полученные в нашей лаборатории в рамках развития концепции природоподобных технологий. В частности, нами разработаны эффективные подходы к контролируемому синтезу гомо- и сополимеров на основе широкого круга мономеров, а также наноразмерных полимерных структур с использованием оригинальных каталитических систем, не содержащих атомы металла в своем составе (принцип «экологичности»). Указанные каталитические композиции при использовании их в низких концентрациях на уровне миллионных долей (принцип «атомной экономии») позволяют проводить направленный синтез широкого круга гомо- и сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и свойствами (принцип «целесообразности») при комнатной температуре (принцип «энергоэффективности») в условиях облучения светом видимого диапазона, причем как в отсутствии, так и в присутствии кислорода воздуха.

Фактически, предложенные методы контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального инициирования и органического катализа близки к процессам фотосинтеза макромолекул, протекающим в живой природе.

Приведены конкретные примеры и проанализированы перспективы практического применения методов контролируемой радикальной полимеризации и природоподобных технологий для синтеза промышленно значимых и высокотехнологичных полимеров.

### **Благодарность**

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00130).

УДК 54

## ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРЛАМУТРА

**Грозова Н.А., Кобыхно И.А., Толочко О.В.**

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

*E-mail: grozova\_natalia@mail.ru*

**Ключевые слова:** прозрачные композиты, стеклянные чешуйки, термопластичный полиуретан.

Композитные материалы уже давно используются для реализации множества функциональных возможностей в объемных деталях, которые не могут быть достигнуты с использованием материалов одного класса. В частности, биологические композиты, такие как дерево и раковины моллюсков, являются яркими примерами того, как строительные блоки с довольно слабыми внутренними свойствами могут быть собраны в иерархические структуры с множеством уникальных функциональных связей. Такие структуры способны адаптироваться к внешним условиям. Воспроизведение микроструктурных особенностей природного перламутра представляет большой интерес для получения полимерных композиционных материалов с уникальными механическими свойствами. Перламутр представляет собой композиционный материал, состоящий из арагонитовых нано-пластин в органической матрице. Нано-пластины сдвинуты друг относительно друга и имеют минеральные мостики связи, которые обеспечивают прекрасную сдвиговую прочность и высокую трещиностойкость. Кроме того, такие упорядоченные наноструктуры достигли необычного уровня оптической прозрачности.

Оптически-прозрачные композиционные материалы изготавливались по растворной технологии. В раствор ТПУ (ООО «НПФ «Витур») добавляются стеклянные чешуйки (Glassflake Ltd.) различной толщины 1, 3, 5, 0,75 и 0,5 мкм. Далее полученные пленки-прекурсоры (40 мкм) прессуются при температуре 177 °С в течении 15 мин с давлением 0,3 МПа. По этой технологии изготавливали образцы толщиной 500 мкм с содержанием наполнителя 5, 10, 16 и 31 об.%. Измерение оптического пропускания проводили на спектрофотометре Analytik Jena Specord 40 в диапазоне длин волн 320-1100 нм. Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной машины Shimadzu AGS-100 kNX при разных скоростях деформации (1; 0,1; 0,01 и 0,001 с<sup>-1</sup>).

Механические свойства получаемых композитов прежде всего связаны с взаимодействием матрицы и наполнителя. Значительное влияние на прочностные свойства будет оказывать толщина чешуек, т.к. при уменьшении толщины чешуек будет увеличиваться площадь их поверхности и, следовательно, адгезия между составными компонентами композиционного материала. Расчет отношения площади поверхности к объему для чешуек с различной толщиной можно увидеть, что для чешуек с толщиной 5 мкм это значение составляет 433 мм<sup>-1</sup>, а для чешуек толщиной 0,5 мкм 4033 мм<sup>-1</sup>. Влияние размера наполнителя хорошо видно из результатов испытания на растяжение. При увеличении степени наполнения происходит рост предела текучести и снижение удлинения до разрушения приводя к хрупкому разрушению. При чем скорость роста предела текучести зависит от толщины чешуек и с ее ростом он останавливается. Например образцы наполненные чешуйками с толщиной 5 мкм при максимальной степени наполнения 31 об.% изменяют значения в 2-2,5 раз больше (в зависимости от скорости деформации).

Таблица 1 – Зависимость предела текучести (МПа) от толщины чешуек и скорости деформации

Толщина чешуек (мкм)/скорость деформации (с <sup>-1</sup> )	1	0,1	0,01	0,001
0,5 мкм	30,68	30,35	25,65	22,73
5 мкм	10,27	6,18	3,33	3,69
Чистый ТПУ	4,62	4,38	4,10	3,37

При анализе оптических свойств, можно сделать вывод что спектры полученных образцов имеют схожий край поглощения около 350 нм, оптическое пропускание в пределах 94-97 %. На оптическое пропускание так же оказывает влияние толщина чешуек. При отдельных длинах волн наблюдается эффект, что в начале с ростом концентрации происходит резкое снижение пропускания (5 об. %), а затем его рост (10 об. %). Объяснить этот явление можно тем, что при малых концентрациях наполнителя в образце высокая степень разориентировки чешуек относительно плоскости образца, которая приводит к оптическим потерям из-за увеличения пути прохождения света и внутренним отражением на границе раздела полимер-наполнитель. В итоге можно сказать, что КМ (ТПУ-СЧ) обладает высоким оптическим пропусканием, имея при этом так же высокие прочностные свойства. Это делает их интересными для дальнейшего изучения.

УДК 66.081.6

## ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ 1-УНДЕЦЕНОЛА В БОКОВУЮ ЦЕПЬ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА

**Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Борисов И.Л., Баженов С.Д.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru*

**Ключевые слова:** полиорганосилоксаны, мембранное газоразделение, дымовые газы.

Мембранное газоразделение является привлекательной технологией улавливания CO<sub>2</sub>, которая обладает следующими преимуществами по сравнению аминной очисткой: простота эксплуатации, компактность, модульность, легкость масштабирования, экологичность, безреагентность. Мембранные процессы также хорошо подходят для модернизации и комбинирования с другими методами разделения. Основной проблемой, связанной с применением мембранной технологии для извлечения CO<sub>2</sub> из дымовых газов, является низкое давление исходного потока, которое не позволяет создать высокую движущую силу для процесса. Сжатие потоков дымовых газов экономически нецелесообразно из-за очень большого объема сбросных газов (около сотен м<sup>3</sup>/с), поэтому единственным решением является применение режима вакуумирования, продувки или их комбинации со стороны пермеата. В этой связи важным является разработка высокоселективных мембран на основе высокопроницаемых полимеров. Выбор мембранных материалов на основе полисилоксанов для задачи выделения диоксида углерода из сбросных газов определяется как их высокой газопроницаемостью и стабильностью транспортных свойств во времени, так и относительной простотой синтеза и дешевизной данных материалов. Основным представителем данного класса материалов является полидиметилсилоксан (ПДМС), обладающий коэффициентом проницаемости по CO<sub>2</sub> на уровне 4000 Баррер. Однако селективность данного полимера по CO<sub>2</sub> не высока – селективность по паре CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> составляет 9.5. Одним из наиболее простых и перспективных подходов к увеличению селективности по CO<sub>2</sub> представляется модификация боковой цепи полисилоксана, к примеру, за счет введения нуклеофильных функциональных групп в боковые заместители или поперечные шивки. Такая химическая модификация полисилоксанов может увеличить их сродство к CO<sub>2</sub>. В данной работе предложено введение в полисилоксановую цепь бокового заместителя с гидроксильной функциональной группой и исследованы мембранные свойства полученного полимера.

Влияние гидроксильной функциональной группы было рассмотрено при введении 10-ундецена-1 в полидецилметилсилоксан (ПДецМС). Полиметилгидросилоксан (ПМГС) смешивали с 15 мас.% раствором 1-децена в изооктане и с 13 мас.% раствором 10-ундецена-1 в хлороформе (10-ундеценол-1:1-децен = 10:90) и перемешивали в течение 2 часов при 60 °С в присутствии катализатора Карстедта. Затем к раствору добавляли ПДМС с M<sub>n</sub> = 25000 г/моль в изооктане в мольном соотношении (1-децен + 10-ундеценол-1):ПДМС = 5. Перемешивание реакционной смеси продолжали в течение одного часа. После этого к реакционной смеси добавляли 3 мас. % раствор ПМГС в изооктане до стехиометрического соотношения. Полимерные пленки ОН-модифицированного ПДецМС получали путем полива раствора полимера на поверхность глицерина и последующей сушки в нагревательной печи (FED 115, Binder, Туттлинген, Германия). Мембранные свойства полученного полимерного материала были охарактеризованы при измерении газопроницаемости индивидуальных газов (диоксид углерода, азот, метан). Газопроницаемость и коэффициенты диффузии мембранных материалов для отдельных газов (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) измеряли при 30 °С по методу Дейнеса-Баррера на прецизионной установке «Helmholtz-Zentrum Geesthacht», оснащенной датчиком давления («Baratron»).

Полученные мембранные материалы характеризуются высокими коэффициентами газопроницаемости по диоксиду углерода, тогда как коэффициенты проницаемости по азоту и метану в 2–3 раза ниже. В целом это демонстрирует их повышенную селективность по CO<sub>2</sub>. Следует отметить, что введение ОН-групп в ПДецМС привело почти к двукратному увеличению коэффициента растворимости CO<sub>2</sub> в сравнении с ПДМС. Полученные мембранные материалы продемонстрировали рост идеальной селективности разделения (отношение коэффициентов газопроницаемости) по CO<sub>2</sub> в сравнении со стандартным полидиметилсилоксаном.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХНС РАН (FFZN-2022-0004). Извлечение и утилизация диоксида углерода. Регистрационный номер 123012300040-4.

УДК 66.081.6

## ВЛИЯНИЕ ФТОРАЛКИЛАКРИЛАТНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ АБЭ-ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

**Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Костина Ю.В., Голубев Г.С., Борисов И.Л.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru*

**Ключевые слова:** полидецилметилсилоксан, полифторалкилакрилатметилсилоксаны, АБЭ-ферментация, первапорация, мембраны.

Силоксановые каучуки являются основными полимерными материалами для производства коммерческих мембран для гидрофобной первапорации. Одним из значимых прикладных направлений реализации гидрофобной первапорации является разделение ферментационных смесей, в частности смесей ацетон-бутанол-этанольной (АБЭ) ферментации. Поскольку в данной разделительной задаче есть ряд особенностей (низкая (<2% мас.) концентрация продуктов ферментации, образование отложений на поверхности мембраны). В данной работе впервые изучен эффект введения фторалкилатных боковых заместителей в полидецилметилсилоксан с точки зрения первапорационных свойств и устойчивости к образованию отложений на поверхности мембраны. Созданы и охарактеризованы композиционные мембраны на основе сополимера полидецилметилсилоксана (С10) и поли-н-фторалкилакрилатсилоксанов (политрифторэтилакрилатметилсилоксан, полипентафторпропилакрилатметилсилоксан, полигексафторизопронилакрилатметилсилоксан). Изучено влияние соотношения децильных групп, характеризующегося высокой гидрофобностью и селективностью по отношению к н-бутанолу, и н-фторалкилакрилатных групп на сорбционные, поверхностные и первапорационные свойства мембраны.

По реакции гидросилилирования боковые агенты (1-децен, трифторэтилакрилат (F3), пентафторпропилакрилат (F5), гексафторизопронилакрилат (F6) или смесь 1-децена и фторалкилакрилата в соотношениях от 0:100 до 100:0) были введены в полиметилгидросилоксан (ПМГС). ПДМС с виниловыми концевыми группами ( $M_n=25000$  г/моль) использовали в качестве сшивающего агента. Строение полученных полимеров подтверждено данными ИК-, ЯМР 1H-спектроскопии и элементным анализом. Поверхностные свойства селективного слоя композитных мембран исследовали путем определения угла смачивания и интерпретировали на основании данных ИК- и элементного анализа. Влияние соотношения боковых заместителей на объемную сорбцию этанола, ацетона и н-бутанола оценивали путем измерения изменения массы полимерных пленок до и после длительного воздействия отдельных жидкостей. Транспортно-разделительные свойства мембран исследовали методом первапорационного разделения модельной АБЭ-ферментационной смеси, содержащей 0,76 мас.% ацетона, 1,6 мас.% BuOH и 0,3 мас.% EtOH в воде при 30, 40 и 50 °С.

Наличие фторзаместителей в полисилоксане подтверждается и данными ИК и ЯМР-спектроскопии. Обнаружена ориентация алкильных заместителей вглубь пленки полисилоксана, тогда как фторалкилакрилатные заместители, наоборот, выходят на поверхность. Это, в свою очередь, определяет пониженную поверхностную энергию поверхности мембраны и, как следствие, её устойчивость к образованию отложений на поверхности. Эту тенденцию подтверждают данные элементного анализа поверхности мембраны и объема полимера: наблюдается относительное уменьшение доли углерода на поверхности мембраны по сравнению с концентрацией атомов С в объеме. Анализ данных сорбции показывает, что для всех исследованных полимеров наблюдается максимальная сорбция н-бутанола при соотношении фторалкилакрилатного заместителя к 1-децену 50:50, а максимальная сорбция этанола и ацетона - при соотношении 70:30. Таким образом, наиболее привлекательными образцами с точки зрения сорбционного сродства к н-бутанолу являются 50F3, 50F5 и 50F6. На их основе были получены первапорационные мембраны, которые были исследованы при разделении модельной смеси АБЭ в режиме вакуумной первапорации. Введение в полисилоксан фторалкилакрилатных заместителей приводит к увеличению потока через мембраны. Стоит отметить, что по сравнению с исходным образцом С10 образцы с фторалкилакрилатными группами характеризуются большими значениями потоков и сопоставимыми значениями коэффициентов разделения. Принимая во внимание обнаруженную большую устойчивость этих образцов к засорению, можно утверждать, что они более эффективны в процессе первапорационного выделения н-бутанола из ферментационной смеси.

### Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-79-10332, <https://rscf.ru/project/22-79-10332/>.

УДК 678.744

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА КИНЕТИКУ РЕЛИЗА СУЛЬФАНИЛАМИДА ИЗ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Гудкин А.В.<sup>1</sup>, Григорьев Д.В.<sup>2</sup>, Сивцов Е.В.<sup>1</sup>, Успенская М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

<sup>2</sup> Университет ИТМО

E-mail: gudkinartur@gmail.com

**Ключевые слова:** акриловые гидрогели, детонационные наноалмазы, кинетика релиза, сульфаниламид.

В последнее десятилетие передовым направлением развития медицины является использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) с контролируруемыми физико-механическими параметрами. Примером таких материалов являются гидрогели, которые представляют собой трехмерные полиэлектролитные сетки, известные своей способностью поглощать большие объемы различных жидкостей. Данные ПКМ широко применяются в медицине и косметологии: в системах контролируемого высвобождения лекарств с пролонгированным терапевтическим эффектом, в тканевой инженерии, в раневых повязках для лечения различных повреждений кожи. Гидрогели имеют хорошую адгезию к ранам и более слабую адгезию к здоровым участкам кожи, что делает удаление их с поверхности раны относительно безболезненным.

В качестве матрицы ПКМ могут служить хорошо изученные гидрогели на основе акриловых сополимеров. Акриловые гидрогели обладают целым рядом существенных преимуществ: высокая сорбционная емкость, чувствительность к внешним условиям, отсутствие токсичности, относительная дешевизна. Однако они имеют недостатки, ограничивающие их применение: низкие физико-механические свойства и отсутствие собственной биологической активности.

Для устранения этих минусов в структуру гидрогеля можно внести активный наполнитель. Использование наночастиц на сегодняшний день стало перспективным направлением развития химии ПКМ. Детонационные наноалмазы (ДНА), синтезированные в 50-60-х гг. прошлого века, обладают комбинацией уникальных свойств, выгодно выделяющих их среди других наночастиц. ДНА улучшают механические характеристики гидрогеля за счет конъюгации функциональных групп на их поверхности с полимерными цепями. Кроме того, ДНА оказывают противогрибковое и антимикробное действие, нарушая рост микромицетов и продукция белка микроорганизмами. Поэтому использование ДНА в качестве наполнителя может стать ключом к одновременному улучшению эксплуатационных характеристик гидрогеля и приданию ему биологической активности, необходимой для медицинского применения.

Для придания гелю целевой терапевтической активности в его структуру был введен сульфаниламид, обладающий бактериостатическим эффектом и широко применяющийся при лечении инфицированных ран и ожогов.

Известно, что на разных стадиях заживления раны обладают различным pH. На стадии начала воспалительного процесса pH смещен в кислую область; на стадии регенерации и в случае хронических ран – в щелочную.

В работе была исследована кинетика релиза сульфаниламида из ПКМ на основе акриловых гидрогелей, наполненных ДНА, в воде и в растворах фосфатных буферов с заданным значением pH: 7.9, 7.2, 5.8. С использованием УФ-спектроскопии была получена зависимость доли выделившегося лекарственного вещества (ЛВ) от времени. Предварительно была построена калибровочная прямая зависимости оптической плотности от концентрации сульфаниламида. Зависимость доли выделившегося сульфаниламида от времени во всех средах представляла собой экспоненциальную кривую с выходом на плато в области 90%. Высвобождение сульфаниламида имело две стадии. Первый этап – быстрая десорбция около 60 % препарата в течении 200 минут. Второй этап – высвобождение оставшегося сульфаниламида в течение 24 часов. Постоянное (максимальное) высвобождение достигалось через 24 часа после начала эксперимента. С уменьшением pH доля выделившегося ЛВ увеличивалась и была максимальна при pH = 5.8. Поэтому ПКМ наиболее эффективен при лечении ран на начальных стадиях воспаления. Для математического описания процесса высвобождения были рассмотрены 4 широко применяемые модели десорбции: Хигучи, Корсмаера-Пеппаса, Бейкера-Лонсдейла, Хопфенберга. На основании экспериментальных данных ( $R^2 = 0,96$ ) и с учетом допущений была выбрана модель Корсмаера-Пеппаса, которая наилучшим образом описывает процесс релиза.

Также в работе была изучено влияние pH на набухание ПКМ: наибольшая степень набухания ожидаемо достигается при наибольшем pH.

По времени полного высвобождения ЛВ из гидрогеля можно говорить о возможности пролонгированного терапевтического эффекта при использовании ПКМ в качестве раневой повязки.



УДК 538.911

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ДЕНТИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОИНСПИРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гудкина Ж.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО

<sup>2</sup> ФТИ им. А. Ф. Иоффе

E-mail: gudkinazhanna@mail.ru

**Ключевые слова:** дентин, наполненные полимеры, биомиметика, микротрещины поперечного сдвига, микроканалы.

Дентин зубов человека представляет собой природный биоккомпозит с иерархической многоуровневой структурой. Один из этих уровней составляют дентинные микроканалы – вытянутые микрополости диаметром 3–5 мкм, которые располагаются на расстоянии примерно 10 мкм друг от друга. По этим микроканалам в живом зубе циркулируют кровь и дентинная жидкость, питающие тело зуба. Пространство между микроканалами заполнено веществами органической и неорганической природы.

Высокие прочностные свойства дентина необходимо изучать для создания на его основе современных иерархических композитов и наполненных полимеров – биомиметиков (биоинспирированных материалов). Последние представляют собой структуры, имитирующие природные, но созданные искусственным путем с целью улучшения функциональных свойств материалов и их приближения к свойствам живых организмов. Реализация преимуществ биомиметиков перед традиционными материалами сталкивается с проблемами, обусловленными недостатком информации о процессах деформации и разрушения.

Микроструктура наполненных полимеров, используемых при реставрации твердых тканей зубов человека, сходна со структурой самоподобной иерархической модели, когда в полимерную матрицу помещается твердый наполнитель, а иерархия достигается за счет изменения размеров наполнителя и образующихся из них кластеров. Матрица данных материалов, как правило, состоит из смеси полимеров на основе метакрилатов, а в качестве наполнителя используются кремний, цирконий и стекла.

Результаты, полученные в ходе данной работы, могут быть использованы для разработки новых композиционных материалов и наполненных полимеров. В частности, некоторые современные реставрационные материалы, используемые в стоматологии, разработаны на основе полимеров. Одни из них обладают высокой прочностью, но низкой пластичностью. Другие, напротив, очень пластичны, но их прочность ниже по сравнению с прочностью дентина зубов человека. Поэтому достоверные данные о механизмах пластичности и трещинообразования в дентине имеют важное практическое значение для материаловедов, работающих в стоматологии.

Дентин обладает одновременно и жесткостью, и упругостью, а также демонстрирует уникальную трещиностойкость. На диаграмме Эшби дентин, условно говоря, занимает промежуточное положение между полимерами и керамиками.

В данной работе представлены экспериментальные доказательства и теоретическая модель распространения трещин поперечного сдвига в дентине при одноосном сжатии. Экспериментальные наблюдения образцов дентина размером несколько миллиметров проводились методом рентгеновской томографии с использованием синхротронного излучения. Поперечные 2D-сечения (томограммы) выявили доминирующие и сателлитные трещины поперечного сдвига в образцах дентина после нагрузки. Установлено, что оба типа трещин распространяются по дентинным микроканалам. Наблюдения объясняются в рамках теоретической модели, которая описывает распространение трещин поперечного сдвига по дентинным каналам и образование сателлитных трещин. Количественная модель была протестирована с использованием численных методов.

Сделан вывод о том, что растягивающие напряжения на поверхности дентинных каналов, расположенных вблизи вершины заторможенной магистральной трещины, достаточны для образования сателлитных трещин. Процесс раскрытия трещины в дентине происходит за счет последовательных перемещений ее вершины от одного канала к другому в плоскости действия максимальных локальных растягивающих напряжений. Процесс сопровождается раскрытием сателлитных трещин в окрестности вершины заторможенной магистральной трещины.

УДК 67.03

## ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Гуренко А.В.**

ООО «Полимер-юг»

E-mail: gurenko.alex80@gmail.com

**Ключевые слова:** композитные материалы, авиакосмическая отрасль, углепластики, авиация.

Композитные материалы — это многокомпонентные материалы, которые состоят из связующего и армирующего наполнителей.

Композитные материалы делятся на металлические и неметаллические. В первом случае в качестве матрицы используются алюминиевые сплавы, во втором — различные смолы. В докладе речь пойдет о неметаллических композитах и их применении в авиакосмической промышленности.

Основные преимущества: высокая удельная прочность, устойчивость к повреждениям. Композиты не сжимаются/расширяются при различных температурах, не корродируют и обладают высоким значением усталостной прочности. Их применение в авиации обусловлено борьбой за увеличение прочности характеристик деталей при снижении их веса

Разновидности композитов по типу армирующего материала: стеклопластики, углепластики и органо-пластики.

Основным материалом, из которого изготовлены ответственные несущие элементы, являются углепластики. Изделия из них отвечают высоким требованиям к жесткости и прочности деталей.

По удельным показателям прочности и жесткости углепластики превосходят почти все широко известные полимерные и металлические материалы.

В качестве армирующего материала в углепластиках используют углеродное волокно, а связующего — эпоксидные смолы. При этом широко распространенные виды армирующих углеродных волокон это однопроволочные жгуты и тканевые полотна. Тип и толщина волокон влияет на характеристики готового материала.

Изделия из углепластика могут склеиваться между собой и другими материалами специальными клеями, позволяя получать сотовые и пространственные конструкции требуемой прочности и упругости. Такие как обтекатели корпуса гондолы, элементы обтекателей механизации крыла, оперения, лопастей вертолетов, створки шасси, внутренние элементы фюзеляжа, имеющие нагрузку.

В авиационной промышленности используются также органо-пластики — композитные материалы с армирующими волокнами из органических полимеров. Они обладают низкой плотностью, высокой прочностью и устойчивостью к ударным и эрозивным нагрузкам. Для производства изделий из органо-пластиков используются термореактивные связующие, которые позволяют получить изделия за один производственный цикл.

В авиационной промышленности применяются четыре основных способа изготовления изделий из органо-пластиков: автоклавное запекание, вакуумная инфузия, намотка и горячее прессование. Первый способ позволяет получить изделия с высокой прочностью и поверхностью высокого качества, но ограничен по размеру и требует больших затрат на оборудование и энергоресурсы. Второй способ позволяет изготавливать крупногабаритные изделия и обладает более низкой себестоимостью, но требует более высокой квалификации персонала. Методом вакуумной инфузии изготавливают детали крыла и стабилизаторы самолетов, а также сегменты фюзеляжа. Третий метод — технология намотки, он используется как самостоятельно, так и как часть процесса производства сложных изделий. Намотка бывает «мокрая» и «сухая», а также четырех типов: поперечная, продольная, продольно-поперечная и спиральная. Преимущества метода: высокая производительность, изготовление крупногабаритных изделий, быстрый процесс. Недостатки: ограниченный перечень изделий, дорогостоящее оборудование, рельефная поверхность. Четвертый — метод прямого горячего прессования, при котором предварительно раскроенный препрег выкладывают в оснастку и прижимают пуансоном. После нагрева оснастки происходит отверждение. Преимущества метода: простота процесса, небольшое количество расходных материалов, высокая прочность, гладкая поверхность изделия. Недостатки: ограниченная номенклатура изделий, низкая производительность процесса. Примерами метода прессования для изделий авиационного назначения служат обшивки хвостовых отсеков лопастей, винтов вертолетов, радиопрозрачные обтекатели.

Использование композитных материалов в конструкциях летательных аппаратов разного типа является ключевым фактором для повышения их долговечности и безопасности.

Легкость и прочность данных материалов значительно улучшают аэродинамические и эксплуатационные характеристики изделий. В беспилотных летательных аппаратах доля использования композитных материалов доходит до девяноста процентов. Внедрение инновационных технологий, как аддитивное производство и использование препрегов, делает производственные процессы более быстрыми, а качество готовых изделий — более высоким.

УДК 677.024

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБРОСА УСТАЛОСТНЫХ СВОЙСТВ В ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТРЕБУЕМОГО УРОВНЯ НАДЁЖНОСТИ ПРИ СЕРТИФИКАЦИИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пальчиков Д.С., Демчишин А.В.

ЦИАМ им. П.И. Баранова

E-mail: [avdemchishin@ciam.ru](mailto:avdemchishin@ciam.ru)

**Ключевые слова:** композиционные материалы, ПКМ, учёт минимальных свойств, надёжность, сертификация.

Применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкции авиационного двигателя и воздушного судна требует проверенных процедур сертификации для демонстрации их конструктивной надёжности. Одним из аспектов сертификации деталей и агрегатов из ПКМ является демонстрация соответствующей усталостной долговечности, обеспеченной испытаниями и их количественной интерпретацией. Методология сертификации композиционных конструкций в отличие от металлических предполагает учёт большей чувствительности к технологическим дефектам, повреждениям и воздействию окружающей среды, учёт множества возможных режимов отказа, учёт усталостной долговечности гибридного соединения. В частности, композиционные материалы обладают большим разбросом свойств, что сказывается на требованиях к подтверждению прочностной надёжности деталей из них. Так, например, для рабочей лопатки вентилятора (РЛВ) из ПКМ необходимым требованием является учёт минимальных свойств материала при сертификационных испытаниях.

Цель работы - изучение мирового опыта по методам учёта минимальных свойств материала при сертификации деталей, их сравнение и определение границ применимости.

Для учёта минимальных свойств материала при сертификации деталей в общемировой практике используется подход, основанный на увеличении базы усталостных испытаний, где коэффициент увеличения (коэффициент долговечности  $N_F$ ) зависит от разброса свойств усталостной долговечности ПКМ (параметр формы ( $\beta$ ) распределения Вейбулла), Рис. 1. Так, если объект испытания рассчитан исходя из минимальных (худших) свойств материала (точка А), то объект испытания со средними свойствами должен пройти при сертификации базу равную  $N_0 \cdot N_F$  (точка В).

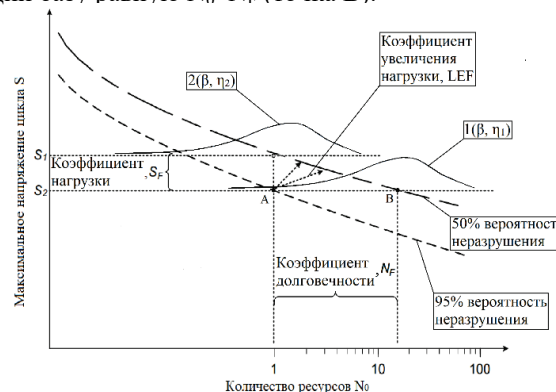


Рисунок 1. Иллюстрация концепции учёта минимальных свойств

Вместе с тем, для снижения коэффициента долговечности (снижения продолжительности испытаний) с сохранением того же уровня надёжности при испытаниях применяются коэффициент увеличения нагрузки (LEF – Load Enhancement Factors), предложенный Центром развития военно-морской авиации NAVY (Naval Air Develop Center). Несмотря на то, что традиционный метод изначально считался инновационной концепцией, он имеет ряд недостатков, которые ограничивают его применение, главными из которых являются предположения об:

- одинаковом количестве образцов на каждом уровне нагружения;
- одинаковом количестве образцов, достигших разрушения на каждом уровне нагружения.

Такие ограничения в реальных испытаниях являются труднопреодолимыми. Поэтому в работе предложен альтернативный метод, призванный устранить эти ограничения. Формулировка нового метода использует традиционный LEF в качестве основы, но использует модифицированный объединённый (совместный) анализ Вейбулла. Оба метода исходят из предположения об одинаковом разбросе свойств (одинаковом параметре формы  $\beta$ ) на каждом уровне нагружения (кривые 1 и 2).

Опробование приведенных методов выполнено на результатах циклических испытаний при растяжении ( $R=0,1$ ) плоских образцов из углепластика. Образцы изготовлены по препреговой технологии и имеют схему армирования  $[0;+45;0;-45]_n$ .

Выполнен анализ циклической долговечности по приведенным выше методам. Сделаны выводы о их преимуществах и недостатках. Оценены разбросы свойств по двум критериям разрушения: снижение жёсткости (расслоение) и полное разрушение.

УДК 678

## УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ С ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕМ СЛОЕМ К ОБРАЗОВАНИЮ ТРЕЩИН ПОСЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Джангуразов Э.Б.<sup>1,2</sup>, Корохин Р.А.<sup>1</sup>, Третьяков И.В.<sup>1,2</sup>, Кирейнов А.В.<sup>2</sup>, Юрков Г.Ю.<sup>1</sup>, Солодилов В.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

<sup>2</sup> Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана

E-mail: eldarinho7@yandex.ru

**Ключевые слова:** углепластики, эпоксидные матрицы, полисульфон, герметизирующий слой, физико-механические свойства.

Изготовление герметичных оболочек с высокой массовой эффективностью, способных выдерживать высокие давления, в настоящее время весьма актуально. К наиболее перспективным сосудам относят безлейнерные баллоны для хранения газов. Композитные материалы характеризуются меньшей герметичностью по сравнению, например, с однородными полимерами и металлами. Повысить герметичность композиционных материалов возможно за счет создания в их структуре барьерных слоев из материалов с низкой газопроницаемостью. К таким материалам можно отнести термопластичные полимеры, которые можно вводить в структуру армированных пластиков как в виде пленок, так и в качестве модификаторов термопластичных связующих.

Цель работы – определить, как влияет пленка полисульфона (герметизирующий слой), расположенная в среднем слое углепластиков, на их трещиностойкость.

В работе использовали две композиции на основе эпоксидного связующего. Первая композиция состояла из эпоксидного олигомера ЭД-20 (100 м.ч.), который отверждали изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом и-МТГФА (90 м.ч.) в присутствии ускорителя 2-метилимидазола 2-МИ (0,2 м.ч.). Второй тип связующего – из ЭД-20 (100 м.ч.), и-МТГФА (124 м.ч.), 2-МИ (0,2 м.ч.), полисульфона ПСК-1 (НИИ ПМ им. Петрова, Россия) (38 м.ч.) и активного разбавителя фурфурилглицидилового эфира ФГЭ (38 м.ч.). На основе каждого связующего намоткой получали два типа кольцевых образцов углепластика (УП). Первый тип УП не содержал в своем объеме герметизирующую пленку (контрольная партия). Во втором типе УП в средний слой во время намотки закладывали пленку полисульфона ПСК-1 толщиной 50 мкм. В качестве армирующих волокон использовали углеродный ровинг УМТ45 (ЮМАТЕКС). Термообработку проводили в течение 4 ч при температуре 140 °С. В результате для каждой партии УП изготавливали два типа кольцевых образцов, которые испытывали на растяжение по методу полудисков (определяли прочность  $\sigma$  и модуль упругости  $E$ ) и по методу раскалывания двухконсольной балки с начальной трещиной (рассчитывали энергию распространения трещины  $G_{IR}$ ). Испытание образцов УП и приложение циклической нагрузки осуществляли на универсальной испытательной машине Zwick Z010. Морфологию поверхностей разрушения УП и поперечных шлифов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX. Дополнительно структуру углепластиков исследовали рентгеновской томографией.

Микроскопические исследования заполнения оболочки газом кольцевые образцы подвергали циклическому нагружению со скоростью 10 мм/мин в диапазоне напряжений от 10 до 60 % от разрушающего. Количество циклов 1, 10 и 100. Далее образцы разрезали на четыре сегмента для определения их трещиностойкости.

Показана перспективность применения полисульфоновой пленки в качестве герметизирующего слоя в углепластике. Пленка ПСК-1 мало влияет на прочность и модуль упругости при растяжении кольцевых образцов УП на основе обоих типов связующих. Снижение упруго – прочностных характеристик сопоставима с разбросом данных. Следует отметить, что УП на основе модифицированного связующего обладают модулем упругости на 8% и прочностью на 15% выше, чем немодифицированные. Пленка ПСК-1 значительно повышает трещиностойкость  $G_{IR}$  немодифицированных УП (с 0,5 до 0,84 кДж/м<sup>2</sup>) и УП, матрица которых содержит ПСК-1 и ФГЭ (с 0,87 до 1,00 кДж/м<sup>2</sup>). При этом, после приложения циклического нагружения трещиностойкость УП на основе обоих типов связующих, содержащих герметизирующий слой, возрастает до ~1,20 кДж/м<sup>2</sup>. Значения  $G_{IR}$  для УП без герметизирующего слоя после циклических нагрузок остаются неизменными. Микроскопические исследования поверхности расслоения УП показало, что при введении в средний слой пленки ПСК-1 наблюдается ее частичное растворение, что ведет к «разрыхлению» армирующей структуры УП, обуславливающее тенденцию снижения упруго-прочностных свойств УП при растяжении. Фазовое расслоение модифицированных связующих и растворение полисульфоновой пленки в процессе отверждения приводит к образованию гетерогенных структур в эпоксидных матрицах УП, определяющих высокие значения трещиностойкости за счет реализации своей микропластичности во время роста трещины.

УДК 54

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Догадина Е.М.<sup>1</sup>, Фаткуллин М.И.<sup>1</sup>, Бриль И.И.<sup>2</sup>, Шеремет Е.С.<sup>1</sup>, Родригес Р.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup> ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН

e-mail: elizavetadogadina@gmail.com

**Ключевые слова:** восстановленный оксид графена, электрохимический сенсор, лазерная обработка, композит графен/полимер.

В последние годы электрохимические датчики претерпели существенные изменения. Одна из основных причин, приведшей к улучшению их эффективности и универсальности, это использование новых материалов. Восстановленный оксид графена (вОГ) - один из таких материалов, который отличается хорошей электропроводностью, большой поверхностной площадью и высокой электрохимической стабильностью. Из-за наличия таких свойств, как широкое потенциальное окно и селективный электрохимический отклик, вОГ имеет большой потенциал для применения его в электрохимическом детектировании веществ. При этом описанное в данной работе лазерное восстановление оксида графена позволяет интегрировать вОГ в различные полимерные подложки.

В работе описывается электрохимический датчик, в котором вОГ и наночастицы серебра (AgNPs) интегрированы лазером в полимерную подложку из полиэтилентерефталата (ПЭТ). В этом датчике электроды из вОГ используются в качестве рабочего и противоэлектрода, а электрод на основе AgNPs в качестве электрода сравнения. Датчик обеспечивает высокую чувствительность ( $23 \text{ мкА мМ}^{-1}$ ) и обладает подходящим для реального применения пределом обнаружения ( $0,01 \text{ мМ}$ ), показанные на примере кофеина. Кроме того, датчик успешно определил концентрацию глюкозы в диапазоне, значимом для медицинских применений. Интересно, что подход лазерного интегрирования в полимерную подложку позволил получить устройство, которое сохраняло свои чувствительные характеристики ( $20 \text{ мкА мМ}^{-1}$ ) после приложенной нагрузки на изгиб в 1000 циклов.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 22-12-20027 и администрации Томской области, “Электронные компоненты на основе лазерной интеграции для биосовместимых/биоразлагаемых гибких электронных устройств”.



УДК 678.8

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИЗГОТОВЛИВАЕМЫЕ ВАКУУМНЫМ ФОРМОВАНИЕМ ПРЕПРЕГОВ И СЕМИПРЕГОВ

**Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Быстрикова Д.В., Грачева А.Д., Городилова Н.А.**

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального  
исследовательского центра «Курчатовский институт»*

*E-mail: doneckijki@viam.ru*

**Ключевые слова:** углепластик, вакуумное формование, препреги, семипреги, пористость, прочность.

Требования, предъявляемые к технологическим и эксплуатационным характеристикам материалов, используемых в технике авиационного назначения, заставляют искать новые новые подходы к созданию технологий изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ). В сфере изготовления изделий из композиционных материалов широко используются безавтоклавные технологии и автоклавное формование, применяются различные текстильные наполнители и связующие различных классов. Каждая технология имеет свои преимущества и недостатки. Считается, что автоклавное формование позволяет получать наиболее качественные изделия, отличающиеся высоким коэффициентом наполнения армирующим материалом и низким показателем пористости. Тем не менее, данная технология имеет значительный недостаток – высокую стоимость изготовления ввиду использования автоклавов, в которых под большим избыточным давлением совместно с нагревом происходит схлопывание пор и отверждение связующего.

Очевидным решением проблемы высокой стоимости автоклавного формования является использование обычных термических печей в сочетании с вакуумной установкой для дегазации паровоздушной смеси из препрега или семипрега (частично пропитанного волокнистого наполнителя). Такой способ открывает широкие возможности для более доступного безавтоклавного производства ПКМ, обладающими близкими механическими характеристиками, как и материалы, изготовленные традиционным автоклавным способом.

В ВИАМ разработаны состав и технология изготовления как эпоксидного расплавленного связующего, так и технология изготовления семипрега марки ВКУ-69/ВтКУ-2.200 для получения углепластиков методом вакуумного формования. Проведена серия экспериментов по выбору оптимальной схемы сборки вакуумного пакета для формования. Оказалось, что схема вакуумирования с герметизацией по трём торцам сборки и отвода воздуха с четвёртого, открытого торца через прослойку межслойного дренажа является оптимальной для обеспечения наименьшего времени вакуумирования и получения низкопористого пластика. Применение разработанных семипрегов углепластиков обеспечивает технологичность сборки вакуумного пакета и изготовление элементов корпусных панелей изделий вакуумным формованием ориентировочно на 20% дешевле относительно энергозатратного и дорогостоящего автоклавного формования.

Также проведена и разработка препрега для вакуумного формования на основе углеродной ленты для изготовления изделий намоткой с последующим отверждением в вакуумном пакете. Углепластик на её основе разрабатывался для изготовления изделий, эксплуатирующийся под воздействием избыточного гидростатического давления. Результаты проведённых испытаний полученного материала показали, что углепластик обеспечивает изготовление полностью герметичного материала, герметичность узла стыковки элементов конструкции и высокий запас плавучести и несущей способности изделий из него.

Для получения качественного углепластика методом вакуумного формования со свойствами, приближенными к свойствам аналогичного автоклавного материала, разработан процесс вакуумного формования препрега марки ВКУ-39/ВТКУ 2.200 на основе равнопрочной углеродной ткани. Получен упрощённый технологический процесс послойной выкладки заготовок препрега без предварительных подформовок, который обеспечил получение материала с необходимыми свойствами.

Важным и принципиальным критерием качества является объёмная доля пор материала, определяемая в этой работе как методом рентгеновской компьютерной томографии, металлографией и травлением. Показано, что независимо от способа определения пористости, её величина не превышает 0,6%, что является очень низким значением для изготовления ПКМ безавтоклавным формованием и гарантирующим получение высокопрочных материалов. Проведённое сопоставление физико-механических свойств одинаковых углепластиков, но полученных с использованием препрегов автоклавным и безавтоклавным формованием показало их практически полную идентичность.

Таким образом показано, что применение технологии вакуумного формования как семипрегов так и препрегов, позволяет получать высококачественные углепластики с высокими физико-механическими свойствами, сопоставимыми со свойствами материалов, изготавливаемых в автоклаве.

УДК 54

## УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ЗОН НЕИДЕАЛЬНОГО КОНТАКТА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МАТЕРИАЛОВ ЛАМИНАТА И АКУСТИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

Голуб М.В., Дорошенко О.В., Арсенов М.А.

Кубанский государственный университет

E-mail: oldorosh@mail.ru

**Ключевые слова:** ультразвук, упругие свойства, ламинат, композит.

В современных инженерных приложениях наблюдается широкое использование слоистых композитных материалов. Акустические метаматериалы (АММ) по сути своей представляют композитные материалы с периодической или квазипериодической структурой. В связи с этим возникает необходимость математического моделирования зоны контакта слоев в следствии возникающих разных технических задач. В случае использования композитов как элементов инженерных сооружений важно своевременно обнаруживать внутренние дефекты. Ультразвуковые методы в этом случае высокоприменимы, но есть проблемы с расшифровкой сканирования, поскольку рассеяние волн будет наблюдаться не только в результате наличия интерфейстных дефектов, но и самим интерфейсом. Для моделирования АММ стоит другая задача – искусственное создание интерфейстных полостей для управления волновыми процессами.

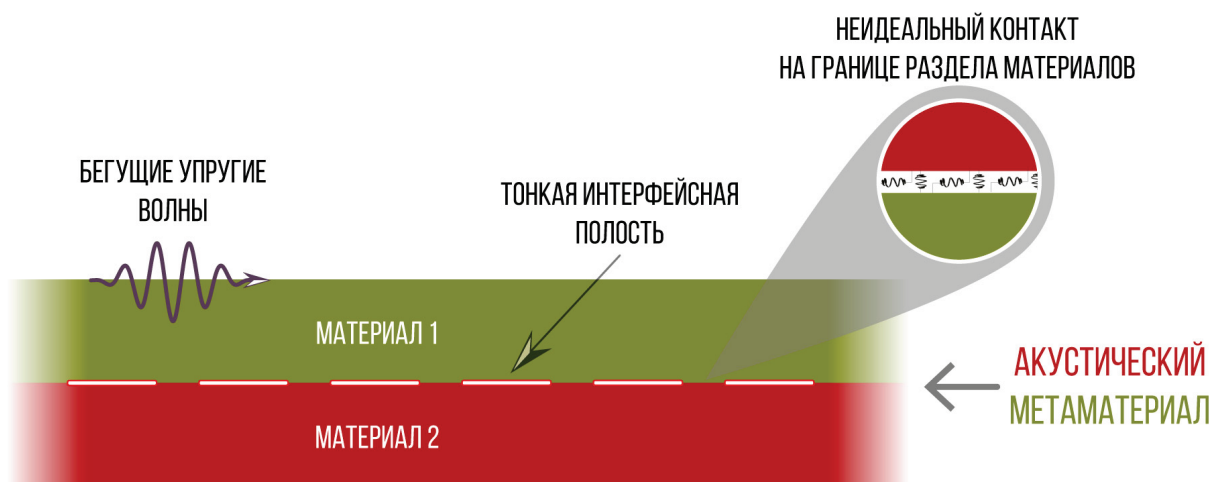


Рисунок 1. Геометрия слоистого волновода с интерфейсными полостями

В данной работе рассматривается класс слоистых волноводов, в том числе и АММ, с различными распределениями полостей на границе раздела слоев, который схематически представлен на Рис. 1. Для моделирования повреждения интерфейса использовались граничные условия пружинного тапа. При проектировании слоистых композитов, в том числе и АММ, вначале использовалось численное моделирование распространения упругих волн через слоистый волновод с внутренними неоднородностями и границами раздела сред. При моделировании учитывались особенность решения в окрестности вершин трещин, которая преодолевается с использованием метода граничных интегральных уравнений. Неидеальный контакт между слоями, который может быть и как искусственно созданный, так и возникший при эксплуатации, моделировался при помощи граничные условия пружинного типа. На экспериментальном этапе было изготовлено несколько образцов АММ из пластика ABS и PETG при помощи FDM-печати. В результате проведения натурного эксперимента было обнаружено качественное совпадение с результатами численного моделирования.

### Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-11-00261.

УДК 615.331

## СТРАТЕГИИ УЛУЧШЕНИЯ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИМИКСИНОВ

Дубашинская Н.В.<sup>1</sup>, Бокатый А.Н.<sup>1</sup>, Боровской А.Ю.<sup>1</sup>, Доля Д.А.<sup>1</sup>, Скорик Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: [dubashinskaya@gmail.com](mailto:dubashinskaya@gmail.com)

**Ключевые слова:** полимиксины, природные полисахариды, системы доставки лекарств, сидерофоры, антимикробная активность.

Антибиотики из группы полимиксинов являются перспективными препаратами для терапии инфекций, вызванных грамотрицательными микроорганизмами с множественной лекарственной устойчивостью. Механизм действия полимиксинов заключается в нарушении целостности цитоплазматической мембраны бактериальной клетки, поэтому лекарственная устойчивость к полимиксинам развивается крайне редко. Однако на сегодняшний день известна плазмида, содержащая ген устойчивости MCR-1 к полимиксину E. Поэтому тема разработки новых систем доставки этих антибиотиков с улучшенной антимикробной активностью на основе биосовместимых и безопасных полимеров является важной и актуальной.

В данном докладе будут рассмотрены различные подходы к разработке биополимерных и гибридных систем на основе хитозана и его производных, а также гиалуроновой кислоты, хондроитин-сульфата и каррагинана в форме полиэлектролитных частиц или конъюгатов. Для моделирования антимикробной активности различных биополимерных систем доставки полимиксина E были использованы сидерофоры, такие как дефероксамин и лимонная кислота, а также соли железа (III). В результате минимальные ингибирующие концентрации полимиксина E в составе биополимерных матриц (0,25 – 0,5 мкг/мл) оказались в несколько раз ниже, чем у исходного полимиксина E (1 мкг/мл). Улучшенная фармакологическая активность разработанных систем доставки полимиксинов позволяет рассматривать их в качестве перспективных кандидатов для дальнейшего клинического использования.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20157-П).

УДК 541.64:532.72

## **ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА В ХИТОЗАНОВОЙ МАТРИЦЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Думина И.С., Сундарева Ю.А., Фукина Д.Г., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*E-mail: ev2367@gmail.com*

**Ключевые слова:** хитозан, наночастицы диоксида титана, размер частиц, концентрация, прочность, деформация.

Разработку биосовместимых и биоразлагаемых упаковочных материалов в настоящее время многие исследователи связывают с хитозаном (ХТЗ), благодаря множеству возобновляемых источников его сырья, пленкообразующей способности, а также антибактериальным и противогрибковым свойствам. Тем не менее, физико-механические характеристики пленок ХТЗ являются неудовлетворительными для применения в пищевой упаковке, а их антимикробная и противогрибковая активности существенно зависят от степени диацетелирования полисахарида. Это диктует необходимость модификации ХТЗ, с одной стороны, различными сшивающим агентами для повышения его прочности, а с другой – веществами с антибактериальными свойствами. Одним из универсальных компонентов в этом отношении является фотокаталитически активных диоксид титана в наноструктурированной форме.

Целью работы явилось получение биоразлагаемых пленок на основе ХТЗ, модифицированного наночастицами (НЧ) диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), и исследование влияния размеров НЧ  $\text{TiO}_2$  и их концентрации на прочностные характеристики материалов. Наночастицы (НЧ)  $\text{TiO}_2$  получали золь – гель методом из изопророксида титана в среде изопропилового спирта. Отработаны условия, позволяющие контролировать размер НЧ  $\text{TiO}_2$  от 3 до 920 нм при изменении соотношения компонентов каталитической системы  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ . Методом рентгенофазового анализа установлено, что НЧ  $\text{TiO}_2$  имеют структуру, близкую к анатазу. Дисперсии НЧ  $\text{TiO}_2$  были введены в водно-уксуснокислые растворы ХТЗ с различной конформацией макромолекул. ХТЗ выступал в качестве эффективного стабилизатора НЧ, с образованием устойчивой суспензии. Методом испарительного литья были получены пленки, содержащие от 0,5 до 10 масс.%  $\text{TiO}_2$  относительно массы сухого полисахарида. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено равномерное распределение НЧ  $\text{TiO}_2$  при их содержании до 2 масс.% в матрице ХТЗ. Исследованы свойства пленок, в которых ХТЗ находился как в солевой, так и основной формах. Установлено, что присутствие НЧ  $\text{TiO}_2$  в пленках на основе ХТЗ приводит к существенному увеличению прочностных характеристик материалов. Максимальные прочность и деформация при разрыве материалов на основе ХТЗ, модифицированного  $\text{TiO}_2$ , достигают 122,4 МПа и 11,7 % против 26 МПа и 5,3 % для исходного ХТЗ. Высокие физико-механические свойства пленок наблюдаются при применении НЧ  $\text{TiO}_2$  размером до 100 нм при концентрации менее 3 масс.%. Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в пленке более 3 масс.% приводило к нарушению однородности ее структуры. Методом ИК-спектроскопии доказано взаимодействие НЧ  $\text{TiO}_2$  с  $\text{NH}_2$ - и  $\text{OH}$ - группами ХТЗ, с чем, по-видимому, связан армирующий эффект НЧ  $\text{TiO}_2$  на полимерную матрицу полисахарида. При этом происходит аморфизация пленок ХТЗ-НЧ  $\text{TiO}_2$  по сравнению с исходным ХТЗ, что приводит к повышению способности пленок к деформации.

### **Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритеты-2030».

УДК 678

## АНИЗОТРОПНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НИТРИЛЬНОГО ЭЛАСТОМЕРА С ОРИЕНТИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Дьяконов А.А.<sup>1,2</sup>, Винокуров А.А.<sup>1</sup>, Васильев А.П.<sup>1</sup>, Кычкин А.К.<sup>2</sup>, Тунсов А.Г.<sup>2</sup>, Охлопкова А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова  
<sup>2</sup> Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН  
E-mail: afonya71185@mail.ru

**Ключевые слова:** анизотропия, эластомер, углеродные волокна, адгезия.

Создание композиционных материалов позволяет получать изделия с различными уникальными эксплуатационными свойствами такими как износостойкость, морозостойкость, прочность, жаропрочность и т.д. Эластомерным материалам можно придать анизотропные свойства за счет ориентированного расположения высокопрочных волокон в матрице. Укладка ориентированных высокомодульных волокон в эластомерной матрице позволяет повысить сопротивление к сдвиговой деформации в одном направлении, при этом существенно снижая относительное удлинение и увеличивая прочность, с другого направления сохраняя эластические свойства. Анизотропный эластомерный композит можно будет применять для изготовления резинотехнических изделий с регулируемыми свойствами в зависимости от направления прикладываемого усилия.

В исследовании приводятся результаты влияния направления углеродных волокон марки 2/2-1000-12К-400 (Препрег-СКМ, Россия) в эластомерной матрице на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 АМН с содержанием 17-20% нитрила акриловой кислоты (СИБУР, Россия). Направление волокон имеет продольное и поперечное расположение в матрице, также для сравнения с изменением свойств проводилось исследование свойств исходного эластомера. Для увеличения адгезии углеродных волокон с эластомерной матрицей проводилась предварительная поверхностная обработка волокон праймером и клеем хемосил. Так как прочность адгезионного соединения играет ключевую роль в обеспечении целостности и прочности конструкции композита, поскольку именно через него передается нагрузка между разными материалами. На рис.1 представлена послойная укладка поверхностно обработанных углеродных волокон в эластомерную матрицу.

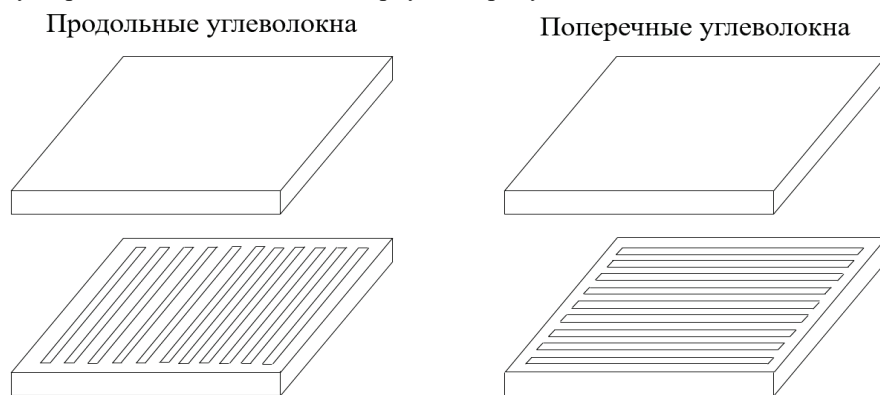


Рисунок 1. Продольная и поперечная укладка углеродных волокон в эластомерную матрицу

Испытание на растяжение эластомерных композитов показало, что максимальное относительное удлинение на разрыв наблюдается у образца с продольной укладкой углеродных волокон и составляет 397%. Эластические свойства композита с поперечной укладкой ниже в 20-22 раза по сравнению с исходным эластомером и композитом с продольной укладкой. Наибольшей прочностью на разрыв обладает образец с поперечной укладкой углеродных волокон, которое составляет 67 МПа. Увеличение прочностных свойств по сравнению с исходным образцом происходит в 6,4 раза, а в сравнении с образцом с продольной укладкой в 8 раз. Повышение прочности на разрыв происходит из-за высоких прочностных свойств углеродных волокон.

Таким образом, ориентированная укладка углеродных волокон в эластомерную матрицу позволяет создавать материалы с анизотропными свойствами в зависимости от прикладываемого усилия, за счет высокой удельной прочности в одном направлении и сохранять эластические свойства с другого направления.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSRG-2023-0026 и FWRS-2022-0001.



УДК 678.742.3

## ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БИОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Елохин И.В., Михайловская А.П.**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
E-mail: ivaneloxin@gmail.com*

**Ключевые слова:** полипропилен, переработка, деструкция, биодegradация, ПАВ.

На сегодняшний день полипропилен (ПП) является вторым самым используемым синтетическим полимерным материалом в мире и все чаще занимает лидирующие позиции. Согласно данным исследования РБК в 2023 г. в России было выпущено 2 млн. 131 тыс. т. этого пластика, что на 7 % выше по сравнению с предыдущим годом. Более того, спрос продолжает расти. К примеру, на 13 % увеличился импорт российского ПП в Китай, что связано с ростом скачка автомобильной промышленности. Кроме того, полипропилен активно применяется в производстве мебели, электроники, медицине, товаров для детей, а также для упаковочных материалов и волокна. В связи с ростом на спрос и увеличением пластиковых материалов требуется и переработка синтетических полимеров. Как известно, при попадании на свалку полипропилен может оставаться там на протяжении нескольких лет. Одним из способов для переработки является биодegradация. Данный процесс очень актуален для окружающей среды, поскольку снижает экологическое воздействие и повышает эффективность утилизации. Под действием химических, биологических агентов происходят структурные изменения у полимерного материала.

Цель работы – исследование деструкции полипропиленового волокна, модифицированного обработкой водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ), под действием ферментов.

Для начала исследования проводили предварительную обработку нетканого материала, который используется для масок, в присутствии ПАВ с различной химической природой в течение 60 мин. Объекты для обработки – бромиды гексадецилтриметиламмония и додецилтриметиламмония (КПАВ), лаурилсульфат натрия,  $\alpha$ -олефинсульфонат натрия и монолаурилфосфат калия (АПАВ), кокоамидопропилбетаин (АмПАВ), высший цетилстеариловый жирный спирт (НПАВ). Одни образцы тщательно промывали водой, другие нет. Образцы исследовали почвенным методом с использованием ферментативного препарата «Комплезим компост». Результативность метода оценивали по изменению массы и физико-механических свойств.

Было выявлено, что исходный образец, имеет следующие показатели механических свойств: разрывная нагрузка – 90,2 сН, удлинение при разрыве – 10,5 %. Все модифицированные образцы оказывают влияние на физико-механические свойства по сравнению с немодифицированным. У образцов, которые были подвергнуты промывке, наблюдается уменьшение массы. Наибольшее снижение прочности наблюдается у образца, который был модифицирован в присутствии монолаурилфосфата калия с последующей промывкой (разрывная нагрузка – 67,8 сН, удлинение при разрыве – 9,44 %). Можно сделать вывод, что использованием данного вещества способствует изменению структуры полипропилена и изменению его молекулярной массы, что будет исследовано дополнительно.

УДК 691.175.2

**ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОРЕАКТИВНОГО ПОЛИИМИДА  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ  
ТЕРМОРАСШИРЕННЫМ ГРАФИТОМ**

**Ерошенко Н.С.**

*АО «Композит»*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова*

*E-mail: natali.eroshenko.89@mail.ru*

**Ключевые слова:** бисмалеинимиды, электропроводные полимеры, терморасширенный графит.

В настоящее время полиимиды находят широкое применение в промышленности, благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как, негорючесть, технологичность при высоких температурах и среде повышенной влажности, а так же, способности сохранять физические характеристики и электрические свойства. Бисмалеинимиды (БМИ) занимают ведущее место в классе терморезистивных полиимидов и часто используются как связующее для конструкционных ПКМ.

В данной работе изучены электрофизические свойства полимерных композиционных материалов на основе бисмалеинимидного связующего второго поколения. Так же, исследовано влияние исходных БМИ на электрофизические свойства получаемых полимерных композитов. В качестве исходных компонентов были выбраны 4,4'-оксидианилин (ОДА) и 4,4'-диаминодифениловый эфир резорцина (диамин Р) производства ФГУП «ГосНИИОХТ». В качестве наполнителя был использован терморасширенный графит (ТРГ) производства ООО «Селур» марки ТРГ-М со степенью расширения 100 г/дм<sup>3</sup>. ТРГ – графитовый материал, стойкий к большинству агрессивных сред. Он не горюч, не токсичен, невзрывоопасен, сохраняет прочность и высокие упругие характеристики, не теряет массу при длительной эксплуатации. Применение терморасширенного графита обусловлено рядом факторов таких как, высокая электропроводность по базисной плоскости монослоя вдоль оси X и Y, высоким адгезионным силам частиц графита друг к другу, которые образуются за счет деформации монослоев друг в друга при формовании при высоком давлении, что в свою очередь, приводит к резкому увеличению теплоэлектрических свойств по оси Z.

Связующее растворяли в ацетоне, порционно добавляли углеродный наполнитель ТРГ, механически перемешивали и выдерживали под вакуумом при температуре 80 °С не менее 4 часов. В данной работе максимальная степень наполнения достигла 80 масс.%.

Из полученных нами данных установлено, что электропроводность композиционного материала возрастает, начиная от степени наполнения ТРГ 40 масс.%. Определен порог эффекта перколяции при степени наполнения 45-50 масс.%. Получена величина теплопроводности 91 Вт/(м\*К), электропроводности до 540 См/с и предел прочности на изгиб в 28 МПа.

УДК 54-4

## НОВЫЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ГЕЛИ, ПРИВОДИМЫЕ В ДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИЕЙ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО

**Ерошик М.Ю., Мальфанов И.Л., Сафонов Д.А., Лаврова А.И.**

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

*E-mail: misha.eroshik@yandex.ru*

**Ключевые слова:** реакция Белоусова-Жаботинского, нелинейная химия, автоколебательные хемомеханические гели, комплексы железа, комплексы кобальта, полимеры.

Разработка и исследование автоколебательных хемомеханических гелей (АХГ), приводимых в действие периодической реакцией Белоусова-Жаботинского (БЖ), является перспективным направлением исследований. Дело в том, что АХГ имеют потенциал применения для создания: автономных актуаторов (искусственных мышц), демонстрирующих в том числе сложные виды движения (перистальтическое, цилиарное и т.д.), устройств для передачи и обработки сигналов с использованием распространяющихся химических волн, сенсоров, элементов микрогидродинамических устройств. Для создания АХГ большинство исследователей используют катализаторы БЖ реакции на основе комплексов рутения, которые они ковалентно встраивают в шитые изопропилакриламидные гели. Если такой гель погружают в водный БЖ раствор без катализатора (БКБЖ), внутри геля начинается БЖ реакция, которая порождает автономные периодические изменения степени окисления комплекса. Это, в свою очередь, приводит к периодическим изменениям гидрофильности и, как следствие, объема геля; возникают хемомеханические колебания. Однако, комплексы на основе рутения обладают такими существенными недостатками, как высокая стоимость, сложность синтеза и фоточувствительность. Все это ограничивает их применение для создания АХГ и побуждает исследователей к поиску и разработке АХГ на основе других металло-комплексных катализаторов БЖ реакции.

Нами были созданы новые АХГ на основе дешевых, легко синтезируемых и фоторезистентных комплексов железа и кобальта.

Для создания АХГ на основе комплексов железа мы синтезировали (5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(батифенантролин) железа(II) сульфат. Сополимеризацией комплекса с N-изопропилакриламидом и N,N-метиленабисакриламидом мы синтезировали гель, который в БКБЖ смеси ( $KBrO_3$ ,  $CH_2(COOH)_2$ ,  $H_2SO_4$ ) периодически набухает/сжимается ( $L_{ox}/L_{red}=1,1$ ) при окислении/восстановлении встроенного комплекса.

Для синтеза АХГ на основе комплексов кобальта мы синтезировали трис(2,2-бипиридил) кобальта(II) сульфат и (5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(1,10-фенантролин) кобальта(II) сульфат. Комплекс трис(2,2-бипиридил) кобальта(II) сульфат был иммобилизован на геле-катионите. Полученный гель в БКБЖ смеси ( $KBrO_3$ ,  $CH_2(COOH)_2$ ,  $H_2SO_4$ ) демонстрирует автоколебательное поведение: в геле возникают и распространяются химические волны. Сополимеризацией (5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(1,10-фенантролин) кобальта(II) сульфата с акриламидом и N,N-метиленабисакриламидом мы синтезировали гель, который при погружении в БКБЖ смесь периодически меняет оттенок при окислении/восстановлении комплекса и демонстрирует хемомеханические колебания ( $L_{red}/L_{ox}=1,005$ ).

Таким образом, мы разработали новые АХГ на основе комплексов железа и кобальта. Гель на основе (5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(батифенантролин) железа(II) сульфата демонстрирует значительную амплитуду механических колебаний в условиях БЖ реакции и может быть использован для создания актуаторов. Впервые были получены автоколебательные гели на основе комплексов кобальта и продемонстрирована их активность в условиях БЖ реакции. Мы надеемся, что гели на основе комплексов кобальта заложат новое направление в разработке и исследовании автоколебательных хемомеханических гелей.

### **Благодарность**

Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" БФУ им. И.Канта.

УДК 544.431.7

## РЕАКЦИИ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ЦЕПИ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА

**Ершов А.А.<sup>1,2</sup>, Тарасов А.Е.<sup>1</sup>, Грищук А.А.<sup>1</sup>, Бадамшина Э.Р.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН*

<sup>2</sup> *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*

*E-mail: ershov.artem@phystech.edu*

**Ключевые слова:** полиакрилонитрил, передача цепи на полимер, деструкция, третичные амины.

С конца 50-х годов прошлого столетия было опубликовано множество работ, направленных на изучение способов получения полиакрилонитрила (ПАН). Интерес исследователей к этой теме объясняется возможностью получения из данного полимера волокон различного типа, в том числе угловолокна – материала, обладающего уникальными свойствами. Большее число таких работ было направлено на исследование получения ПАН с помощью радикальной полимеризации, что закономерно привело к достаточно глубокому изучению данного способа. В связи с этим промышленное производство ПАНа основано именно на радикальном методе.

Анионная полимеризация акрилонитрила, в свою очередь, изучена относительно мало, однако она обладает рядом преимуществ по сравнению с радикальной: возможностью проведения процесса по живому механизму полимеризации, при низких температурах с высокими выходами полимера и поэтому имеет потенциал для использования в промышленном производстве ПАН.

При этом известно, что в процессе анионной полимеризации АН протекает реакция ограничения роста цепи, а именно передача цепи на полимер. В результате данной реакции образуется ПАН с макромолекулами разветвленной структуры, что делает его неприемлемым для изготовления волокон.

Таким образом, целью работы является изучение реакции ограничения роста цепи при анионной полимеризации акрилонитрила.

Для этого проводили анионную полимеризацию акрилонитрила в присутствии полиакрилонитрила, где количество мономера варьировалось от 1% до 10% от массы полимера, для того, чтобы в основном протекала реакция передачи цепи на полимер. При этом измеренная методом гелепроникающей хроматографии молекулярная масса образцов уменьшалась в несколько раз относительно начального полимера, что невозможно описать существующими представлениями о механизме передаче цепи на полимер и говорит о том, что данные представления являются неточными.

Из литературы известно, что ПАН подвергается щелочному гидролизу, который протекает с деструкцией полимерной цепи при образовании на месте разрыва концевой винильной группы с одной стороны и группы  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$  с другой. Протекание схожей реакции может объяснить уменьшение молекулярной полученных образцов.

Для характеристики групп, образующихся при щелочном гидролизе, в качестве объекта сравнения использовался ПАН, который деструктировали под действием КОН. В ЯМР-спектрах полученных образцов обнаружили химические сдвиги винильных и  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$  групп, количество которых увеличивалось с увеличением времени протекания деструкции. Такие же химические сдвиги были обнаружены на ЯМР-спектрах ПАНа, который подвергался воздействию инициаторов анионной полимеризации АН и на ЯМР-спектрах ранее синтезированных образцов.

Также с течением деструкции под действием КОН и увеличением времени взаимодействия с инициаторами анионной полимеризации наблюдалась линейная зависимость снижения молекулярной массы ПАНа от увеличения в полимере количества вышеупомянутых концевых групп. При этом данные зависимости накладывались друг на друга. Схожесть концевых групп, образованных в процессе деструкции под действием КОН и при взаимодействии с инициаторами, а также схожая зависимость молекулярной массы ПАНа от этих групп, говорит о том, что под действием инициаторов также протекает деструкция главной полимерной цепи.

Таким образом, в ходе работы была обнаружена ранее не описанная реакция деструкции полимерной цепи ПАНа под действием инициаторов анионной полимеризации АН, которая протекает во время анионной полимеризации АН параллельно передаче цепи на полимер.

### Благодарность

Работа выполнена по теме Государственного задания, № 124013000722-8 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 547.1

## ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНА И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

**Жуков В.И.<sup>1</sup>, Молоканов Г.О.<sup>1</sup>, Кириченко С.О.<sup>2</sup>, Молоканова (Москалюк) О.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Балтийский федеральный университет им. И. Канта

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: vitaily.zhukov@yandex.ru

**Ключевые слова:** углеродные наполнители, силикон, гибкая электроника, проводящие системы, композитные материалы, электропроводимость, удельная электропроводность.

Развитие гибкой электроники обусловлено решением проблемы сохранения и регулирования электропроводящих свойств электронных компонентов при деформации и растяжении. Гибкая электроника может быть применима в качестве носимых накожных медицинских изделий, которые постоянно находятся при воздействии трения, а также подвергаются растяжению и сжатию в процессе эксплуатации.

Перспективными материалами для создания элементов гибкой электроники являются силиканы. Данные материалы обладают высокой эластичностью и способностью восстанавливать свою форму после деформации, термо-химически стабильны, атоскичны и биосовместимы (важно для медицинских изделий). Создание композитов на основе силиконов с электропроводящими наполнителями является перспективным для разработки проводимых элементов гибкой электроники. В качестве электропроводящих наполнителей могут быть использованы высокодисперсные углеродные наполнители: технический углерод, графен, углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна.

Цель работы заключалась в разработке полимерного композиционного материала на основе силикона и высокодисперсных углеродных наполнителей с различным осевым отношением, который может быть использован как компонент гибкой электроники.

В качестве электропроводящих наполнителей использовались сферические углеродные частицы с осевым отношением  $G/D \text{ ratio} \approx 1$  (технический углерод) и анизодиаметрические частицы с осевым отношением  $G/D \text{ ratio} > 100$  (одностенные нанотрубки). Изготовление образцов происходило методом смешивания на лабораторном смесителе уникальной конструкции. Компонент А силикона смешивали с углеродным наполнителем с последовательным добавлением компонента Б со скоростью смешивания от 1000 до 20000 об/минуту. Далее была отливка в форму с последующей дегазацией в вакуумном шкафу и последующим отверждением при комнатной температуре. Измерение удельного электрического сопротивления производилось с использованием измерительной ячейки коаксиального типа с охранном электродом. Оценка стабильности электропроводящих и механических свойств проводились с использованием универсальной машины Instron. Скорость растяжения была от 1 до 10 мм/мин, базовая длина образца составляла 30 мм. Концентрация наполнителя была в диапазоне 0,1 до 10 мас. %.

В ходе нашей работы были установлены качественные и количественные зависимости удельного электрического сопротивления и деформационных-прочностных характеристик полимерных композитных материалов на основе силикона от типа и концентрации углеродных частиц сферической и анизодиаметрической формы. Было показано, что введение анизодиаметрических частиц позволяет сдвинуть порог протекания электрического тока в сторону меньших концентраций более чем на 2 порядка по сравнению с частицами сферической формы.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации программы профессиональной переподготовки «Математическое, структурное и цифровое моделирование полимерных композитов для изделий специального назначения» при финансовой поддержке Фонда инфраструктурных и образовательных программ.



УДК 544.23.022.346: 544.723.5

## СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СУПЕРАБСОРБЕНТОВ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

**Журавлев И.А., Сорокин А.В., Лавлинская М.С.**

*Воронежский государственный университет*

*E-mail: ivan.geranos@yandex.ru*

Суперабсорбирующие полимеры (САП) представляют собой особый класс полимерных материалов, способных эффективно впитывать и удерживать большие объемы жидкости. Основная часть промышленно выпускаемых САП производится из синтетических компонентов. Такие САП не разлагаются в природе, при этом со временем их сорбционная способность сильно уменьшается. В связи с этим все больший интерес привлекают композиционные САП, содержащие биоразлагаемые полисахаридные звенья. САП на основе природных материалов обладают более низкой способностью к влагоудержанию по сравнению со своими синтетическими аналогами. В связи с этим возникает необходимость поиска способов улучшения этой характеристики. Одним из таковых является формирование более развитой поверхности полимеров, в частности, получение материалов с пористой структурой путем включения в полимеризационную массу порообразователей.

Таким образом, целью работы стало изучение влияния порообразователя на сорбционные свойства полимерных суперабсорбентов.

В качестве порообразователя был выбран карбонат аммония. Предположительно, выделяющиеся при его разложении аммиак и углекислый газ будут образовывать в структуре САП поры различных размеров, что поспособствует развитию площади поверхности полимеров.

В ходе работы были синтезированы суперабсорбенты с добавлением порообразователя и без него. Для полученных образцов определены величины равновесной степени набухания и изучена кинетика набухания с целью выявления механизма сорбции воды и определения влияния присутствия карбоната аммония на значения коэффициента диффузии. Также была изучена морфология поверхность образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Исследование поверхности САП показали отчетливое формирование пористой структуры сополимеров для образцов, синтезированных с участием порообразователей. Показано, что его добавление улучшает сорбционные свойства суперабсорбентов – значения равновесной степени набухания выше у образцов, синтезированных в присутствии порообразователя. Исследование кинетики набухания полимеров показало, что применение карбоната аммония не оказывает влияния на профили сорбции воды и механизм процесса. Это подтверждает возможность улучшения сорбционных свойств суперабсорбентов за счет развития их поверхности.

Таким образом, проведенное исследование показывает наличие возможности улучшения сорбционных характеристик биodeградируемых полимерных суперабсорбентов за счет развития у них пористой структуры.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-20008

УДК 678.71

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМЕТИ- КОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

**Забуга Н.Н., Климешина Е.Ю., Котова С.В.**

*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, «МИРЭА – Российский технологиче-  
ский университет», Москва, Россия  
E-mail: nickzab7@gmail.com*

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук, наполнитель, адгезионная прочность, герметик, мастика, эластомерная композиция.

Промышленные рецептуры эластомерных герметизирующих композиций (ЭГК) на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) содержат следующие компоненты: мел марки МТД-2 в качестве наполнителя, хлорпарафин марки ХП-470 в качестве пластификатора и диоксид титана в качестве красителя (белил) и добавки для придания материалу диэлектрической проницаемости. Содержание наполнителя в герметизирующей мастике может составлять 180 масс.ч. на 100 масс.ч. полимерной основы, поэтому выбор наполнителя во многом определяет эксплуатационные свойства получаемого материала. К недостаткам герметика, содержащего мел в качестве наполнителя, можно отнести недостаточно высокие показатели адгезионных свойств, низкие показатели маслостойкости и водостойкости. Потому целью данного исследования является подбор альтернативных минеральных отечественных наполнителей, положительно влияющих на технологические и эксплуатационные характеристики герметиков, а также определение их оптимального содержания в ЭГК.

Разрабатываемые материалы – герметики, относящиеся к неотверждаемому типу. Композиции отличаются друг от друга минеральным наполнителем (мел, каолин, тальк) и их количественным содержанием (диапазон варьирования содержания наполнителей в ЭГК составляет от 180 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК до 220 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК). Объективная оценка влияния наполнителей на технологические и эксплуатационные характеристики разработанных герметиков проводится в сравнении с промышленным образцом (наполнитель – мел с содержанием, равным 80 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК). Для получения более точных результатов, все исследования проводятся в режимах, моделирующих реальные условия эксплуатации герметиков.

Исследование влияния наполнителя на вязкость ЭГК проводилось в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011. При анализе полученных результатов исследования, наблюдается тенденция увеличения вязкости герметика повышается при увеличении содержания наполнителя. По сравнению с базовой рецептурой, при содержании мела, равном 200 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК и 220 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК, вязкость композиции повышается на 16% и на 59% соответственно. При замене мела на каолин в базовой рецептуре, вязкость исследуемого образца повышается на 24%, содержание 200 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК и 220 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК – на 123% и 124% соответственно, по сравнению с промышленным образцом. Использование талька в качестве минерального наполнителя в базовой рецептуре снижает вязкость мастики на 24%, а содержание, равное 200 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК и 220 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК, повышает вязкость на 16% и 37% соответственно, по сравнению с промышленным образцом.

Прочность связи ЭГК при сдвиге «металл-металл» исследовалось в соответствии с ГОСТ-14759-69. Зависимость показателя прочности связи от содержания наполнителя в образце, полученная по экспериментальным данным, позволяет сделать следующий вывод: с увеличением содержания наполнителя адгезионная прочность снижается. Оптимальным содержанием наполнителя для получения ЭГК с повышенной адгезией к металлу является содержание, равное 180 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК. Однако повышение содержания наполнителя приводит к снижению себестоимости материала.

Определение стойкости к воздействию воды проводилось согласно ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Результаты испытания позволяют сделать вывод о том, что мастики, где в качестве наполнителя используется тальк, имеют наименьшую степень водопоглощения: по сравнению с промышленным образцом, степень изменения массы снижается на 55%.

Одним из ключевых испытаний является определение стойкости ЭГК к воздействию масла (ГОСТ ИЕС 60811-2-1-2011). Полученные экспериментальные данные показывают положительную тенденцию: с увеличением содержания талька степень изменения массы образцов снижается. По сравнению с промышленным образцом, маслостойкость образца с содержанием талька, равным 220 масс.ч. на 100 масс.ч. БНК, повысилась на 11%.

В заключение можно отметить, что, используя разные виды минеральных наполнителей и варьируя их содержание, возможно создать оригинальную рецептуру ЭГК с желаемыми эксплуатационными свойствами на основе альтернативного сырья, доступного на отечественном рынке, без значительного удорожания итогового материала.

УДК 621.763

## АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА (FDM-ТЕХНОЛОГИЯ)

**Зайцев А.И., Сотов А.В., Абдрахманова А.Э., Попович А.А.**

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

*E-mail: zaytsev.alexander2011@yandex.ru*

**Ключевые слова:** аддитивное производство, полимер-керамический композиционный материал, наполненный филамент, техническая керамика.

В настоящее время технологии аддитивного производства (АП) находятся на стадии активного развития. С каждым годом появляется все больше коммерчески доступных установок для 3D-печати, разрабатываются и исследуются новые материалы, расширяется горизонт применения 3D-печатных изделий. Наибольший интерес вызывает производство деталей из металлических, керамических, полимерных и композиционных материалов. Это связано с возможностью изготовления сложнопрофильных изделий с уникальными свойствами в рамках одной технологической операции.

Одной из наиболее распространенных и широко используемых технологий является послойное наплавление материала (FDM-технология). Данный процесс основан на последовательной укладке слоев разогретого до вязкотекучего состояния филамента, который подается через нагретое сопло в соответствии с заданными в программе параметрами. Популярность такого способа производства объясняется невысокой стоимостью оборудования и материалов в сравнении с другими технологиями АП (SLA, SLS и др.). Передовым направлением для FDM печати является использование композиционных материалов. Так, был проведен анализ опубликованных исследований, посвященных полимер-керамическим композитам. На основе анализа сделан вывод о возможности использования подобных материалов, перспективах исследования и областях применения.

Для изготовления полимер-керамических изделий используются специальные наполненные филаменты, основными компонентами которых являются классические полимерные материалы, такие как PLA, PETG, ABS и др., а также керамические наполнители. В качестве наполнителей зачастую используют различные порошки технической керамики, например  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ , SiC,  $TiO_2$ , а также пьезокерамика ( $BaTiO_3$  и др.). Сложность изготовления филамента заключается в равномерном распределении частиц и получении достаточно гибкой нити, которая не будет подвержена растрескиванию во время намотки и 3D-печати. Процесс АП керамонаполненными филаментами сопровождается повышенными требованиями к выбору параметров печати, типу экструдера и материала сопла. Такие настройки как температура и скорость печати, коэффициент подачи материала и др. могут влиять как на плотность изделий и качество поверхности, так и на конечные параметры деталей.

Большинство исследований, посвященных данной тематике сосредоточены вокруг изучения диэлектрических свойств полученных композитов. Это объясняется исключительными свойствами технической керамики. Использование наполненных керамикой полимеров способствует увеличению диэлектрической проницаемости при небольших диэлектрических потерях. Это создает основу для дальнейших исследований полимер-керамических 3D-печатных композитов в области производства диэлектрических компонентов. Так, в одной из работ было исследовано влияние 3D-печатной диэлектрической линзы на работу патч-антенны. Результаты показали увеличение коэффициента усиления и направленности при незначительном снижении эффективности в пределах точности измерений.

Учитывая преимущества FDM-технологии и возможность получения полимер-керамических филаментов различных составов становится возможным использование 3D-печатных компонентов в электронике. Подобные композиты могут быть использованы в конденсаторах, диэлектрических антеннах или подложках. Использование подобного материала в сочетании с технологией послойного наложения способствует развитию печатной электроники.

### **Благодарность:**

Исследование выполнено за счет гранта Санкт-Петербургского научного фонда, договор № 23-РБ-0939.

УДК 54

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ КОМПОЗИТОВ СТЕКЛОВОЛОКНО-ПОЛИПРОПИЛЕН

**Зайцев В.М.<sup>1</sup>, Баранов И.С.<sup>1</sup>, Данилова А.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный морской технический университет

E-mail: vladzaitsev1806@mail.ru

**Ключевые слова:** ультразвуковая сварка, термопластик, стекловолокно-полипропилен.

Использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе термопластичных матриц позволяет использовать процессы сварки для соединения элементов изделий. Ультразвуковая сварка (УЗ) основана на нагреве полимерной матрицы под действием механических колебаний с высокой частотой. В отличие от других видов сварки, таких как лазерная, индукционная и резистивная, УЗ сварка является самым быстрым методом (до 50 мм/мин), не требует использования закладных элементов из других материалов, а также позволяет сваривать ПКМ на основе углеродных, стеклянных или натуральных волокон, не приводя к изменению структуры материала в зоне формирования шва. Для формирования непрерывного сварочного шва, улучшения его адгезии и повышения прочностных характеристик могут применяться энергораспределители (ЭР), которые представляют собой тонкую полимерную пленку (до 100 мкм) или сетку, изготавливаемую из того же материала, что и матрица ПКМ, и размещающуюся между деталями в зоне контакта. В ЭР возникают циклические деформации, что обеспечивает вязкоупругий нагрев и концентрацию тепловыделения на границе раздела.

Перед формированием режимов для непрерывной УЗ сварки, необходимо провести точечную сварку образцов, для определения наилучших параметров сварки. Образцы ПКМ для УЗ сварки изготавливались из однонаправленного препрега на основе стекловолокна и полипропилена GPP65U-250-std (manufactured by Qiyi Technolage, China) с использованием метода вакуумной консолидации. Схема армирования ламината –  $[0/90]_{3s}$  (толщина  $1,85 \pm 0,03$  мм). Точечная УЗ сварка образцов размером 70x15 мм проводилась на лабораторном стенде (мощность генератора 2 кВт, частота 20-22 кГц) с максимальной площадью контакта 25x20 мм. В качестве ЭР использовалась биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка толщиной 35 мкм. Испытания на сдвиг внахлест проводились на универсальной испытательной машине AGS-100kNх (Shimadzu Corporation) со скоростью перемещения траверсы 14 мм/мин. Исследование микроструктуры и площади провара сварочного шва проводили методом оптической микроскопии и аналитическим исследованием соответственно.

В работе исследовалось влияние технологических параметров сварки, таких как время (от 2 до 5 с), мощность (от 1 до 2 кВт) и контактное давление (от 2 до 4 МПа), а также составных параметров площади контакта и деления пневмоцилиндра прочностные свойства получаемых соединений. В результате исследования было выявлено, что увеличение времени сварки и мощности генератора с вариацией подбора контактного давления приводит к систематическому росту прочности сварочного шва. Необходимо отметить и то, что неправильный подбор данных параметров может привести к нежелательным последствиям, таким как снижение прочности сварного соединения или даже деструкции материала.

В ходе испытаний на сдвиг внахлестку удалось добиться максимальной средней прочности соединения по трем образцам одного режима более 11 МПа при времени сварки в 5 с, мощности генератора 2кВт и контактном давлении 2 МПа. Максимальная прочность соединения по одному образцу составляла более 17 МПа.

После проведения исследования микроструктуры сварочного шва, которые проводилось до испытаний на сдвиг во избежание разнородных деформаций в зоне контакта, удалось определить, что уменьшение параметра сварки, такого как мощность генератора, приводит к ухудшению диффузии в зоне контакта и влечет за собой уменьшение прочностных характеристик. Также нужно отметить тот факт, что проблема влияния низкой мощности на качество шва может быть решена путем увеличения времени сварки или контактного давления.

В результате исследования площади провара, которые проводились после испытаний на сдвиг внахлестку, удалось математическим путем установить взаимосвязь площади провара, прочности соединения и главных параметров сварки между собой. По окончании исследования было установлено, что соединение на основе стекловолокна и полипропилена имеет потенциально достижимую прочность соединения более 20 МПа.

УДК 57.014

## ВНЕКЛЕТОЧНЫЙ МАТРИКС ПУПОВИНЫ ЧЕЛОВЕКА КАК ИСТОЧНИК БИОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ХОНДРОПЛАСТИКИ

**Закопайко Б.А.<sup>1,2</sup>, Александрова С.А.<sup>2</sup>, Товпеко Д.В.<sup>3</sup>, Чеботарев С.В.<sup>3</sup>, Волов Д.А.<sup>3</sup>,  
Кондратенко А.А.<sup>3</sup>, Калужная Л.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup> Институт цитологии РАН

<sup>3</sup> Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова

E-mail: bogdanzakopayko@gmail.com

**Ключевые слова:** Вартонов студень, гидрогель, мезенхимные стволовые клетки (МСК), сфероиды, хондрогенез.

Поиск способов восстановления разрушенной хрящевой ткани при остеоартрите и других заболеваниях является в настоящее время актуальной задачей биомедицины. Перспективным биоматериалом для создания инъекционных форм ортобиологических препаратов является гидролизат матрикса Вартонова студня (гМВС) пуповины человека, который содержит большой набор коллагенов, протеогликанов, гликозамингликанов и факторов роста, и, кроме того, близок по структуре к гиалиновому хрящу. Ранее нами была отработана технология получения гМВС пуповины человека для внутрисуставного применения в инъекционной форме (Патент RU2745995C1). Настоящая работа посвящена исследованию биологических эффектов гМВС с целью дальнейшего его использования в лечении травматических дефектов суставного хряща.

Изучение методом турбидиметрии способности растворов гМВС к гелеобразованию выявило отсутствие лаг-фазы у образцов гМВС (10 мг/мл), растворенных в культуральной среде: при разведении сухого вещества сразу начинался процесс перехода коллоидного раствора в гелеобразный. Время, необходимое для достижения 50% от максимального поглощения составляло  $7,22 \pm 0,4$  мин, 95% -  $32,58 \pm 0,94$  мин.

Среди различных способов стерилизации продукта в лиофилизированной и жидкой форме, оптимальным оказалась обработка сухого гМВС  $\gamma$ -излучением дозой 15 кГр в радиационном  $\gamma$ -стерилизаторе (источник: изотоп кобальт-60) с последующим фильтрованием раствора гидролизата в питательной среде через мембрану с размерами пор 0,22 нм.

Биосовместимость гидролизата изучали на клеточных тест-системах – двух линиях МСК человека, полученных из костного мозга конечности эмбриона (FetMSC) и Вартонова студня пупочного канатика (MSCWJ-1), предоставленных «Коллекцией культур клеток позвоночных» ЦКП ИИЦ РАН. Выполнены исследования по определению морфологии клеток методом световой микроскопии, количества живых/мертвых клеток - проточной цитофлуориметрией, метаболической активности клеток – методом МТТ-теста и интенсивности потребления кислорода с помощью анализатора клеточного дыхания Seahorse XFe96 (Agilent Technologies). Исследовали образцы гМВС в концентрациях от 1 до 10 мг/мл. Используемые методы не выявили значимой разницы между жизнеспособностью клеток в опытных образцах и контроле. При этом был обнаружен дозозависимый эффект роста интенсивности потребления кислорода клетками линии MSCWJ-1 с увеличением концентрации гидрогеля.

Влияние гМВС на способность МСК к хондрогенной дифференцировке было исследовано двумя способами. Анализ динамики морфометрических показателей в процессе формирования и культивирования клеточных сфероидов показал значимое увеличение площади сфероида (при сохранении высокой степени округлости), которое происходило за счет активного взаимодействия клеток с матриксом и включения фибрилл матрикса в состав клеточных сфероидов. Методом ПЦР в режиме реального времени было показано, что экспрессия генов, ассоциированных с хондрогенезом (Col2a1, Comp, Acan и Tgf- $\beta$ 3), в клеточных сфероидах через 12 сут после добавления гидролизата к питательной среде была сопоставима с положительным контролем (индукционной средой).

Таким образом, гидролизат МВС показывает отсутствие цитотоксичности, усиление митохондриальной активности, способность к заселению клетками и стимуляцию дифференцировки в хондрогенном направлении для МСК костного мозга и пуповины человека. Благодаря этим свойствам гидролизат матрикса пуповины человека может в перспективе стать медицинским препаратом для клеточных технологий регенеративной медицины в ортобиологии в качестве природного стимулятора хондрогенеза.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания FMFU-2021-0008 «Регенераторный потенциал мультипотентных мезенхимных стромальных клеток: паракринная секреция и направленная дифференцировка».



УДК 621.315.592.9

## ЭФФЕКТ БЛОКА А' В ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПОЛИМЕРАХ [X-DA'D]<sub>n</sub> АРХИТЕКТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРОВСКИТНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Заморецков Д.С.<sup>1</sup>, Живчикова А.Н.<sup>1,2</sup>, Лолаева А.В.<sup>1</sup>, Теплякова М.М.<sup>2</sup>, Кузнецов И.Е.<sup>1</sup>,  
Конушкин И.А.<sup>1,3</sup>, Аккуратов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий

<sup>3</sup> Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева

E-mail: davlad032200@gmail.com

**Ключевые слова:** органические полупроводники, молекулярный дизайн, сопряженные полимеры, перовскитные солнечные батареи, пиридин, бензол.

В настоящее время перед научным сообществом остро стоит проблема интенсификации использования возобновляемой энергии. Солнечный свет – один из наиболее доступных возобновляемых видов энергии, который может эффективно преобразовываться в электрическую энергию солнечными батареями. КПД гибких и легких перовскитных солнечных батарей сопоставим с таковым для кремниевых фотопреобразователей. Однако перовскитоподобный активный материал имеет низкую фотостабильность и подвержен деградации под воздействием кислорода и влаги. Это приводит к снижению КПД и ограничивает срок службы устройств. Решением данной проблемы может стать использование органических дырочно-транспортных материалов (ДТМ) на основе сопряженных полимеров [X-DA'D]<sub>n</sub> архитектуры, которые обеспечивают улучшенную экстракцию и транспорт носителей заряда, а также предотвращают деградацию элемента за счет удержания продуктов распада перовскита, восстанавливая его.

Ранее мы получили два новых сопряженных полимера путем сочетания бензодитиофенсодержащего структурного блока X и тиофен-пирозин-тиофеновой DA'D системы. Устройства на основе этих материалов обеспечили максимальный КПД около 17 %.

В настоящей работе мы изучили эффект блока А' на характеристики перовскитных фотопреобразователей. Для этого была разработана серия новых полимеров с пиридиновыми, дифторбензольными, диметоксибензольными и бензольными фрагментами. Было установлено, что понижение сродства к электрону центрального блока А' в [X-DA'D]<sub>n</sub> дырочно-транспортных полимерах ведет к снижению характеристик ПСБ. КПД преобразования солнечного света уменьшался в ряду А': пирозин-пиридин-бензол с 17,5% до 16,5% и 14,4%. Следующим шагом стала структурная модификация бензола с помощью нескольких функциональных групп. Было получено два новых сопряженных полимера с использованием в качестве А' 1,4-диметоксибензола (Ph-OMe) и 1,4-дифторбензола (Ph-F). Это позволило значительным образом улучшить характеристики устройств, повысив КПД с 14,4% до 18,5% для Ph-OMe, и до 19,1% для Ph-F. Последние показали напряжение холостого хода 1040 мВ, плотность тока короткого замыкания 23,0 мА/см<sup>2</sup> и фактор заполнения 79%.

Мы связываем полученные результаты не только с донорной или акцепторной природой центрального фрагмента А', но и с внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями атомов кислорода или фтора с атомами серы тиофена (S...O и S...F), способствующими планаризации сопряженного скелета и улучшению зарядово-транспортных свойств новых полимеров.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания (122111700041-8).

УДК 577.352.4

## БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛА И ХИТОЗАНА

**Зарубин Д.М., Качалова Е.А., Масленникова М.С., Абарбанель Н.В., Смирнова Л.А., Петухов А.Н.**

*Ниж егородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*E-mail: dimazarubin493@gmail.com*

**Ключевые слова:** полисахариды, кислородопроницаемость, пищевая упаковка, полимеры.

Известно, что для сохранения привлекательного внешнего вида продуктов, существенного увеличения сроков его хранения без потери потребительских качеств, а также удобства транспортировки в настоящее время широко используется технология упаковки с использованием газомодифицированной среды (ГМС), состоящей из смеси азота, углекислого газа и кислорода в разных соотношениях в зависимости от типа продукта. Азот непосредственно не влияет на сохранность продукта, не обладает бактериостатическим действием, заполняя упаковку, он поддерживает постоянство газовой смеси. Углекислый газ подавляет рост микроорганизмов, вызывающих порчу продукта. Кислород сохраняет натуральный цвет охлажденного мяса, предотвращает развитие ботулизма при упаковке рыбы, а при упаковке фруктов и овощей поддерживает процесс «дыхания». Таким образом, упаковочный материал должен обладать барьерными свойствами, препятствующими утечке газов.

Помимо этого, для хранения и транспортировки продуктов широко используются вакуумные упаковки, для которых одним из наиболее важных параметров считается показатель кислородопроницаемости. Кислород участвует в окислении липидов, деградации витаминов и способствует развитию аэробных микроорганизмов, наиболее часто участвующих в порче пищевых продуктов. Поэтому важно, чтобы упаковочный материал обладал низкой проницаемостью для кислорода.

Наиболее распространенными после целлюлозы биосовместимыми и биоразлагаемыми полисахаридами являются хитозан и крахмал, сырьевые источники которых непрерывно возобновляются. С целью повышения механических свойств и совмещения в растворе этих полисахаридов была выполнена их модификация: хитозан по реакции с энантовым альдегидом; крахмал – привитой сополимеризацией с акриламидом. Были получены однородные водные растворы на основе смеси модифицированных полисахаридов, из которых отливались пленки с добавлением глицерина в качестве пластификатора. Успешность синтеза пленок на каждом этапе оценивалась с помощью ИК-Фурье спектроскопии.

Были изучены газотранспортные свойства полимерных пленок на основе модифицированных хитозана и крахмала в разных соотношениях по отношению к основным компонентам воздуха ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) при температуре  $23^\circ C$ , а также проведен сравнительный анализ удельной проницаемости по кислороду с другими коммерчески-доступными полимерами. Помимо этого, были изучены физико-механические характеристики синтезированных пленок.

По результатам газотранспортных испытаний установлено, что пленки обладают среднебарьерными свойствами по отношению к кислороду. Кроме того, увеличение доли крахмала, модифицированного акриламидом, приводит к увеличению барьерных свойств пленок, но в то же время снижает физико-механические характеристики. Увеличение барьерных свойств связано с увеличением аминогрупп, которые входят в состав акриламида.

### **Благодарность**

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 23-13-00342).

УДК 54

## ТЕПЛОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТАНДЕМНОЙ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

**Захарова Д.В.<sup>1,2</sup>, Айсин Р.Р.<sup>2</sup>, Павлов А.А.<sup>1</sup>, Нелюбина Ю.В.<sup>2</sup>, Платонова Е.О.<sup>1</sup>, Полежаев А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

E-mail: Zakharova.D.2011@yandex.ru

**Ключевые слова:** обратимая реакция Дильса-Альдера, тандемные аддукты Дильса-Альдера, полимеризация по реакции Дильса-Альдера, фуран, малеимид.

Обратимая реакция Дильса-Альдера (ДА) – мощный инструмент органической химии для создания сложных структур, позволяющий в один шаг значительно усложнить структуру соединения и, при необходимости, вернуться к исходным реагентам. В настоящее время реакция ДА активно используется для создания полимерных материалов, которые, благодаря термической обратимости реакции ДА, обладают свойством самовосстановления. Обратной стороной свойства самовосстановления полимерных материалов на основе классических аддуктов реакции ДА является узкий температурный диапазон эксплуатации – прямая реакция протекает до 60-80°C, обратная при 120-140°C, что существенно ограничивает применение таких материалов, особенно в области конструкционных полимеров. Кроме того, при температурах выше 70°C константы скорости обратной реакции ДА возрастают, смещая равновесие в сторону исходных продуктов, что приводит к низким конверсиям в реакции полимеризации. В то же время необходимо отметить, что реакция ДА – это, в целом, привлекательная стратегия современного синтеза, удовлетворяющая критериям атом-экономичного подхода и объединяющая принципы зеленой химии, использование биовозобновляемого сырья, а также вторичную переработку получаемых материалов.

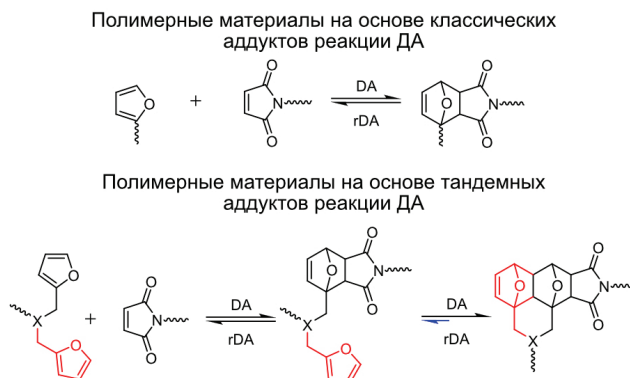


Рисунок 1. Виды полимерных материалов на основе реакции Дильса-Альдера

Мы ставили целью разработать новый синтетический подход, который позволял бы добиться высокой конверсии в полимеризации по реакции Дильса-Альдера между производными фурана и малеимида и при этом существенно повысить температуру деполимеризации таких материалов. Используя достаточно простые термодинамические объяснения, подтвержденные квантовохимическими расчётами и экспериментальными данными, мы показали, что при переходе от классических к тандемным аддуктам реакции ДА (Рис.1) можно получать теплостойкие полимерные материалы на основе обратимой реакции ДА, что в полной мере раскрывает потенциал реакции ДА в создании нового класса полимеров.

### Благодарность

Данная работа проводилась в рамках программы государственной поддержки центра Национальной технологической инициативы (НТИ) на базе образовательных учреждений высшего образования и научных организаций (Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана).

УДК 541.49:615.33

## ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИСТЕИНСЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ С ХИТОЗАНОМ И АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ

**Зеников Г.Р., Богаченков Н.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М.**

*Тверской государственной университет*

*E-mail: zenikov.german@mail.ru*

**Ключевые слова:** L-цистеин, нитрат серебра, полисахариды, альгинат натрия, хитозан, цвиттер-ион.

Процессы самосборки, при которых из низкомолекулярных веществ в результате межмолекулярных взаимодействий различной природы – водородных связей, сил Ван-дер-Ваальса и др. – образуются супрамолекулярные структуры (наноагрегаты, нановолокна), привлекает повышенное внимание исследователей. Примером таких систем является цистеин-серебряный раствор (ЦСР) – гель-прекурсор, получаемый при смешении водных растворов аминокислоты L-цистеин и солей серебра (нитрата, ацетата, нитрита) при определенном молярном соотношении компонентов. Структурными единицами цистеин-серебряного раствора являются цвиттер-ионы меркаптида серебра (МС), образующие кластерные цепочки  $[-Ag-S(R)]_n^-$ , где R – остаток L-цистеина. Гелеобразование в цистеин-серебряном растворе инициируется введением различных электролитов, например, сульфатов. Добавление в ЦСР различных биополимеров, например, полисахаридов, может привести к созданию новых композиций с улучшенными свойствами. Известно, что такие полисахариды как хитозан (ХЗ) и альгинат натрия (AlgNa), биodeградируемые и биосовместимые, обладают антибактериальными, противовоспалительными свойствами, при этом гель-прекурсор – проявляет антимикробную активность. Цель данной работы – исследование с помощью различных физико-химических методов: вибрационной вискозиметрии, УФ-спектроскопии, динамического светорассеяния, электрофоретического светорассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа – процессов самосборки и гелеобразования в низкоконцентрированном цистеин-серебряном растворе под влиянием низкомолекулярных, водорастворимых полисахаридов – альгината натрия и хитозана. Главная особенность работы заключается в сравнении влияния поликатиона ХЗ и полианиона AlgNa на процессы структурирования в ЦСР, структурные единицы (супрамономер) которого имеют положительный заряд.

В работе изучены образцы различного композиционного состава: ЦСР-ХЗ, ЦСР-AlgNa, ЦСР-ХЗ- $SO_4^{2-}$ , ЦСР-AlgNa- $SO_4^{2-}$ , которые получали двухстадийным методом. На первой стадии синтезировали гель-прекурсор из водных растворов L-Cys и  $AgNO_3$  при условии избытка соли серебра; на второй стадии в ЦСР добавляли полисахарид, а в случае трехкомпонентных систем – раствор электролита – инициатора гелеобразования, содержащего сульфат-анион:  $CuSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ . При этом концентрация L-Cys в образцах составляла 3,0 мМ, молярное соотношение исходных компонентов L-Cys/ $AgNO_3$  – 1,25-1,27; концентрация ХЗ – от 0,0075 мг/мл до 0,0175 мг/мл, концентрация AlgNa – от 0,0025 мг/мл до 0,006 мг/мл.

С помощью УФ спектроскопии установлено, что под воздействием ХЗ и AlgNa в ЦСР изменяется электронная конфигурация кластерных цепочек МС. Предположительно взаимодействия ХЗ и AlgNa с кластерными цепочками МС в ЦСР имеют различный механизм, связанный с электростатическими эффектами. В образцах ЦСР-ХЗ кластерные цепочки МС и макромолекулы ХЗ, как два положительно заряженных объекта, стремятся не взаимодействовать между собой, образуя две подсистемы. В системах ЦСР-AlgNa, альгинат-анион, обладая противоположным зарядом по сравнению с кластерными цепочками МС, способствует образованию полиэлектролитных комплексов, приводящему к заметному изменению размеров наноагрегатов, что подтверждается с помощью ДСР. При этом результаты вибрационной вискозиметрии указывают на то, что прочностные характеристики систем ЦСР-AlgNa оказываются ниже, чем в образцах ЦСР-ХЗ, что можно объяснить предпочтительным взаимодействием кластерных цепочек МС с альгинат-анионом, а не с другими цвиттер-ионами МС через комплементарные группы разных ионов, вследствие чего образуется менее прочная сетка зацеплений. Предположение о существовании двух подсистем в образце ЦСР-ХЗ и взаимодействии цвиттер-ионов МС с альгинат анионами подтверждается данными СЭМ. Отметим, что на микрофотографиях ЦСР-AlgNa- $MgSO_4$ , ЦСР-AlgNa, ЦСР-ХЗ и ЦСР-ХЗ- $SO_4^{2-}$  наблюдаются сфероподобные наноагрегаты с повышенным содержанием серебра согласно данным энергодисперсионного микроанализа.

### Благодарность

Работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

УДК 543.552

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ В ДИЗАЙНЕ ХИРАЛЬНЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ И МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

Зильберг Р.А., Булышева Е.О., Терес Ю.Б., Мухаметдинов Ч.Р.

*Уфимский университет науки и технологий*

*E-mail: ZilbergRA@yandex.ru*

**Ключевые слова:** вольтамперометрия, хиральные сенсоры, полиариленфталиды, полиэлектролитный комплекс хитозана и сукцинамида хитозана, полимерные композиты, мультисенсорные системы.

Мультисенсорные системы на основе вольтамперометрических сенсоров с перекрестной чувствительностью представляют большой интерес в качестве миниатюрных датчиков для контроля качества фармацевтических препаратов, БАДов, спортивного питания. Использование в структуре сенсора модификаторов позволяет получать сенсоры высокочувствительные не только к заданному аналиту, но даже к его энантиомерам. Одним из способов улучшения параметров подобных сенсоров является применение в структуре сенсора электропроводящих полимеров (полиариленфталидов (ПАФ), полиэлектролитного комплекса хитозана и сукцинамида хитозана (ПЭК)). Изменение структуры и свойств электропроводящих полимеров позволяет регулировать подвижность зарядов, а также площадь эффективной поверхности, импеданс, селективность и чувствительность разрабатываемого сенсора.

Среди полимерных материалов, используемых для модифицирования электродов, хорошо себя зарекомендовали ПАФ. Пленки ПАФ электропроводны, устойчивы к нагреванию, к действию воды, кислот и щелочей, растворимы во многих органических растворителях. На их основе разработаны энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры, мультисенсорные системы типа «электронный язык», в которых каждый сенсор обладает чувствительностью к нескольким компонентам исследуемого раствора, а селективность и чувствительность отклика на один и тот же определяемый компонент различны для разных сенсоров (перекрестная чувствительность). С помощью набора сенсоров можно одновременно определять концентрации многих или всех компонентов, используя заранее установленную многопараметрическую зависимость (многомерную градуировку). В частности, такие системы используются для распознавания лекарственных средств, их энантиочистоты, производителей фармацевтических препаратов.

В представленном докладе рассмотрена совместимость ряда электропроводящих полимеров (ПАФ, ПЭК) с различными хиральными модификаторами: полимерные композиты с циклодекстринами, супрамолекулярными структурами циануровой кислоты, урацила, меламина, аминокислотными комплексами переходных металлов, композиты природных олиго- и полисахаридов – хитозана и циклодекстринов. Хитозан является хиральной макромолекулой, но растворимость и недостаточная стабильность пленок хитозана в водных растворах ограничивает его использование в качестве хирального селектора. Поэтому был использован полиэлектролитный комплекс хитозана и сукцинамида хитозана. Эффективность распознавания возрастает при введении в пленку циклодекстринов, образующих комплексы включения различной устойчивости с энантиомерами аналитов. Рассмотрены композитные материалы на основе ПАФ, ПЭК, содержащие различные аллотропные формы углерода (одностенные углеродные нанотрубки, оксид графена, Carborack, CarbolblackC). С использованием методов циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что композитные сенсоры обладают большей эффективной площадью поверхности и скоростью переноса электронов, по сравнению с сенсорами, модифицированными полимерами, что позволяет в дальнейшем использовать их в электроанализе веществ различной природы.

### **Благодарность**

Российскому научному фонду за финансовую поддержку РФФ, грант № 23-73-00119.



УДК 543.552

**ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ  
СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПОЗИТОМ  
БИСАРГЕНИНАТА ЦИНКА(II) И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА  
И СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА**

**Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Булышева Е.О., Сычева М.А.**

*Уфимский университет науки и технологий*

*E-mail: ZilbergRA@yandex.ru*

**Ключевые слова:** вольтамперометрия, энантиоселективные сенсоры, аминокислотный комплекс цинка, полиэлектролитный комплекс хитозана и сукцинамида хитозана.

Распознавание и определение оптических изомеров биологически активных соединений, которые востребованы в медицине, фармацевтике, пищевой промышленности являются одной из важнейших задач современной аналитической химии и, в частности, физико-химических методов анализа. В последние годы основные усилия в этой области направлены на разработку доступных и недорогих методов для экспресс-анализа энантимерно чистых препаратов. Вольтамперометрия с использованием энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС), полностью соответствуют этим требованиям. Повышение доступности, чувствительности, надежности распознавания энантимеров обеспечивается в первую очередь хиральными модификаторами, используемыми для создания сенсоров. Каждый новый модификатор значительно улучшает селективность и надежность распознавания. Хотя соединения, используемые в качестве хиральных модификаторов, многообразны, лишь небольшая их часть обеспечивает требуемое сочетание характеристик, включая надежность распознавания энантимеров, воспроизводимость, чувствительность, стабильность, доступность и простоту производства. В этом контексте большой интерес представляет применение комплексов переходных металлов с оптически активными лигандами в качестве хиральных модификаторов при создании ЭВС. В последнем случае применение таких комплексов позволяет повысить энантиоселективность, предел обнаружения и стабильность сенсоров. Важно отметить, что на энантиоселективность сенсоров влияет не только наличие хирального лиганда и число оптически активных центров в его структуре. При этом структурная сложность хирального лиганда не является обязательным условием для улучшения характеристик сенсора и неплохие результаты получены даже для относительно простых комплексов Co, Cu, Zn с доступными протеиногенными аминокислотами.

Для модифицирования СУЭ использовали композит L-Arg или цис- и транс-изомеров аминокислотного комплекса бисаргенината цинка (II) ( $[Zn(L-Arg)_2]$ ) и полиэлектролитного комплекса (ПЭК) на основе гидрохлорида хитозана (с молекулярной массой 30 кДа и степенью деацетилирования 75%) и натриевой соли N-сукцинилхитозана (с молекулярной массой 200 кДа, синтезированной из хитозана со степенью деацетилирования 82%).

Для изучения энантиоселективности предложенных сенсоров выбран ряд аналитов: напроксен (Нап), тирозин (Тир), триптофан (Трп). По зарегистрированным вольтамперограммам рассчитаны коэффициенты энантиоселективности ( $i_{p1}/i_{p2}$ ) и разность потенциалов ( $\Delta E_p$ ) для каждого исследуемого аналита. Наилучшие результаты были зафиксированы на СУЭ/ПЭК-транс- $[Zn(L-Arg)_2]$  ( $i_{p1}/i_{p2}=1.32$ ,  $\Delta E_p=60$  мВ для Нап,  $i_{p1}/i_{p2}=1.48$ ,  $\Delta E_p=25$  мВ для Тир,  $i_{p1}/i_{p2}=1.31$ ,  $\Delta E_p=37$  мВ для Трп). Различия в  $\Delta E_p$  и  $i_p$  свидетельствуют о различных энергиях взаимодействия энантимеров исследуемых аналитов с хиральным селектором, благодаря чему разработанный сенсор на основе транс-изомера бисаргенината цинка (II) в дальнейшем можно использовать для определения энантимеров в реальных объектах.

**Благодарность**

Российскому научному фонду за финансовую поддержку РФФ, грант № 23-23-00340.

УДК 535.377

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

**Зимин К.С.<sup>1,2</sup>, Солодов А.Н.<sup>2</sup>, Амирова Л.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева*

<sup>2</sup> *Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ*

*E-mail: kostzim@list.ru*

**Ключевые слова:** апконверсионные материалы, люминесценция, датчики температуры, наночастицы, оптическая термометрия.

В данной работе были получены наночастицы  $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}@/\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$  (C/S) с архитектурой ядро/оболочка с последующим их детальным морфологическим, структурным и фотофизическим анализом сравнения с исходными наночастицами  $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$  и  $\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$ . Было обнаружено, что оболочка  $\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$  значительно снижает дефектность ядра  $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$ , повышая разрешение эмиссии ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Эти наночастицы ядро/оболочка (C/S НЧ) обладают двойной функциональностью люминесценции: ап-конверсией с квантовым выходом 0,19%, обусловленной переносом энергии между ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , и даун-конверсией люминесценции с примечательным квантовым выходом 96%, чему способствует перенос энергии между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Этот эффект преобразования с повышением частоты (перенос энергии между  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ ) используется для дистанционного измерения температуры в диапазоне 250–350 К, достигая чувствительности 1,47 %  $\text{K}^{-1}$ .

Ключевой особенностью полученных C/S НЧ является их многофункциональность: они обладают свойствами как понижающей, так и повышающей конверсии, что делает их универсальными люминесцентными зондами, подходящими практически для любых задач флуоресцентной визуализации. Температурно-зависимые спектральные характеристики их ап-конверсионной люминесценции позволяют осуществлять дистанционное измерение температуры в широком диапазоне 250–350 К с использованием логметрического подхода с чувствительностью 1,47 %  $\text{K}^{-1}$ . Интересно, что параметры даунконверсионной люминесценции оказались нечувствительными к температуре в этом диапазоне, что соответствует их высокому квантовому выходу 96%. C/S НЧ легко диспергировать в полимерной матрице, что впоследствии демонстрирует использование C/S НЧ для измерения распределения температуры на неравномерно нагретой поверхности с поперечным разрешением 10 мкм и точностью 1,6 К, что подчеркивает потенциал C/S НЧ в мониторинге и контроле температуры в микроэлектронике в реальном времени для продления срока службы электронных компонентов. Кроме того, было показано, что C/S НЧ служат эффективными химически стабильными маркерами, ярко люминесцируя в видимом диапазоне под УФ-светом при 250 нм и в ближнем инфракрасном диапазоне при 980 нм, что имеет решающее значение для усилий по борьбе с подделками, и, демонстрируя C/S НЧ как новую многофункциональную стратегию нанозондирования с широким потенциалом применения и способностью одновременной многофункциональности.

УДК 541.64:678.743

## **ПВХ И МЕДЬ: ЕСЛИ ДОЛГО, ДОЛГО, ДОЛГО?...**

**Зорин И.М., Зорина Н.А., Вальд Д.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет*

*E-mail: i.zorin@spbu.ru*

Ключевые слова: медь, ПВХ, хлорин, комплексные соединения.

Медь является одним из важнейших электротехнических материалов, а также широко применяется в составе различных сплавов (бронза, латунь), где она сохраняет значительную долю своих химических свойств. Мало кто знает, что медь при комнатной температуре, в мягких условиях, растворяется в некоторых органических растворителях, например, смеси ДМФА-хлороформ с образованием комплексных соединений. Известно, что для успешного протекания этой реакции в реакционной смеси должны присутствовать молекулы, способные выступать в качестве лигандов меди (II) – чаще всего это амины, амиды, а также соединения – доноры хлора. В подобные химические реакции могут вступать и другие металлы в свободной форме, например, железо, кобальт, цинк.

С другой стороны, в электротехнике и в технике вообще, широко используется поливинилхлорид (ПВХ) – известный полимер, отличающийся своей химической стойкостью и электроизоляционными свойствами. ПВХ является важнейшим материалом электроизоляции проводов, в том числе медных. Как вещество, содержащее значительное количество атомов хлора, ПВХ потенциально может выступать в качестве донора хлора в реакции с металлической медью. ПВХ как материал представляет собой не чистый полимер, а композицию, содержащую иногда до 50% различных добавок, в основном, пластификаторов, которые могут оказаться активными участниками этой реакции, выступая в качестве лигандов или просто повышая молекулярную подвижность системы. Дополнительно можно указать, что система ПВХ/пластификатор может в значимых количествах сорбировать из окружающей среды различные вещества, в частности, амины, амиды, особенно в условиях химического производства или лаборатории.

Таким образом, нельзя исключать возможность прямого химического взаимодействия меди — проводника и ПВХ — изолятора, с образованием растворимого в объеме ПВХ медного комплекса. Это может существенно ухудшить электрическую прочность изоляции за счет инжекции носителей заряда, а также ее отслоения от проводника. И хотя взаимодействие меди с ПВХ может быть очень медленным процессом, нужно учитывать, что эксплуатация электропроводки может продолжаться десятки лет.

Кроме ПВХ, в технике применяются и другие хлорсодержащие полимеры, такие как поливинилиденхлорид (ПВДХ) и полиперхлорвинил (хлорин). Их применение (в качестве основы защитных покрытий, клеев, фильтровального полотна) основано на уверенности в крайне высокой стойкости этих материалов к действию неорганических веществ (вода, кислоты, щелочи). Но мало кто знает о возможности прямой химической реакции этих веществ с компонентами несущих конструкций — металлами, в которой активность хлорсодержащего компонента возрастает с увеличением с увеличением количества атомов хлора в молекуле.

Целью данной работы является изучение в модельных условиях реакции металлической меди с распространенными в технике полимерами: ПВХ, хлорин (доноры хлора), полиоксазолин, полиэтиленполиамин (доноры азота) с целью установления взаимовлияния меди и полимерных компонентов в потенциальных технических системах.

### **Благодарность**

Работа выполнена при техническом содействии Научного парка СПбГУ: РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», РЦ «Методы анализа состава вещества», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования».

УДК 541.64

## МИКРОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

**Зоткин М.А.<sup>1</sup>, Алентьев Д.А.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1</sup>, Гаврилова Н.Н.<sup>2</sup>, Бермешев М.В.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: zotkin@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** замещенные полинорборнены, микропористые полимеры, мембранное газоразделение.

Разработка микропористых материалов является актуальной задачей современной химии полимеров. Такие материалы находят самое разнообразное применение: мембранное газоразделение, хранение газов, носители для катализаторов и пр. Исследование взаимосвязей между строением полимера и его сорбционными свойствами является важной фундаментальной задачей, связанной с разработкой микропористых материалов для газоразделения и хранения газов, поскольку знание этих взаимосвязей существенно облегчает процесс разработки целевого материала с заданными характеристиками. Одной из перспективных стратегий макромолекулярного дизайна микропористых полимеров является получение материалов с высокой долей свободного объема, чего можно добиться либо увеличением жесткости основной цепи полимера, либо введением объемных боковых заместителей.

Ранее нами было установлено, что полинорборнены с карбоциклическими заместителями обладают высокой долей свободного объема (FFV>16%). Особенно высокую долю свободного объема демонстрируют полинорборнены с боковыми заместителями, содержащими фрагмент 9,10-дигидроантрацена (FFV до 24%). Мономеры для таких материалов могут быть легко получены по реакции Дильса-Альдера из коммерчески доступных реагентов (норборнадиен, антрацен и пр.). Далее возможно провести их полимеризацию по двум механизмам: метатезисному и аддитивному, получив из одного мономера два полимера с разной структурой основной цепи (Схема 1). Всё это позволяет рассматривать полинорборнены с карбоциклическими заместителями в качестве интересных объектов для систематического исследования сорбционных свойств и создания на их основе микропористых материалов.

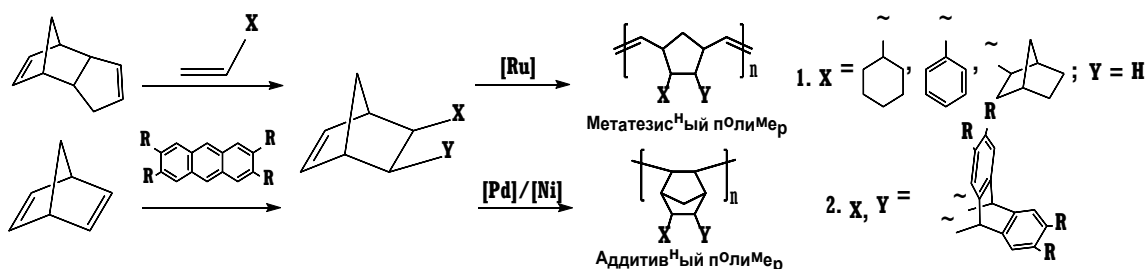


Схема 1. Синтез и полимеризация норборненов с карбоциклическими заместителями.

В настоящей работе впервые систематически изучены сорбционные и газотранспортные свойства серии метатезисных и аддитивных полинорборненов с различными карбоциклическими заместителями. Удельная поверхность полинорборненов с наиболее объемными карбоциклическими заместителями достигает значений 740 м<sup>2</sup>/г, а проницаемость по СО<sub>2</sub> – 1200 Баррер. Проведенные исследования позволяют выявить важные закономерности «структура-свойства», что поможет выработать стратегию по направленному созданию новых полимеров с высокими газотранспортными и сорбционными характеристиками.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-79-10054.

УДК 665.381:547.313:665.652.72

## ПОЛУЧЕНИЕ БАЗОВЫХ ПОЛИ- $\alpha$ -ОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ ПУТЕМ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИЙ ОЛЕФИНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА-ТРОПША

**Зубков И.Н., Катария Я.В., Клушин В.А., Кашпарова В.П., Яковенко Р.Е.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова*

*E-mail: 71650021.qwe@mail.ru*

**Ключевые слова:** синтез Фишера-Тропша, олефины, полиальфаолефиновые масла, радикальная полимеризация.

Поли- $\alpha$ -олефиновые (ПАО) масла являются маслами IV группы, наиболее востребованными вследствие высокого индекса вязкости, низкой температуры застывания, высокой термоокислительной стабильности и др. ПАО масла получают олигомеризацией 1-додецена ( $C_{12}$ ) и 1-децена ( $C_{10}$ ). В настоящее время ведутся исследования по поиску новых мономеров для получения ПАО масел и их свойствах, а также возможных областях их применения. Олефины с различной длиной углеродной цепи можно получать в синтезе Фишера-Тропша на цеолитсодержащих катализаторах. Ранее нами разработан бифункциональный кобальтовый цеолитсодержащий катализатор, представляющий собой композицию на основе оксида активного металла (катализатора синтеза углеводородов) и цеолита, сформированную с добавлением связующего вещества. Было установлено, что на этом катализаторе с использованием циркуляции газа можно получать смесь углеводородов  $C_{5+}$ , состоящую на ~90 % из углеводородов бензинового и дизельного ( $C_{11}$ - $C_{18}$ ) ряда с суммарным содержанием олефинов  $C_5$ - $C_{18}$  до 65,7 масс. %. Цель работы – изучение возможности использования продуктов синтеза Фишера-Тропша (бензиновой и дизельной фракций углеводородов), для получения базовых ПАО масел путем олигомеризации по радикальному механизму.

Олигомеризацию синтетических фракций углеводородов, обогащенных олефинами, проводили в автоклаве при постоянном перемешивании и частоте оборотов магнитной мешалки 550 об/мин для обеспечения эффективного массопереноса в системе при температуре 200 °C в течение 3-36 ч. Массовое содержание инициатора в расчете на олефины составляло 0,1-1,5 %. Количество загружаемой синтетической фракции углеводородов в каждом испытании составляло 20 мл, объем растворителя (ацетон,  $CH_2Cl_2$ ,  $CCl_4$ ) – 0-50 мл. В качестве катализатора радикальной олигомеризации синтетических фракций углеводородов применяли азобисизобутиронитрил (АБДН), перекись бензоила, дикумил пероксид, бутанокс М-50, растворителей – ацетон,  $CH_2Cl_2$  и  $CCl_4$ .

Определено, что выход процесса олигомеризации уменьшается в ряду: азобисизобутиронитрил > перекись бензоила > пероксид дикумила > бутанокс М-50. Показано, что добавление в реакционную смесь полярного растворителя увеличивает выход, неполярного – снижает. Определены оптимальные технологические параметры проведения процесса олигомеризации синтетической бензиновой и дизельной фракции, полученной синтезом Фишера-Тропша: инициатор азобисизобутиронитрил, содержание 0,5 масс. %, растворитель ацетон, температура 200 °C, продолжительность 12 ч. Выход из дизельной фракции составляет 39,5 %, синтетической бензиновой фракции – 36 %. Продукт олигомеризации дизельной фракции близок по свойствам к серийному базовому маслу Base oil 3cSt (Group III), а бензиновой фракции – к серийно выпускаемому ПАО-2.

### **Благодарность**

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФ № 23-23-00466 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.



УДК: 547.458:546.92:615.277.3

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЛОК СОПОЛИМЕРОМ ХИТОЗАН-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

Зуев Д.Н.<sup>1</sup>, Калинина О.Ю.<sup>1</sup>, Саломатина Е.В.<sup>1</sup>, Смирнова Л.А.<sup>1</sup>, Елагин В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup>Приволжский исследовательский медицинский университет

E-mail: z\_u\_e\_v2020@mail.ru

**Ключевые слова:** диоксидтитана, наночастицы золота, биосовместимый сополимер, противораковый агент.

В настоящее время актуальной проблемой является разработка не токсичных и эффективных противоопухолевых препаратов для фотодинамической терапии. Одним их перспективных противораковых агентов в этом отношении является Частицы диоксида титана анатазной полиморфной модификации. В нем под воздействием УФ излучения происходит одноэлектронный переход  $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ , в результате которого генерируется активные формы кислорода, которые оказывают токсикологический эффект на больные клетки. Однако диоксида титана обладает рядом недостатков: активация лишь УФ светом и низкий квантовый выход фотоиндуцируемой реакции. С целью устранения этих проблем необходимо смещать полосу поглощения диоксида титана в область видимого излучения, для чего используют наночастицы различных металлов, в частности наночастицы золота. Золото является эссенциальным элементом, а его наночастицы проявляют антимикробные, антиоксидантные свойства и имеют плазмонный резонанс в зеленой области спектра – 500-550 нанометров, благодаря чему они могут использоваться в фотодинамической терапии. Приполучение систем  $TiO_2$ -Au в следствии их большой удельной поверхности может происходить агрегация частиц. Решением данной проблемы является использование биосовместимых и нетоксичных полимеров-стабилизаторов, в частности хитозан. Хитозан обладает рядом уникальных свойств: высокая хилатообразующая и сорбирующая способности и возможностью раздвигать межклеточные контакты и попадать в русла крови, без возникновения аллергической реакции. Однако хитозан растворим лишь при pH среды меньше 5, в то время как pH крови и лимфы 7. Для повышения растворимости при нейтральных значения pH необходимо производить модификацию водорастворимыми и биосовместимыми полимерами, такими как поливинилпирролидон.

Целью данной работы является синтез водорастворимых блок-сополимеров с различным соотношением блоков хитозана и поливинилпирролидона: 1:3, 1:4, соответственно, и изучение полимеров стабилизаторов при создании частицы  $TiO_2$ - наночастицы Au. Водорастворимые блок сополимеры были получены под воздействием ультразвука на смесь растворов гомополимеров. Методами гельпроникающей хроматографии установлено что молекулярная масса продуктов составляет более 300 тыс. Образование блок сополимеров было подтверждено методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрией. Была произведена модификация блок-сополимера хитозан-поливинилпирролидон частицами диоксида титана, полученными золь-гель методом из изопропоксида титана в среде изопропилового спирта. Далее в полученной дисперсии были сформированы наночастицы золота при УФ восстановлении  $HAuCl_4$ . Были исследованы закономерности наночастиц золота в дисперсиях. Методами сканирующей электронной микроскопии и динамического светорассеивания установлены размеры частиц диоксида титана и наночастиц золота. Для дисперсии оптимального состава были исследовано противоопухолевое действие на раковые клетки в условиях проведения фотодинамической терапии.

### Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 691.175.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА, НАПОЛНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ И МАГНЕТИТОМ

**Иванова Е.В., Лебедева Е.А., Трухинов Д.К., Истомина Т.С., Астафьева С.А.**

*Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН)*

*E-mail: kornilicina.lena@mail.ru*

**Ключевые слова:** углеродные волокна, магнетит, АБС пластик, термоокислительная стабильность.

В последние десятилетия разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) является одним из ключевых направлений промышленности. Акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) считается широко распространенной термопластичной матрицей, которая используется в изготовлении корпусов не только бытовой, но и производственной техники благодаря ее превосходным ударопрочным характеристикам и доступности на рынке. Необходимым требованием, предъявляемым к материалам, используемым в электронно-информационной индустрии, является электромагнитная совместимость. Для ее обеспечения в состав ПКМ вводят различные проводящие наполнители, в частности, углеродные материалы (волокна, нанотрубки, графен) и частицы/оксиды металлов.

Известно, что одной из особенностей переработки АБС пластика считается его легкая воспламеняемость и высокая вероятность возгорания. Поэтому, исследование термоокислительной стабильности композитов на его основе является актуальным направлением. Цель работы - оценка влияния наполнителей на термоокислительную стабильность композитов на основе АБС пластика. В работе в качестве наполнителей были использованы извлеченные методом низкотемпературного сольволиза углеродные волокна и частицы магнетита, полученные методом соосаждения. Количество наполнителей в термопластичной полимерной матрице на основе АБС пластика варьировалось от 1 до 6 мас. %.

Исследуемые наполнители были охарактеризованы сканирующей электронной микроскопией и рентгенофазовым анализом (РФА). Результаты РФА показали, что в синтезированном магнетите присутствует фаза гетита. Соотношение магнетита и гетита 63:37, соответственно. На рентгенограмме углеродного волокна обнаружены два типичных пика, соответствующие плоскостям (002) и (100).

Оценку термического поведения образцов пластмасс проводили с использованием TGA/DSC 3+ (Меттлер Толодо, Швейцария) в диапазоне температур 25-1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин в атмосфере воздуха. Установлено, что разложение ненаполненного АБС пластика происходит в две стадии: в температурных диапазонах 45-491 и 491-1000°C. При введении наполнителей в процессе термоокислительного разложения композита наблюдается появление третьей ступени свыше 538°C, которая связана с деструкцией углеродного волокна и выгоранием коксового остатка. Также были проанализированы температуры 5 и 10% потери массы. Показано, что с увеличением степени наполнения значения данных температур снижается.

Анализ микротомографий, полученных с помощью оптического микроскопа Olympus BX51, показал, что увеличение содержания наполнителей приводит к их агломерации в полимерной матрице. Установлено, что непрерывная сеть отсутствует в композитах, наполненных 1% углеродного волокна, магнетитом и при совместном наполнении углеродного волокна и магнетита по 0,5%. При увеличении концентрации углеродного волокна наблюдаются участки с их повышенным содержанием, что, вероятно, способствует образованию проводящей структуры. Вместе с этим, такая структура служит препятствием для равномерного распределения частиц магнетита, вследствие чего увеличивается степень агломерации магнитных частиц в узлах скопления волокон.

В качестве причин снижения термостойкости образцов АБС пластика при совместном введении углеродного волокна и магнетита в количестве 1,5 и 2,5% можно предположить наличие гетита в составе магнетита, а также агломерацию наполнителей.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках государственного задания; номер государственной регистрации 124022100088-6. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

УДК 539.421.5

## ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

**Игнатьев С.Д., Степашкин А.А.**

Национальный исследовательский Технологический университет «МИСиС»

E-mail: [ignatyev.s.11@gmail.com](mailto:ignatyev.s.11@gmail.com)

**Ключевые слова:** композиционные материалы, вязкость разрушения, коэффициент интенсивности напряжений, углерод, карбонизация, синтетический каучук.

Класс высокотемпературных термопластичных полимеров нашел широкое применение как в промышленном, так и научном секторах благодаря высоким эксплуатационным характеристикам. Одним из ключевых недостатков данной группы термопластов является высокая стоимость, которая существенным образом влияет на конечную цену готовых изделий. В настоящее время существует актуальная проблема поиска более дешевых аналогов высокотемпературных термопластов, обладающих схожим набором свойств и при этом более низкой стоимостью. Перспективным и хорошо изученным способом получения полимерных структур с улучшенными свойствами выступает процесс теплового старения, оказывающий прямое воздействие на формирование самых различных характеристик полимерных изделий, за счет инициирования и развития физико-химических процессов, ведущих к преобразованиям структуры полимера. В рамках использования теплового старения полимеров был сформирован новый класс композиционных материалов на основе карбонизированных эластомерных матриц, наполненных различными мелкодисперсными наполнителями и обладающих широким диапазоном механических, тепловых, электрических и трибологических характеристик. Формирование полимер-матричных композиционных материалов включало в себя три основных стадии: смешение, вулканизация и карбонизация. Данная разновидность композиционных структур может найти широкое применение в качестве материала для создания биполярных пластин топливных элементов и редокс батарей. Так как при формировании биполярных пластин необходимым условием является наличие проточных каналов, формируемых с помощью технологической резки фрезой, оценка вязкости разрушения структур композиционных материалов является важной научно-исследовательской задачей.

В данном исследовании в качестве основного параметра оценки вязкости разрушения был выбран коэффициент интенсивности напряжения ( $K_{Ic}$ ), который определялся согласно требованиям стандарта ASTM D7779 – 20. В ходе работы были подготовлены образцы полимерных композитов, подвергнутых пяти различным предельным температурам карбонизации от 280 до 380 °С с шагом 20 °С. В качестве матрицы композиционного материала использовался бутадиент-нитрильный каучук марки БНКС-18АМН (Сибур, Россия). Армирующими элементами выступали: шунгитовый наполнитель, рубленые углеродные волокна, технический углерод и порошок синтетического графита.

Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась с использованием программного пакета IBM SPSS-statistics. В качестве статистической модели использовался однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) с применением двух критериев: критерия Тьюки и критерия Даннета, включающих в себя поправки на множественные сравнения. Предварительно, все выборки участвующие в исследовании проходили оценку нормальности (критерий Колмогорова-Смирнова с коррекцией значимости Лилieforsa, критерий Шапиро-Уилка). Для всех статистических подходов уровень значимости принимался равным 0,05, а нулевая гипотеза заключалась в отсутствии каких-либо различий между группами сравнения.

Анализ полученных результатов выявил:

отношение величины надреза к толщине образца ( $a/W$ ) в диапазоне от 0,2 до 0,5 не влияет на величину коэффициента интенсивности напряжений вне зависимости от состава и предельной температуры карбонизации;

предельные температуры карбонизации в диапазоне от 360 и 380 °С являются критическими и приводят к значительному снижению величины  $K_{Ic}$  за счет протекания процессов, приводящих к термоокислительной деструкции полимерной матрицы;

для полимер-матричных композитов с предельными температурами карбонизации 280 использование критерия  $K_{Ic}$  может быть некорректным из-за сохранения высокой пластичности;

увеличение предельной температуры карбонизации приводит к снижению трещиностойкости полимер-матричных композитов;

максимальная величина  $K_{Ic}$  соответствует составов с предельным наполнением углеродным волокном при 320 °С и соответствует  $2,31 \pm 0,46$  МПа $\sqrt{м}$ ;

минимальные значения  $K_{Ic}$  наблюдаются для составов, подвергнутых карбонизации с предельной температурой 380 °С, и находятся в диапазоне от 0,45 до 0,75 МПа $\sqrt{м}$  в зависимости от состава.

УДК 678.7-13:53.043

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А., Гостюшов С.С.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва

E-mail: zyuzin.am@rambler.ru

**Ключевые слова:** этиленвинилацетат, технический углерод, электрическое поле, проводимость, вольт-амперные характеристики.

Представлены результаты исследований по влиянию комбинированного воздействия электрического поля и температуры на проводимость и вольтамперные характеристики полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата с содержанием технического углерода, соответствующим области перколяции. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод (ТУ) С40 производства «OMCARB». Измерения проводились на образцах с содержанием ТУ 15 wt. %, что соответствует области перколяции. Вольтамперные характеристики регистрировались при комнатной температуре  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и температуре  $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , превышающей точку плавления полимерной кристаллической фазы матрицы композита, с помощью прибора Megger MIT1025 по двухзондовой схеме.

Установлено, что при комнатной температуре вольтамперная характеристика имела ярко выраженный нелинейный (неомический) характер. При увеличении напряженности поля, начиная с некоторого порогового значения, наблюдалось резкое возрастание плотности тока. При этом вольтамперная характеристика с хорошей точностью описывалась соотношением Фаулера-Нордгейма.

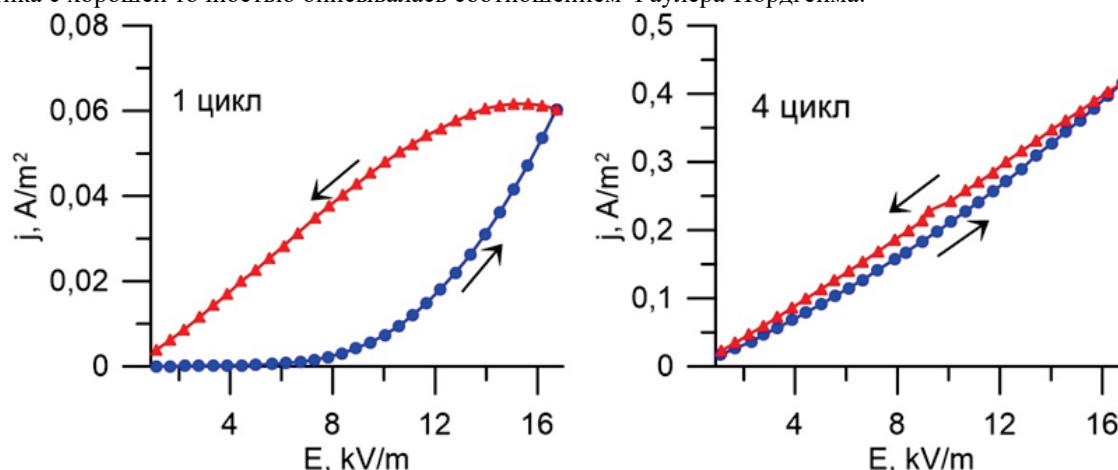


Рисунок 1. Зависимости  $j(E)$  при постоянной температуре  $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$  для образца с концентрацией технического углерода  $C = 15\%$

При температуре  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  вольтамперная характеристика также имела нелинейный характер (рис.1.). В начальном цикле, при возрастании  $E$  (прямая зависимость  $j(E)$ ), наблюдалась зависимость  $j(E)$ , близкая к экспоненциальной. При снижении  $E$  зависимость  $j(E)$  проходила значительно выше, чем прямая, и начиная с напряженности поля  $\sim 10000\text{ V/m}$  имела практически линейный характер. Наблюдался ярко выраженный гистерезис зависимости  $j(E)$ . При последующих циклах обратная зависимость  $j(E)$  также проходила выше, чем прямая, однако величина гистерезиса с каждым циклом уменьшалась, и в четвертом и последующих циклах прямая и обратная зависимости  $j(E)$  сближались и становились практически линейными. Установлено, что в результате воздействия электрического поля при повышенной ( $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температуре, проводимость композита при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  возрастает примерно на порядок. Такое возрастание объясняется формированием цепочек из проводящих частиц ТУ за счет взаимодействия индукционных зарядов, возникающих в частицах под действием электрического поля. Данный процесс активизируется при температурах, выше точки плавления полимерной матрицы, когда резко возрастает подвижность частиц ТУ.

УДК 53.043

## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ В СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНКАХ ПММА

**Ильясов В.Х.<sup>1</sup>, Карамов Д.Д.<sup>2</sup>, Лачинов А.Н.<sup>2</sup>, Пономарев А.Ф.<sup>3</sup>, Шамбулина В.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Ухтинский государственный технический университет

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов

<sup>3</sup> Бирский филиал уфимского университета науки и технологии

E-mail: pt22\_PlyasVN@list.ru

**Ключевые слова:** термоактивационная спектроскопия, токи термостимулированной деполяризации, полиметилметакрилат, энергия активации.

Ранее, методами атомно-силовой микроскопии была исследована надмолекулярная структура субмикронных пленок электроактивного термостойкого полимера полидифениленфталата (ПДФ). Было установлено, что пленки ПДФ, полученные методом центрифугирования, являются сплошными и однородными вплоть до толщин в несколько нанометров, что соответствует двум-трем мономолекулярным слоям. Обнаружили, что объем пленки структурирован при толщинах выше 100 nm. Исследования реологических свойств растворов, из которых отливались пленки, позволили обнаружить точку кроссовера, разделяющую области сильно разбавленных и полуразбавленных растворов. В пленках, отлитых из растворов пограничной концентрации, удалось пронаблюдать переход от глобулярной структуры к структуре ассоциатов. Была обсуждена модель формирования полимерной пленки, обусловленная наличием ассоциатов в исходном растворе. К тому же были проведены исследования токов термостимулированной деполяризации (ТСД) тонких пленок полидифениленфталата (ПДФ) толщиной от 20 nm до 1.4  $\mu\text{m}$  в режиме "постоянной напряженности" в структуре с изолирующей диэлектрической прослойкой. Исследователи обнаружили немонотонный характер зависимости энергии активации центров захвата носителей заряда и релаксации объемного заряда от толщины полимерных пленок ПДФ. Была установлена корреляция между изменением надмолекулярной структуры пленок и указанных параметров. Интерпретация полученных результатов проводилась с привлечением теории термостимулированной релаксации заряда в короткозамкнутых гетерогенных структурах.

Для сравнения с ПДФ в данном исследовании был использован полиметилметакрилат (ПММА). Этот полимер был выбран из двух соображений: это материал с большой шириной запрещенной зоны и в структуре его молекулы содержится функциональная боковая группа с большим дипольным моментом, аналогичном ПДФ. ПДФ и ПММА относятся к несопряженным полимерам, т.е. содержащие только простые сигма связи – все атомные орбитали C находятся в  $sp^3$  состоянии, в таких полимерах отсутствует делокализация  $\pi$ -электронов вдоль полимерной цепи, ограничиваясь пределами мономерного звена.

При проведении измерений токов ТСД использовался образец, представлявший собой структуру типа «сэндвич» металл - полимер - металл ( $M_1$ -П- $M_2$ ). Он изготовлялся следующим путем. На стеклянную подложку методом термодиффузионного напыления через теневую маску наносился первый слой металла или нижний электрод. Полимерная пленка наносилась на подложку с электродом. Для получения равномерных по толщине и однородных пленок использовался метод центрифугирования. Были использованы растворы полимеров в циклогексаноне в интервале концентрацией от 0,5 до 10 %. Далее на пленку, также методом термодиффузионного напыления наносился второй слой металла, который образовывал верхний электрод. В качестве материала электродов использовался алюминий. Толщина электродов составляла примерно 500 Å.

Образовавшаяся на подложке полимерная пленка высушивалась сначала при комнатной температуре в течение 30 мин, затем отжигалась в сушильном шкафу при температуре 150 °C в течение 60 мин для удаления остатков растворителя. Далее производилось измерение токов деполяризации

Для поляризации полимерной пленки на образец подавалось электрическое поле при температуре 363 K и затем он охлаждался в заданном поле до 170 K. В настоящей работе полимерный образец подвергался воздействию поляризующего поля величиной  $1,7 \cdot 10^5$  В/см. Полное время поляризации образца составляло в среднем 45 минут. При измерении тока деполяризации поляризованный образец накоротко замыкали через микровольтнаноамперметр Ф136, включенный в режим измерения тока. Затем образец нагревался по линейному закону с постоянной скоростью изменения температуры, равной 5 K/мин.

Были обнаружены две области с пиками токов деполяризации. Также, установлена зависимость токов деполяризации от толщины пленки ПММА. Для анализа полученных температурных зависимостей токов деполяризации, были рассчитаны значения энергии активации. Энергии активации  $E_a$  были оценены методом положения температурного пика.

Полученные результаты будут представлены и обсуждены в докладе.



УДК 541.64:678.8

## НАБУХАНИЕ И ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТЬ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГЛЮКОМАННАНА И ЗЕИНА

**Исмоилов И.Б.<sup>1</sup>, Мухидинов З.К.<sup>2</sup>, Абдуллаев Х.М.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Таджикский технический университет им. М.С. Осими

<sup>2</sup>Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана

<sup>3</sup>Таджикский национальный университет

E-mail: KhAbdullaev@bk.ru

**Ключевые слова:** набухание, биоразлагаемая пленка, глюкоманнан, зеин, композит.

Набухание является необходимой стадией во многих процессах модификации полимеров, однако во многих случаях оно нежелательно, поскольку приводит к изменению размеров и формы изделий из них. Упаковочные материалы при набухании в воде не только изменяют размеры, но и теряют первоначальную механическую прочность. Настоящая работа посвящена изучению кинетики набухания и влагопроницаемости биоразлагаемых упаковочных пленок в зависимости от их состава.

Объектами исследования являлись биополимерные пленки на основе водорастворимого полисахарида – глюкоманнана (ГМ), полученного из корнеклубней растения рода Эремуруса Гиссарского (*E.hissaricus*) и зеина (З), выделенного из обезжиренной муки кукурузы. Способность композитов к набуханию была оценена по степени набухания ( $W$ ), определяемой количеством поглощенной веществе паров воды, отнесенным к единице веса композита. Влагопроницаемость ( $\alpha$ ) пленок определялась методом гравиметрии при температуре 25°C и относительной влажности воздуха 40% в течение недели. Опыты проводились на композитах разного соотношения З/ГМ: 1.0, 1.25, 1.50, 1.75 и 2.0.

Исследования показали, что зависимости  $W=f(t)$  биокompозитов представляют собой типичные кинетические кривые, характерные для ограниченно набухающих полимеров. При этом у разных композитов равновесная степень набухания ( $W_{\max}$ ) устанавливается через разные промежутки времени; наибольшей набухаемостью обладают композиты З/ГМ=1.0 и с повышением относительной доли гидрофобного компонента - зеина набухаемость пленок уменьшается, и она достигает равновесного значения за более короткие времена.

Очевидно, что высокая степень набухания и водоудерживающая способность композитных пленок с низким содержанием З/ГМ может быть обусловлена особенностями структуры ГМ, которая представляет собой неионный полисахаридный гидрофильный коллоид, состоящий в основном из гидроксильных и ацетильных групп. Осмотическому проникновению молекул воды в композиты указанного состава и их набуханию благоприятствует сродство молекул воды и глюкоманнана, а также сегментальное движение гидрофильных цепей ГМ, способных к быстрым конформационным изменениям.

В пленках, полученных путем молекулярного взаимодействия зеина и глюкоманнана жесткая сетка межмолекулярных контактов гидрофобного полимера - зеина ограничивает подвижность биополимерных цепей, и степень набухания композитов с соотношением З/ГМ>1.5 становится существенно ниже по сравнению с композитами, содержащими большее количество ГМ.

Показано, что процесс набухания, лимитируемая скоростью диффузии паров воды в фазу композитов описывается кинетическим уравнением первого порядка. Путем проведения аппроксимации кривых набухания с помощью линейной функции линии тренда по программе Excel-2016 определены равновесные значения степени набухания, кинетика изменения скорости набухания, аппроксимационные уравнения линии тренда композитов, а также значения константы скорости набухания для каждого состава композита. Исследования позволили оценить характер изменения степени набухаемости полученных гидрогелевых пленок на основе зеина и глюкоманнана, определить оптимальное соотношение биополимеров для получения пленок с контролируемой набухаемостью.

Зависимости  $\alpha=f(t)$  для всех композитов имеют нелинейный характер; в течение восьми часов при контакте с водяным паром наблюдается быстрый рост  $\alpha$ , далее она несколько уменьшается, достигая минимального значения (при  $t=28$  час.), а затем монотонно начинает расти в пределах исследованных времен эксперимента. Такой ход кинетической кривой влагопроницаемости, по-видимому, связан с формированием слоистой структуры З/ГМ в композите.

Исследования влагопроницаемости композитов (с учетом их механических свойств) показывают, что пленки с содержанием гидрофобного зеина 60–63% (З/ГМ=1.5–1.75) наиболее оптимальны для получения биоразлагаемых упаковочных материалов с удовлетворительными водоудерживающими и влагозащитными свойствами. Дальнейшее возрастание содержания зеина приводит к уменьшению гидрофильности композита, однако при этом пленки становятся хрупкими и их использование нецелесообразно в качестве упаковочного материала.

УДК 620.173.2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ ПРОКЛАДОК ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Казанин А.М.<sup>1</sup>, Красильников В.П.<sup>1</sup>, Малахо А.П.<sup>1,2</sup>, Волгин В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тульский государственный университет

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: fenix-230701@ro.ru

**Ключевые слова:** герметизирующая прокладка, упруго-пластические свойства, интерполяция, параметрическая поверхность Безье.

Надежная работа оборудования, находящегося под давлением рабочей среды, во многом определяется герметичностью его разъемных соединений. При потере герметичности нарушается технологический процесс, снижается безопасность эксплуатации при работе с токсичными, взрыво- и пожароопасными средами, а окружающая среда загрязняется вредными выбросами; нарушение герметичности снижает и экономичность производства. Герметичность разъемных соединений зависит от их конструкций, от физико-механических свойств материалов сопрягаемых элементов, состояния их уплотняющих поверхностей, давления и температуры уплотняемой среды и ее агрегатного состояния (газ или жидкость), качества изготовления, технического обслуживания и оснастки, необходимой для обслуживания и др. Существуют различные конструкции неподвижных разъемных соединений, среди которых наибольшее распространение получили фланцевые соединения, уплотнение которых достигается за счет обжатия плоской прокладки. Разъемное фланцевое соединение – достаточно сложная конструкция. На его поведение влияет много переменных и, в частности, характеристики герметизирующей прокладки. Полимерные и композиционные прокладочные материалы (фторопласт, терморасширенный графит, политетрафторэтилен и др., а также композиционные материалы на их основе) характерны тем, что обладают нелинейными упруго-пластическими свойствами, зависящими от величины и характера нагружения. Процедура определения характеристик герметизирующих прокладок регламентируется стандартом EN 13555:2021, в соответствии с которым прокладка подвергается периодически-изменяющемуся механическому воздействию при давлениях сжатия до 240 МПа. В результате испытаний определяются зависимости сжимающего давления на прокладку  $\sigma$  и толщины прокладки  $h$  от времени в процессе испытаний на сжатие с разгрузением. На основании экспериментальных данных определяются зависимости сжимающих напряжений от величины сжатия прокладки  $u$ , которая определяется как разница начальной толщины прокладки при предварительной нагрузке и толщины прокладки при нагружении. Величина сжатия прокладки при предварительном нагружении определяется по кривой нагружения. В рабочем состоянии, то есть после приложения давления рабочей среды, нагрузка на прокладку уменьшается. При этом взаимосвязь между изменением толщины прокладки и давлением, действующем на нее, характеризуется кривой разгрузки. В общем случае величина предварительного нагружения герметизирующей прокладки не совпадает с началом какой-либо кривой разгрузки, что не позволяет определить кривую разгрузки. Для определения кривой разгрузки можно использовать методы интерполяции.

Настоящая работа посвящена разработке метода интерполяции экспериментальных данных, полученных в соответствии с EN 13555:2021, с помощью параметрических кривых и поверхностей Безье. При использовании интерполяции параметрической поверхностью Безье кривая нагружения представляет собой линию, на которой параметр  $t$  равен 0, а параметр  $s$  монотонно изменяется. На кривых разгрузки параметр  $s$  имеет постоянное значение, равное значению этого параметра на кривой нагружения в начале кривой разгрузки, а параметр  $t$  монотонно изменяется. В результате интерполяции требуется определить рабочую разгрузочную кривую, начальная точка которой соответствует предварительному нагружению  $\sigma^*$  и предварительному сжатию прокладки  $u^*$ . Для построения параметрической поверхности Безье строятся вспомогательные кривые нагружения, на которых параметр  $t$  имеет различные, но постоянные значения, а параметр  $s$  монотонно изменяется. В результате получается совокупность изопараметрических кривых  $s=\text{const}$  и  $t=\text{const}$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использованием параметрических поверхностей Безье позволяет получить достаточно хорошие результаты для кривых разгрузки при произвольном предварительном нагружении. При малых напряжениях (сжатиях прокладки) погрешность несколько увеличивается, что объясняется малым количеством экспериментальных данных в этой области.

### Благодарность

Исследование выполнено в рамках госзадания FEWG-2024-0002 и соглашения №10 от 07.09.2022 с комитетом Тульской области по науке и инноватике.

УДК 678

## Трибологические свойства полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов

**Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Охлопкова А.А., Лазарева Н.Н.**

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

*E-mail: kapitonova-kirillina@mail.ru*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, политетрафторэтилен, слоистые силикаты, серпентин, флогопит.

Использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) в качестве основы открывает широкие возможности для реализации новых конструкций и технологических процессов, а также совершенствования имеющихся. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) применяются в тех сферах, где необходимо наличие у материала низкого коэффициента трения, термической и химической стойкости. Благодаря таким свойствам, использование деталей из композиционных материалов на основе ПТФЭ при соответствующей износостойкости, является выгодным в узлах сухого трения. ПТФЭ и материалы на его основе возможно использовать при очень низких температурах, вплоть до  $-269$  °С, и при достаточно высоких температурах до  $+260$  °С. Поскольку ПТФЭ без наполнителя имеет невысокую износостойкость, материал чаще всего наполняют различными по природе дисперсными и волокнистыми наполнителями для улучшения данной характеристики. Исследователями изучается влияние различных наполнителей (графита, бронзы, стекловолокна, углеродного волокна, дисульфида молибдена и т.д.) с различным содержанием, а также в сочетании друг с другом, в основном, на износостойкость. Использование слоистых силикатов в качестве наполнителей является одним из перспективных направлений при разработке композиционных материалов на основе промышленных полимеров. Перспективность их применения обусловлена значительным улучшением комплекса свойств, таких как физико-механические, теплофизические, барьерные и другие.

В работе были получены полимерные композиционные материалы на основе ПТФЭ и природных слоистых силикатов (серпентина и флогопита) различных месторождений с массовым содержанием наполнителей от 0,5 - 5 мас. %. Были проведены исследования трибологических характеристик ПКМ, структурные исследования методом сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной микроскопии.

Исследования трибологических характеристик композитов показали, что износостойкость увеличивается до 1100 раз относительно ненаполненного ПТФЭ, коэффициент трения составляет от 0,21 до 0,33. Изучение особенностей поверхности трения и механизма изнашивания ПКМ показал, что повышение износостойкости обеспечивается благодаря образованию вторичной структуры на поверхности трения ПКМ вследствие участия частиц наполнителей, продуктов трибораспада ПТФЭ и окружающей среды в процессах трения. Установлено, что снижение скорости массового изнашивания у композитов ПТФЭ + слоистый силикат обусловлено несколькими факторами: во-первых, образованием вторичного слоя, состоящего из полимера, частиц наполнителей и продуктов износа; во-вторых, протеканием трибохимических реакций в зоне фрикционного контакта. Согласно литературным данным известно, что при фрикционном взаимодействии полимера с металлом контртела происходят изменения в надмолекулярной структуре, сопровождающиеся следующими процессами: ориентация макромолекул, структурирование, деструкция, сшивка, изменения сегментальной подвижности в поверхностных слоях. Данные изменения приводят к образованию нового слоя с особыми свойствами, не характерного для исходного полимера, имеющий отличный химический состав и структуру от самого композита. Этот слой и определяет закономерность и механизм процесса трения и изнашивания в паре трения.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано формирование отличной от объема материала на поверхности трения структуры, состоящей из частиц наполнителей и ПКМ, которая характеризуется толщиной приблизительно 6 мкм. Образованная структура может предохранять материал от повышенного износа локализуя сдвиговые деформации при трении. С целью изучения механизма трения и изнашивания образцов композитов были выполнены исследования структурно-фазовых превращений при трении в поверхностном слое образцов методом инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Методом ИКС и РФЭС методами зарегистрировано образование новых связей, соответствующих карбоксильным группам и фторидам металлов, выступающих конечными продуктами трибоокисления и ингибирующими окислительный процесс. В конечном итоге образуется прочная, износостойкая структура поверхности трения.

### Благодарность

Работы выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20056.

УДК 541.64. 544.526

## ПОЛИАЛКАНОАТЫ И СШИТЫЕ СТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В ФДТ

**Каплин В.С., Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Тимофеева В.А., Соловьёва А.Б.**

*ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

*E-mail: piroklas@gmail.com*

**Ключевые слова:** полилактид, сверхкритический диоксид углерода, фотополимеризация, фотодинамическая терапия.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – современная медицинская технология для лечения новообразований, гнойных ран, трофических язв. В основе ФДТ лежит использование активных форм кислорода, генерируемых возбужденным фотосенсибилизатором (ФС), предварительно введенным в патологические клетки и ткани. В качестве ФС используются порфириновые соединения и их аналоги, а также более доступные ароматические красители (метиленовый или толуидиновый синий, бенгальский розовый и др.). Основным направлением развития метода является синтез новых ФС, повышение эффективности и избирательности при воздействии на опухоли, а также снижение фототоксичности. Одним из методов снижения фототоксичности и повышения эффективности является использование ФС в составе конъюгатов с био- или синтетическими полимерами, обеспечивающими лучшее проникновение ФС в патогенные клетки. Такие конъюгаты ФС/полимер могут быть ковалентно или нековалентно связанными.

В данной работе в качестве потенциального конъюгата для ароматических красителей предложены сшитые структуры на основе полигидроксиалканоев (ПГА). Полигидроксиалканоев: полилактид, полигликолид, поликапролактон и их сополимеры используются в регенеративной медицине как материал для скаффолдов и имплантов. Такие материалы полностью резорбируются и элиминируются из организма и могут служить носителями для биологически активных препаратов, в том числе фотосенсибилизаторов. Для улучшения ряда физико-химических и механических характеристик таких полимеров ПГА модифицируют. Так, вводя различные группировки в макромолекулу, можно менять степень гидрофобности полимера, улучшать механические свойства, сродство к клеточным культурам. Одним из перспективных способов изменения функциональных свойств ПГА является химическая модификация концевых гидроксильных групп, в частности, введение полимеризационно-способных группировок, в результате чего можно получать трёхмерно-сшитые композиции с разной степенью сшивки, и, следовательно, разной плотностью, жёсткостью, эластичностью и скоростью биodeградации получаемых изделий. Такая модификация может быть проведена по реакции уретанообразования. В последнее время возрос интерес к использованию в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода (ск-СО<sub>2</sub>). Ряд специфических свойств ск-СО<sub>2</sub> позволяет проводить в этой среде процессы химической и физической модификации полимеров.

В работе синтезированы полимеризационно-способные метакрилатные производные низкомолекулярных полилактида (ПЛА, 14 кДа) и метоксиполиэтиленгликоля (мПЭГ, 5 кДа) по реакции уретанообразования концевых гидроксильных групп. Реакцию проводили в среде ск-СО<sub>2</sub> с изофорондиизоцианатом (ИФ) и гидроксилсодержащим метакриловым эфиром (МЭГ). Интересно отметить, что побочная реакция тримеризации ИФ и МЭГ даёт реакционноспособный диметакрилат (ОУМ), который выступает в качестве сшивающего агента при сшивке. Проведение процесса в среде ск-СО<sub>2</sub> в одну стадию позволяет модифицировать ПЛА с конверсией 85 %, а после удаления ск-флюида такой продукт возможно использовать в процессе сшивки без дополнительных этапов очистки, выделения и сушки. Напротив, модификация мПЭГ с наибольшей степенью конверсии (75 % – 80 %) в среде ск-СО<sub>2</sub> происходит в две стадии, проводимые при различных условиях ск-среды: 65 °С, 20 – 24 МПа для изоцианатного производного, и 40 °С, 12 – 13 МПа для метакрилатного производного. Применяя фото- и термо- инициирование были получены трёхмерные сшитые структуры (плёнки, скаффолды) как из индивидуальных полимеров, так и из смесей, когда сополимер формировался на стадии сшивки. Метакрилатное производное ПЛА оказалось подходящим материалом для микроструктурирования образцов методом двухфотонной лазерной стереолитографии. Полученные скаффолды обладали микроразмерной архитектурой и порами, подходящими для заселения клетками. Согласно клеточным исследованиям и тестам в тканях животных, полимер не оказывал токсического влияния на окружающие ткани и способствовал пролиферации и дифференциации стволовых клеток. Оценка физико-механических свойств сшитых структур из ПЛА показала, что модуль Юнга меняется в зависимости от мощности светового облучения при фотоотверждении. При добавлении более гибких полимерных молекул модифицированного мПЭГ (ПЛА/мПЭГ = 90/10) локальная жёсткость отверждённых структур снижается, что отражается в повышении эластичности получаемого материала.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 24-43-00084



УДК 678.7-13:53.043

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И НАСЫЩЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А., Янцен Н.В.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва  
E-mail:zyuzin.am@rambler.ru

**Ключевые слова:** этиленвинилацетат, полиэтилен, технический углерод, удельное сопротивление, концентрация.

В данной работе приведены результаты исследований по влиянию содержания (С) технического углерода (ТУ) и насыщения пероксидом на удельное сопротивление  $\rho$  полимерных композитов на основе матриц из этиленвинилацетата (ЭВА) и полиэтилена (ПЭ). В качестве проводящего наполнителя использовался технический углерод С40 производства «OMCARB», содержание которого варьировалось от 5 до 37 массовых долей (%). Изготовление композитов проводилось путем смешивания на лабораторном экструдере EX30. Затем часть материалов выдерживалась в расплаве дикумилпероксида при температуре 55 °С в течение 30 min. Образцы в виде пластин толщиной 2 mm были получены прессованием. Сопротивление образцов со значением удельного сопротивления  $\rho > 10^6$  Ом·см измерялось с помощью прибора Megger MIT1025 по двухзондовой схеме, с меньшим значением  $\rho$  — по четырехзондовой, при комнатной температуре.

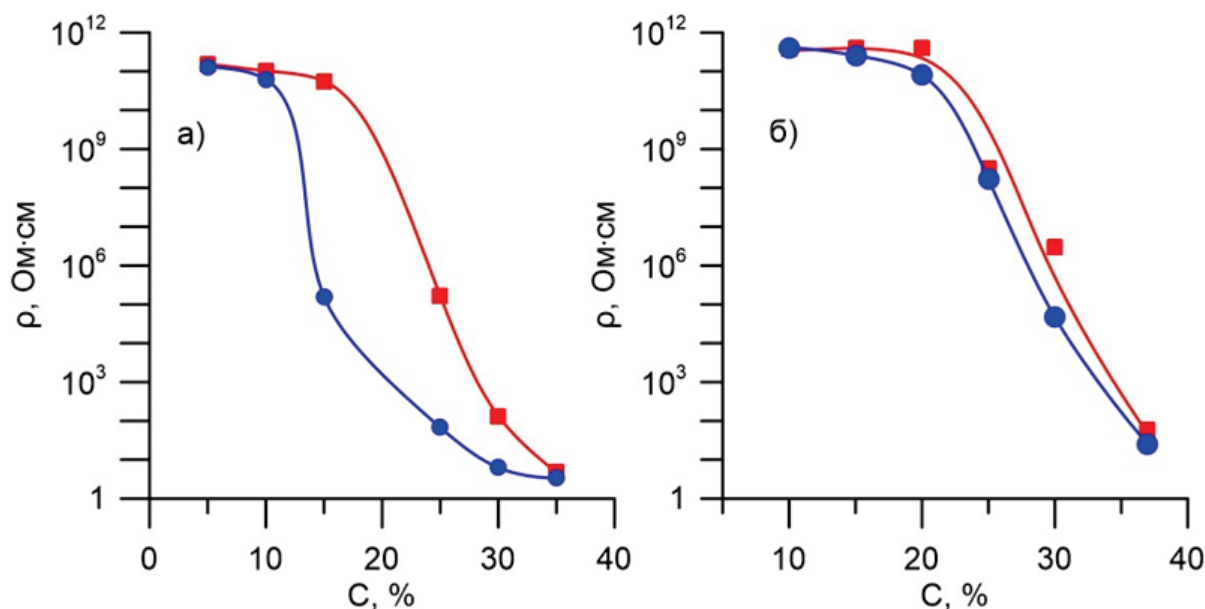


Рисунок 1. Экспериментальные зависимости удельного объемного сопротивления  $\rho$  от содержания ТУ для композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата-(а) и полиэтилена-(б):

● –исходные образцы, ■ – образцы, насыщенные пероксидом

Экспериментальные результаты представлены на рис.1. Видно, что с увеличением концентрации технического углерода удельное сопротивление обоих композитов уменьшается. Порог перколяции для композитов на основе матрицы из ЭВА имеет значение  $C = 10\%$  для исходного и  $15\%$  для насыщенного пероксидом. В композитах на основе ПЭ порог перколяции в результате насыщения пероксидом практически не изменяется и имеет более высокое значение ( $C = 20\%$ ) по сравнению с композитами с матрицей из ЭВА.

Насыщение пероксидом как одних, так и других исследованных композитов приводит к увеличению удельного сопротивления. Как видно из рис.1, насыщение пероксидом оказывает наибольшее влияние на изменения удельного сопротивления в композитах на основе матрицы из ЭВА и проявляется при концентрациях ТУ, соответствующих области перколяции. Насыщение пероксидом композитов на основе ПЭ также в наибольшей степени проявляется в области перколяции, но оказывает существенно меньшее влияние на значения  $\rho$ . Из полученных результатов также следует, что композиты с матрицей из ЭВА обладают более высокой (~ на порядок) электропроводностью  $\sigma = 1/\rho$  при больших концентрациях ТУ.



УДК544.6.076.342

## НОВЫЕ ИОННО-ОБМЕННЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Катария Я.В., Самойлова Е.А., Королев Ю.В., Кашпарова В.П., Клушин В.А.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова*

*E-mail: katariaiyash1603@gmail.com*

Ключевые слова: топливный элемент, фторопласты, протонпроводящая мембрана.

Технология водородных топливных элементов в последние десятилетия привлекла интерес исследователей по всему миру, поскольку в будущем она может сыграть важную роль в энергетическом секторе. Топливные элементы используются в качестве стационарных источников электроэнергии, так и в качестве источников энергии в мобильных устройствах, как транспорт, авиация, космос, телекоммуникации. На рынке представлено несколько типов топливных элементов, таких как топливные элементы с протонообменной мембраной (РЕМ), на основе твердых оксидов расплавленного карбоната, топливные элементы на основе фосфорной кислоты и т. д. Однако в последние годы топливные элементы с РЕМ привлекли наибольшее внимание из-за высокой удельной мощности, короткого времени запуска, высокого КПД и низких рабочих температур (70-85°C).

В настоящее время наиболее часто используемые протонообменные мембраны для топливных элементов с РЕМ основаны на фторированных полимерах/сополимерах, имеющих кислотные боковые группы, благодаря их эффективной протонной проводимости, химической, термической стабильности и устойчивости к старению. В качестве кислотных, главным образом, в полимеры вводят следующие группы: сульфокислотную, фосфатную или карбоксильную. Фторированные полимеры с сульфокислотными группами, производимые компанией DuPont и продаваемые под торговой маркой Nafion™, являются одними из наиболее современных коммерчески доступных протонпроводящих мембран и широко используются в топливных элементах с РЕМ. Хотя мембраны Nafion обладают превосходной устойчивостью к окислению и сроком службы более 50 000 часов, их недостатками являются: высокая стоимость, плохая протонная проводимость при низкой влажности и повышенных температурах (выше 90°C). Это побуждает исследователей к поиску и созданию альтернативных мембранных материалов.

В нашей работе мы описали синтез трех новых протонообменных полимерных материалов на основе фторопласта 32, модифицированного фенолом с последующим сульфированием, а также сульфированных фторопласта 32 и фторопласта 42, обработанных дибутилфталатом. С целью изучения кинетики процесса сульфирования синтезируемых материалов, мы определяли полную ионообменную емкость (ПОЕ) каждого полимерного материала в интервале 2-24 часа. На основании полученных результатов установлено, что полимеры на основе фторопласта 32, привитого фенолом, обладают ПОЕ 1,03 мэкв/г, что выше, чем для мембран Nafion-117, имеющих ПОЕ 0,90 мэкв/г. Согласно полученным многообещающим результатам, можно сказать, что синтезированные материалы могут потенциально использоваться для изготовления протонпроводящих мембран для топливных элементов. В то же время мы продолжаем наши исследования, чтобы лучше понять свойства синтезированных материалы и расширить области их применения.

УДК 547.458

## БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИТОЗАНА И КРАХМАЛА

**Качалова Е.А.<sup>1</sup>, Ковылин Р.С.<sup>1,2</sup>, Смирнова Л.А.<sup>1</sup>, Зайцев С.Д.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

<sup>2</sup> Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

E-mail: katerina\_k1997@mail.ru

**Ключевые слова:** крахмал, акриламид, хитозан, пленочные материалы.

Ограниченный и ненадлежащий сбор пластиковых отходов привел к их накоплению в окружающей среде, где они подвергаются систематической фрагментации под действием ультрафиолетового излучения, влаги, ветра и механического истирания, превращаясь в микропластик (МП) и нанопластик (НП). МП можно найти повсеместно в матрицах окружающей среды, питьевой воде, в организмах животных и человека. В настоящее время достоверно не доказано негативное воздействие непосредственно МП и НП на здоровье человека, однако установлено, что они могут являться носителями патогенных микроорганизмов, тяжелых металлов и органических загрязнителей, упрощающими их проникновение в организм. В связи с этим актуальна разработка биodeградируемых пленочных материалов на основе природных полисахаридов.

В качестве биополимеров нами были выбраны хитозан (ХТЗ) и крахмал (КР). Их преимуществами являются способность к биоразложению, возможность простой химической модификации макромолекул, возобновляемость и доступность природных сырьевых источников. Несмотря на свои уникальные свойства, КР плохо растворяется в воде, при химической обработке теряет вязкость из-за разрыва глюкозидной связи, является не пленкообразующим полимером. Чтобы преодолеть эти недостатки и расширить возможности его применения, необходима модификация КР. Для этого проводили привитую полимеризацию акриламида (АА) на КР, образование сополимера подтверждали методом ИК-спектроскопии. Полученный сополимер КР-АА растворим в широком диапазоне рН (2-11), что открывает возможности для его дальнейшей модификации и совмещения с другими полимерами.

Нативный ХТЗ также обладает плохими физико-механическими свойствами, поэтому его модифицировали энантовым альдегидом (ЭА) с образованием оснований Шиффа. Принципиальным является введение алкильных заместителей в структуру звеньев глюкозамина, которые могут оказывать пластифицирующий эффект. Несмотря на высокую стоимость хитозана, его включение в полимерную матрицу пленочных образцов необходимо для достижения прочности, биосовместимости и биodeградируемости. Крахмал является экономически доступным биополимером, поэтому его содержание в пленках должно быть максимально возможным без потери прочности и эластичности.

Благодаря растворимости сополимера КР-АА в широком диапазоне рН, его можно неограниченно совмещать с ХТЗ, получая стабильную, гомогенную, опалесцирующую систему.

В качестве пластификатора в раствор вводили сложный полиэфир цитрат глицерина (ЦГЛЦ). Синтез ЦГЛЦ проводили путем поликонденсации лимонной кислоты и глицерина в мольном соотношении 1:1, при температуре 80-100°C. Варьируя концентрацию ЦГЛЦ от 1 до 10 масс.% была установлена оптимальная концентрация 5%, при которой прочность на разрыв пленок композиции ХТЗ-КР-АА составила 12.6 МПа и при относительном удлинении 4.25%. Для сравнения прочность на разрыв пленочных образцов из чистого не модифицированного хитозана составляет 15.5 МПа ( $\epsilon = 1.51\%$ ), из хитозана, модифицированного 10% ЭА, - 89.7 МПа ( $\epsilon = 13.8\%$ ). При увеличении содержания КР:АА от 1 до 3 масс. частей ХТЗ наблюдается снижение предела прочности на разрыв с 65 до 33 МПа, а также уменьшение относительного удлинения с 12 до 2%. Введение ЦГЛЦ позволяет увеличить прочностные характеристики и эластичность у образцов с большим содержанием КР:АА.

Пленки на основе ХТЗ<sub>ЭА</sub>:КР:АА:ЦГЛЦ способны к биodeградации под действием плесневых грибов *Aspergillus Niger* в течение 28 дней, продукты биodeструкции не содержат синтетических остатков. Полученные пленочные образцы перспективны в качестве упаковочных материалов, а также в медицине в качестве ранозаживляющих покрытий при условии их дальнейшей модификации.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-13-00342.

УДК 547.867

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИК СИНТЕЗА ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОКСАЗИНОВ  
С РЕГУЛИРУЕМОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ  
ГЕКСАХЛОРИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА, ФЕНОЛА, БИСФЕНОЛА А И АНИЛИНА**

**Кириянова Ю.Д., Тарасов И.В., Малышев А.М., Сиротин И.С.**

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

*E-mail: yuliya.kiryanova.02@mail.ru*

**Ключевые слова:** фосфазенсодержащие бензоксазины, полибензоксазины, модификация бензоксазинов, гексахлорциклотрифосфазен.

Потребность в новых полимерных композиционных материалах (ПКМ) поспособствовала развитию такого класса соединений, как полибензоксазины. Полибензоксазины – термореактивные смолы, получаемые термической полимеризацией с раскрытием цикла мономеров и олигомеров, содержащих оксазиновое кольцо без выделения низкомолекулярных продуктов.

Научный и практический интерес к бензоксазиновым связующим обусловлен рядом свойств, присущий этому классу соединений: высокая тепло- и химическая стойкость, хорошие механические свойства (прочность и жесткость), низкая усадка при отверждении и высокая огнестойкость. Перспективным направлением в области разработки новых ПКМ является получение бензоксазинов с повышенной негорючестью. Для достижения необходимого уровня огнестойкости в состав исходного мономера вводят фосфорсодержащий компонент. Использование функциональных циклических фосфазенов в качестве модификаторов наиболее целесообразно, так как не только снижается горючесть получаемых соединений, но также появляется возможность регулирования механических свойств. Данные бензоксазины могут найти применение в авиационной и аэрокосмической промышленности.

Целью представленной работы является синтез фосфазенсодержащих бензоксазинов с регулируемой функциональностью на основе гексахлорциклотрифосфазена, фенола, бисфенола А и анилина для потенциального применения в качестве компонентов связующих ПКМ с повышенными механическими и термическими свойствами.

В качестве основы для получения химически-модифицированных бензоксазинов был использован гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), в котором подвижные атомы хлора в циклическом кольце способны как к частичному, так и полному замещению. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров проводился в три стадии. На первой стадии были получены феноксихлорциклотрифосфазены различных степеней замещения (три-, тетра-, пента-) взаимодействием ГХФ и фенола акцепторным способом в присутствии карбоната калия в среде ацетонитрила. На второй стадии к образовавшейся смеси добавляли расчетное количество бисфенола А в зависимости от содержания атомов хлора в исходном феноксихлорциклотрифосфазене (ФХФ) и карбоната калия соответственно ФХФ:бисфенол А:карбонат калия = 1:6:12, 1:4:8, 1:2:4. В результате выделения была получена смесь гидроксиарилоксифосфазенов с избытком дифенилолпропана соответствующей функциональности, к которой впоследствии добавляли расчетное количество анилина и параформа для получения бензоксазина.

В ходе реализации работы были синтезированы фосфазенсодержащие бензоксазины различной функциональности, а именно три-, ди- и моно- замещенные, в смеси с бензоксазиновым мономером на основе бисфенола А и анилина, выходы продуктов составили 91, 91, 90 % соответственно. С использованием рентгенофлуоресцентной спектроскопии установлено содержание фосфора и сопоставлены экспериментальные значения с теоретическими. Состав и химическое строение продуктов были охарактеризованы с помощью таких методов анализа, как  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия и MALDI-TOF масс-спектрометрия.

УДК 678.652

## ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ФУРАНОВЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ

**Клушин В.А., Катария Я.В., Самойлова Е.А., Королев Ю.В., Кашпарова В.П.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова*

*E-mail: victorxtf@yandex.ru*

**Ключевые слова:** 5-гидроксиметилфурфурол, 2,5-фурандикарбоновая кислота, полимеры.

Синтетические полимеры внесли большой вклад в благосостояние человечества. Однако массовый рост производства полимеров за последние десятилетия привел к серьезным проблемам для окружающей среды и здоровья, поскольку пластиковые отходы больших количествах выбрасываются в окружающую среду.

Одним из путей по сокращению полимерных отходов является сбор и вторичная переработка. Однако не во всех странах внедрены эффективные системы сбора мусора, и общий уровень переработки отходов очень низок. Кроме того, истощение запасов полезных ископаемых, растущий спрос на пластмассы и рост стоимости нефтяного сырья, связанный с климатическим и энергетическим кризисами, заставили индустрию пластмасс искать альтернативное сырье из возобновляемых источников. Дополнительная цель - решить проблему замкнутого углеродного цикла. Следовательно спрос на полимеры из возобновляемых источников значительно растёт.

Использование полимеров на основе не возобновляемого сырья при изготовлении оборудования для преобразования альтернативных источников энергии в электрическую энергию не позволяет считать данную энергию абсолютно «зеленой».

Для решения данных задач был разработан список веществ платформ устойчивого развития химической промышленности. В данный список вошли 5-гидроксиметилфурфурол и 2,5-фурандикарбоновая кислота. 5-гидроксиметилфурфурол может быть синтезирован путем дегидратации углеводов, содержащихся в сырье растительного происхождения в том числе из пищевых отходов. Таким образом, 5-гидроксиметилфурфурол и его производные особенно привлекательны для производства новых полимеров.

Большой интерес к производству 5-гидроксиметилфурфуrolа обусловлен тем, что его можно легко окислить до 2,5-фурандикарбоновой кислоты – которая является мономером для синтеза полиэфиров, полиамидов, алкидных смол и т.д. Хотя основной промышленный интерес использования 5-гидроксиметилфурфуrolа в настоящее время является производство 2,5-фурандикарбоновой кислоты, нами были проведены исследования и других производных 5-гидроксиметилфурфуrolа таких как 2,5-фиформилфуран и 2,5-бисгидроксиметилфурфуrol с применением в качестве мономеров для полимеров биологического происхождения.

В данном докладе будут представлены достижения научного коллектива ЮРГПУ(НПИ) в области синтеза 5-гидроксиметилфурфуrolа, его производных, а также полимеров и композиционных материалов на их основе.

УДК 541.64

## НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА

**Князева Н.А., Гришин И.Д.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*E-mail: knyaseva2012@yandex.ru*

**Ключевые слова:** метакриловые мономеры, фенотиазины, фотополимеризация, Metal-Free ATRP.

Открытая в конце 90-х годов прошлого столетия радикальная полимеризация по механизму с переносом атома, известная как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), является одним из наиболее универсальных и широко используемых методов контролируемой полимеризации для получения образцов с четко определенной структурой, архитектурой и заданным молекулярно-массовым распределением (ММР). Основным компонентом традиционных ATRP-систем является катализатор, в роли которого выступают соединения переходных металлов, таких как медь, рутений, железо и др. Необходимость использования металлокомплекса в процессе полимеризации влечет за собой неизбежное загрязнение получаемых образцов остатками металлов. Это затрудняет использование материалов, созданных на основе таких полимеров, в высокотехнологичных областях промышленности, чувствительных к следовым количествам металлов, например биомедицина и микроэлектроника. Поэтому снижение концентрации катализатора или удаление его остатков из конечных продуктов с момента открытия ATRP является актуальной задачей современной синтетической химии полимеров.

Важным этапом в решении этой проблемы стала разработка фотоконтролируемой радикальной полимеризации с использованием органических катализаторов, не содержащих в своем составе металлов. Данное направление получило название Metal-Free ATRP. В его основе два столпа «зеленой химии»: отказ от металлокомплексов в пользу органических соединений и фотохимическая активация, характеризующаяся высокой энергоэффективностью. Традиционно в качестве катализаторов для Metal-Free ATRP применяются полициклические гетероароматические соединения с развитой сопряженной системой  $\pi$ -связей. Одним из первых соединений, проявивших высокую каталитическую активность, являлся 10-фенилфенотиазин. Несмотря на то, что к настоящему времени разработано большое количество каталитических систем для Metal-Free ATRP, арильные производные фенотиазина и его аналогов являются высокоэффективными органическими катализаторами в полимеризации с переносом атома.

Данная работа посвящена разработке новых каталитических систем на основе арильных производных фенотиазина для проведения контролируемого синтеза гомо- и сополимеров, имеющих высокий потенциал практического применения. Полимеризация осуществлялась под действием УФ-облучения с длиной волны 365 нм. В качестве органических катализаторов были использованы 10-фенилфенотиазин (РТН), 10-(1-нафтил)фенотиазин (Naph-PTZ) и 4-(10H-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилин (PDPA). Для оценки эффективности инициирования была проведена полимеризация метилметакрилата (ММА) в среде N,N-диметилформамида в присутствии различных бромсодержащих инициаторов и РТН в качестве катализатора. Наилучший контроль над ММР образцов ПММА наблюдался при использовании этиленбис(2-бromoизобутирата) (2F-BiB) в качестве инициатора. Данный бифункциональный инициатор был впервые предложен для проведения полимеризации метакриловых мономеров в условиях фотокатализируемых превращений. Его выбор обусловлен возможностью сохранения способности цепей к реиницированию даже в случае потери одного из реакционных центров в результате необратимого обрыва, что важно при проведении процесса до высоких конверсий. Было показано, что использование 2F-BiB позволяет осуществлять синтез полимеров в широком диапазоне молекулярных масс. Протекание процесса по механизму с переносом атома подтверждается наличием на концах спящих полимерных цепей атомов брома, обнаруженных с помощью масс-спектрометрического анализа. Показано, что полученные образцы могут выступать в качестве макроинициаторов для проведения постполимеризации и блок-сополимеризации. Высокая эффективность инициирования сохраняется при использовании РТН и 2F-BiB в полимеризации этилметакрилата и трет.бутилметакрилата в аналогичных условиях. Результаты полимеризации в присутствии РТН, Naph-PTZ и PDPA в качестве катализаторов сопоставимы по скорости и способности обеспечивать оптимальный контроль над ММР образцом полимеров, синтезированных на их основе в присутствии монофункциональных бромсодержащих инициаторов.

Проведенное исследование показало, что применение систем на основе арильных производных фенотиазина в качестве катализаторов является эффективным инструментом для получения образцов с заданным ММР по механизму Metal-Free ATRP. Достоинством предложенных систем на основе использованием бифункционального инициатора является потенциальная возможность получения триблок-сополимеров, а также макромолекулярных объектов сложной архитектуры.



УДК 675.92.026

## НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЮ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Коваленко Г.М., Бокова Е.С.**

*Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина*

*E-mail: gregoryi84@mail.ru*

**Ключевые слова:** искусственная кожа, синтетическая кожа, нетканые основы, полиэфируретаны, интерполимерные комплексы, структурообразование, растворы полимеров, фазовое разделение.

Волокнисто-пористые полимерные композиционные материалы (ВП ПКМ) представляют собой довольно обширный перечень изделий и полуфабрикатов, полученных в результате импрегнирования и/или нанесения или проклеивания волокнистой основы полимерным связующим. Такие материалы используют: для изготовления искусственной кожи, синтетической кожи и замши, полировальных и шлифовальных материалов; в мембранных пакетах для одежды и обуви, в том числе спортивного ассортимента; в качестве материалов для специальной одежды и обуви, фильтров и сорбентов.

Одними из основных полимеров, которые с успехом используются в отечественной и мировой практике при изготовлении такого класса материалов текстильной и лёгкой промышленности, являются полиэфируретаны (ПЭУ). Химический состав ПЭУ, заложенный при его синтезе позволяет создавать широкий спектр полимеров с требуемыми характеристиками, как в виде растворов и дисперсий, так и в виде термопластичных и эластомерных продуктов.

Однако, до последнего времени при создании такого рода композитов при направленном регулировании их свойств, главной задачей являлась расширение ассортимента полимерных композиций и текстильных основ, а модификация растворов и дисперсий проводилась выборочно, например, только при создании конкретного типа изделий.

Подход комплексного структурообразования при создании ВП ПКМ может быть реализован в трёх направлениях: модификация растворов полиэфируретанов полимерными композициями различной природы, структурообразование при дополнительной обработке нетканых волокнистых основ и предварительное структурообразование в процессе фазового разделения растворов ПЭУ в среде нерастворителя.

В первом направлении направленная модификация полиуретановых растворов представляет интерес в том числе при создании ВП ПКМ с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и жёсткостью. В этой связи перспективными модифицирующими добавками являются полимер-полимерные комплексы различного состава. Из многочисленного спектра таких ВМС, наиболее перспективными являются полимер-полимерные (интерполимерные) комплексы (ИПК), стабилизированные водородными связями. Именно они имеют уникальную двутяжную ленточную структуру типа «застёжка-молния», вследствие которой ИПК обладают: эластомерной природой, высокими транспортными свойствами по отношению к парам воды, высокими сорбционными свойствами, интумесцентными свойствами и др.

Во втором направлении актуальной задачей является создание определённой пористой структуры, характерной для каждого типа волокнисто-пористых материалов (синтетические кожи, полировальные материалы). При импрегнировании нетканых полотен растворами ПЭУ происходит отложение полимерного связующего на волокна основы, и пористая структура образуется в основном за счёт процесса фазового разделения, тогда как межволоконное пространство может быть полностью закрытым. Предварительная обработка нетканых основ, в числе дисперсиями полимеров, создаёт условия для образования дополнительной пористой структуры за счёт термодинамической несовместимости пропиточных составов и полиэфируретана.

В третьем направлении подбор состава осаждающих систем при фазовом разделении растворов полиэфируретанов также приводит к направленному регулированию характера пористой структуры волокнисто-пористых полимерных композиционных материалов. Новыми подходами в этом случае является использование в качестве осадительных ванн водных растворов гидрофильных полимеров, а также предварительное структурообразование при обработке растворов ПЭУ в среде водяного пара перед основным процессом фазового разделения.

Таким образом теоретическое обоснование и практическая реализация подхода комплексного структурообразования позволит регулировать состав, структуру и свойства материалов, начиная от этапа приготовления полимерных растворов и дисперсий, обработки нетканых волокнистых основ и заканчивая фазовым разделением композиций с целью получения различных выпускных форм (плёнки и волокна) для конкретного применения ВП ПКМ (синтетические кожа, полировальные материалы, мембраны).

УДК 54.057

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКЕТОКСИМОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Мусаев Ю.И.<sup>1</sup>, Мусаева Э.Б.<sup>1</sup>, Санакоева М.О.<sup>2</sup>, Кожемова К.Р., Виндижева А.С.<sup>1</sup>, Алтуева А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Тибилова

E-mail: musaev41@mail.ru

**Ключевые слова:** дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида, дикетоксим 4,4'- диацетилдифенилсульфида, дикетоксим с бензофеноновым фрагментом, дикетоксим с двумя пиррольными циклами, синтез, свойства.

Нами синтезированы ароматические дикетоксимы с сопряженными связями для реакции полигетероциклизации при получении полиариленипирролов по реакции Б.А. Трофимова. Известно, что полипирролы - важнейший класс синтетических металлов и органических проводников. В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию свойств дикетоксимов с сопряженными связями, т.к. нами планируется получить полиариленипирролы, содержащие по всей главной полимерной цепи только сопряженные связи. Это должно способствовать увеличению электропроводности образующегося полимера.

Одним из первых дикетоксимов с сопряженными связями при синтезе полиариленипирролов по реакции Трофимова нами был использован дикетоксим 4,4'- диацетилдифенилоксида. Его получали в две стадии. Дикетон 4,4'-диацетилдифенилоксид был получен из дифенилоксида реакцией ацилирования по Фриделю-Крафтсу. Реакция протекает с высоким выходом, после перекристаллизации получали крупные кристаллы перламутрового цвета с температурой плавления 90°C. Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида получали по разработанной нами методике обработкой дикетона солянокислым гидроксиламином в сильнощелочной спиртовой среде

4,4'-Диацетилдифенилсульфид получали реакцией взаимодействия *n*-бромацетофенона с кристаллогидратом пятиводного сульфида калия. Получали 4,4'-диацетилдифенилсульфид в виде кристаллов светло-желтого цвета, температура плавления 90°C. При использовании в реакции пятиводного сульфида калия (K<sub>2</sub>S\*5H<sub>2</sub>O), апротонного диполярного растворителя диметилсульфоксида, который способствует протеканию реакций нуклеофильного замещения, системы катализаторов КОН/КJ при температурных условиях 100°C (в течение 3 часов), и эффективного азеотропообразующего реагента толуола удалось достичь повышения выхода продукта до 64%.

Дикетоксимный мономер, содержащий бензофеноновый фрагмент (ДКО-3), был синтезирован при взаимодействии калиевого диоксимата 4,4'- диацетилдифенилоксида с 4,4'-дихлордифенилкетонем, взятых в мольном соотношении 4,4'-ДКОДАцДФО: 4,4'- дихлордифенилкетон = 2:1 (моль). Концентрация по дикетоксиму в диметилсульфоксиде составляла 1 моль/л. На первом этапе перед проведением основной реакции из 4,4'-ДКОДАцДФО и измельченного КОН (мольное соотношение 1:2,1) или прокаленного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (мольное соотношение 1:1,1) получали раствор в безводном диметилсульфоксиде диоксиматного дианиона, являющегося супернуклеофилом. Далее проводили реакцию конденсации диоксимата 4,4'-диацетилдифенилоксида с 4,4'-дихлорбензофеноном при мольном соотношении 2:1. После азеотропной отгонки воды реакция завершалась за 2 часа при температуре 160 °C. Выход продукта составил 94 %. Температура плавления синтезированного мономера по данным ДСК после перекристаллизации из этанола - 252°C. Данный мономер является термостойким соединением. Так, по данным ТГА 30%-ная потеря массы - при 470°C, 50% - при 550°C.

Реакцией гетероциклизации при взаимодействии калиевого диоксимата 4,4'- диацетилдифенилоксида с *n*-диэтинилбензолом, взятых в мольном соотношении 4,4'-ДКОДАцДФО : *n*-диэтинилбензол = 2:1 (моль), был синтезирован дикетоксимный мономер, содержащий два пиррольных цикла в *n*-положении к фенилену.

В ходе проведения реакции гетероциклизации при взаимодействии калиевого дикетоксиматного аниона 4,4'- диацетилдифенилоксида с *n*-диэтинилбензолом (ПФЭдП) в ДМСО при различных условиях нами были определены основные закономерности синтеза. Перед проведением реакции гетероциклизации исходный дикетоксим превращается в соответствующий сопряженный арилдиоксиматный анион, который является супернуклеофилом, за счет резкого возрастания свободной энергии. Процесс синтеза полифенилендипиррола на основе дикетоксима 4,4'- диацетилдифенилоксида с *n*-диэтинилбензолом протекает достаточно мягко, при температуре 120-125 °C, с использованием эффективной конденсирующей системы, с целью возврата диметилсульфоксида в реакционную зону, при эффективном перемешивании в инертной среде (очищенный азот), с учетом соблюдения скорости его подачи, при этом идет экзотермический процесс, который легко регулируется. Для того чтобы реакция полностью завершилась, время ее проведения составляет 3-5 часов. Температура плавления синтезированного мономера по данным ДСК после перекристаллизации из этанола - 241°C. Строение синтезированных дикетоксимов доказана результатами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопией.

УДК 54

## ОТСЛЕЖИВАНИЕ МИГРАЦИИ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТРОМАЛЬНЫХ КЛЕТОК В ГЛИОБЛАСТОМУ С ПОМОЩЬЮ ФОТОКОНВЕРТИРУЕМЫХ МИКРОЧАСТИЦ

**Козырева Ж.В.<sup>1</sup>, Синдеева О.А.<sup>1</sup>, Демина П.А.<sup>2</sup>, Терентьева Д.А.<sup>1</sup>, Сухоруков Г.Б.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий

<sup>2</sup> Саратовский государственный университет

<sup>3</sup> Лондонский университет королевы Марии, Лондон, Великобритания

E-mail: zhanna.kozyreva@skoltech.ru

**Ключевые слова:** микрокапсулы, фотоконверсия, родамин Б, отслеживание клеток, маркировка клеток, стволовые клетки, глиобластома.

Для исследования сложных и неопределенных взаимодействий между мезенхимальными стромальными клетками (МСК) и опухолью требуются надежные методы маркировки и отслеживания. В подобных исследованиях традиционно используются фотоконвертируемые липофильные мембранные красители или флуоресцентные белки. Оба подхода имеют свои недостатки. Например, красители в помеченных клетках часто окрашивают мембрану других, нецелевых клеток, потенциально внося искажение в исследование. А сигнал от фотоконвертированных белков разбавляется и снижается из-за того, что клетка продолжает синтезировать исходные молекулы белка. Как альтернативный подход, в данном исследовании предлагается использовать флуоресцентные фотоконвертируемые полимерные микрокапсулы для изучения миграции мышиных МСК (мМСК) в опухоли головного мозга.

В настоящей работе были синтезированы полимерные микрокапсулы, содержащие родамин Б, методом гидротермального синтеза в геле поливинилового спирта. Были также исследованы различные модификации поверхности таких микрокапсул с использованием полиэлектролитов положительного и отрицательного зарядов. Также была оценена эффективность фотоконверсии при различной длительности лазерного воздействия на капсулу. Оптимальная фотоконверсия достигалась при длительности облучения одного пикселя 0,4 мс, плотности мощности лазера 451 кВт/см<sup>2</sup> и длине волны 561 нм. Фотоконверсию проводили в режиме сканирования конфокального микроскопа на площади 12,11×12,11 мкм. Капсулы, модифицированные полиэлектролитом гидрохлорид полиаллиламина, продемонстрировали наибольший потенциал для внутриклеточного поглощения. Они не оказывали существенного влияния на жизнеспособность, подвижность и пролиферацию мМСК. Для мечения было определено оптимальное соотношение 20 капсул на клетку. Миграция отдельных мМСК отслеживалась в 2D и 3D колониях клеток глиобластомы EPNT-5 в течение 2 дней и в условиях опухоли *in vivo* в течение 7 дней.

Данная работа представляет собой надежную платформу для изучения динамики взаимодействий между МСК и опухолью и дает представление о потенциальных терапевтических стратегиях.

### Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 22-15-00292).

УДК 691.175.5

## ВЛИЯНИЕ КАРДОВОГО ПОЛИСУЛЬФОНА НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭД-20

**Константинова Д.А., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Хохлова Е.В., Атамас К.А.**

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

*E-mail: nemarkos@yandex.ru*

**Ключевые слова:** эпоксидный олигомер, кардовый полисульфон, дифференциальная сканирующая калориметрия, кинетика отверждения.

Эпоксидные смолы широко используются в качестве связующих для изготовления полимерных композиционных материалов. При этом с целью улучшения таких физико-механических свойств готового изделия, как трещиностойкость и ударная вязкость, распространен метод модификации связующих теплостойкими термопластами. В процессе отверждения формируется новая двухфазная структура, за счет которой и происходит повышение эксплуатационных характеристик полимерных изделий. Известны примеры, когда введение термопласта оказывает неоднозначное влияние на кинетику формирования реактопластов на основе эпоксидных олигомеров: добавление модификатора может как ускорять химическую реакцию отверждения, так и затормаживать. В связи с чем интересно более подробно изучить процесс отверждения модифицированных эпоксидных компаундов. Для этого применяются реологические и калориметрические методы измерения.

В работе кинетику реакции изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC Polyma NETZSCH в сканирующем режиме со скоростью нагрева  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , в изотермическом режиме при 160, 170, 180  $^{\circ}\text{C}$ . Процесс нарастания вязкости модифицированных связующих исследовали на реометре MCR 302 Anton Paar в режиме постоянного сдвига при скорости  $\dot{\gamma}=0,1\text{ с}^{-1}$  в измерительной системе плоскость-плоскость в изотермическом режиме также при трех температурах.

В качестве объектов исследования взяли эпоксидный олигомер марки ЭД-20, в качестве термопластичного модификатора использовали кардовый сополимер полисульфона с фталидной группой марки ПСФФ-70К (АО «Институт пластмасс»), а в качестве отвердителя применяли 4,4'-диаминодифенилсульфон. Полисульфон смешивали с ЭД-20 при помощи верхнеприводной мешалки при температуре 100-110  $^{\circ}\text{C}$ .

В результате проведенных испытаний было установлено, что введение полисульфона ПСФФ-70К в состав эпоксиаминного связующего приводит к увеличению времени гелеобразования на 7-20 минут по сравнению с немодифицированной системой. Увеличенное время гелеобразования является преимуществом эпоксидного связующего, содержащего полисульфон, поскольку увеличивается и технологическое время для совершения, например, операции пропитки армирующего наполнителя при производстве ответственных деталей. При этом для системы, содержащей 10 массовых частей ПСФФ-70К реологическим методом зафиксировано разделение фаз в процессе отверждения на 31-ой минуте. В этот момент процесс отверждения стал носить гетерогенный характер, поскольку произошло выделение из реакционноспособной системы вязкого компонента, обогащенного термопластом. При этом константа нарастания вязкости увеличивается после разделения фаз примерно в 1,5 раза.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что при 180 градусах исследуемые в работе связующие имеют примерно одинаковую предельную степень конверсии, равную 0,91-0,93. Хотя при построении зависимости степени конверсии от времени отверждения в координатах уравнения второго порядка, видно, что при введении термопласта сокращается время перехода процесса отверждения в область диффузионного контроля. Это означает, что в присутствии термопластичного модификатора ПСФФ-70К реакция замедляется, что согласуется с данными, полученными на реометре. Переход процесса в диффузионную область, вероятно, не связан с гелеобразованием систем, поскольку происходит позже на 40-50 минут.

По результатам калориметрических и реологических исследований были рассчитаны энергии активации различных стадий реакции отверждения. По реологическим данным видно, что расхождения в значениях энергии активации процесса гелеобразования в исследованных системах не превышает 10-15 кДж/моль, однако установленные калориметрические энергии активации реакции отверждения, а также стадии автоускорения и автоторможения снижаются в модифицированных системах по сравнению с немодифицированным эпоксидным связующим. Это также подтверждает тот факт, что процесс отверждения замедляется при добавлении ПСФФ-70К. Вероятно, это связано с повышенной вязкостью самих эпоксиполисульфоновых связующих и разбавлением реакционноспособной системы модификатором. При сопоставлении результатов ДСК и реокинетики процесса отверждения зафиксировано уменьшение области высокоэластичности для систем ЭД-20 с ПСФФ-70К, что позволяет предположить более быстрый процесс стеклования и, как следствие, повышенную температуру стеклования изделий на их основе по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером.

УДК 538.951

## НЕАФФИННЫЕ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Конюх Д.А.<sup>1</sup>, Семенов А.А.<sup>1</sup>, Бельтюков Я.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе

E-mail: conyuh.dmitrij@yandex.ru

**Ключевые слова:** аморфные полимеры, неаффинные деформации, теория случайных матриц.

Аморфные полимеры играют важную роль в самых разных областях науки и техники и приобретают большую популярность в промышленности. Такие материалы обладают неупорядоченным расположением атомов, что существенным образом влияет на их микро- и макроскопические свойства. Отличительной особенностью аморфного состояния является отсутствие порядка в расположении структурных элементов на микрокопическом уровне. Кроме того, аморфные вещества находятся в метастабильном состоянии, и динамика таких тел сильно зависит от температуры. Данные особенности приводят к целому ряду уникальных явлений, наблюдаемых в тепловых, вязкоупругих и колебательных свойствах неупорядоченных веществ, интересных для изучения как с практической, так и с теоретической точек зрения.

Макроскопическую динамику аморфных полимеров определяют их микрокопические упругие свойства. На масштабе нескольких нанометров в аморфных и полимерных материалах проявляется существенная неоднородность локальных деформаций. Наличие беспорядка приводит к неоднородным упругим свойствам и появлению так называемых неаффинных деформаций при однородном внешнем воздействии. Микрокопические неаффинные смещения определяют макроскопические частотно-зависимые комплексные вязкоупругие модули и влияют на протекающие при этом вязкоупругие релаксационные процессы колебаний, которые играют ключевую роль в механизмах теплопроводности аморфных диэлектриков. Характерный масштаб неаффинных деформаций  $\xi$  зависит от силы беспорядка и для некоторых неупорядоченных систем может составлять несколько нанометров. При этом на масштабе  $\xi$  макроскопическая теория упругости неприменима. В связи с перечисленными особенностями, неаффинные деформации стали предметом интенсивного исследования на протяжении последних лет. В том числе, в связи с изучением упругих свойств наноструктурированных материалов, поскольку структурные элементы аморфных нанокомпозитов могут быть сравнимы с масштабом неаффинности  $\xi$  исходного аморфного вещества.

В данной работе проведен комплекс исследований полимерных структур, включающих в себя молекулярно-динамическое моделирование аморфных полимеров и применение теории случайных матриц. С помощью молекулярно динамического моделирования неаффинные деформации исследовались как в модельных полимерных цепочках, так и в более реальных системах, таких как полистирол (PS), который широко используется в упаковке продуктов, строительстве, технике и других сферах. Результаты моделирования показали, что за счет локальной неоднородности в исследуемых сильнонеупорядоченных полимерных системах возникают неаффинные компоненты смещений. Для более подробного изучения поведения структуры на масштабе неаффинных деформаций  $\xi$  были проанализированы их корреляционные свойства. Были исследованы корреляторы дивергенции и ротора неаффинных смещений, что соответствует анализу корреляций между вариациями плотности вещества и между его локальными вращениями. Полученные результаты показывают, что такие корреляторы имеют дельта-образную компоненту, которая соответствует статистике белого шума, а также отрицательную экспоненциально спадающую корреляцию, которая определяется масштабом неоднородности  $\xi$ . Для полистирола полученный масштаб неоднородности составил  $\xi \sim 1$  nm.

Полученные результаты молекулярно-динамического моделирования сопоставлены с результатами применения теории случайных матриц. Для изучения неаффинных деформаций в рамках этого подхода матрица силовых констант представляется в виде коррелированного ансамбля Вишарта случайных матриц. Учет корреляционных свойств рассмотренного ансамбля соответствует описанию стеклообразного метастабильного состояния, обладающего существенной корреляцией констант связей и приводящего к специфической статистике частот аморфной системы, что является предметом многих исследований. С помощью развитой в работе диаграммной техники были получены общие аналитические выражения для произвольных корреляторов второго порядка. Полученные теоретические результаты хорошо описывают найденные с помощью молекулярной динамики зависимости для всех исследованных систем.

### Благодарность

Авторы благодарят Российский Научный Фонд за финансовую поддержку (грант № 22-72-10083).



УДК 501

**ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ СРЕДСТВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДАННЫХ  
ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ  
ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА**

**Коптилова А.А.<sup>1</sup>, Цобкалло Е.С.<sup>1</sup>, Молоканова (Москалюк) О.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

<sup>2</sup> Балтийский федеральный университет им. И.Канта

E-mail: 2001kalina@mail.ru

**Ключевые слова:** цифровая модель, нейросетевая модель, полимерный композиционный материал, объёмное удельное электрическое сопротивление, прогнозирование.

Полимерные композиционные материалы находят широкое применение в различных областях. Прогнозирование их характеристик является актуальной задачей, поскольку позволяет сократить количество экспериментов. Одним из наиболее удобных инструментов для прогнозирования является обученная на данных нейронная сеть. Выявление взаимосвязи между параметрами и предсказание свойств композита может также быть осуществлено с помощью дерева решений.

Целью работы является построение цифровой модели композитного материала типа диэлектрик-проводник и прогнозирование с ее помощью величины удельного объёмного сопротивления, как основного выходного параметра исследуемого материала.

При моделировании электрического сопротивления композита необходимо учитывать способ получения композита и физические свойства компонентов. В данной работе композиционный материал получен на основе волокнообразующей полипропиленовой (ПП) матрицы. В качестве наполнителя используются: 1) технический углерод (ТУ) и 2) многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ). Полипропилен является термопластичным полимером, поэтому композиционный материал в виде ориентированных мономеров был получен методом экструзии из расплава.

Выбор входных параметров основывался на экспериментальных данных и знаниях о структуре компонентов. В соответствии с ними для ПП матрицы были выбраны такие параметры как степень кристалличности и степень ориентационной вытяжки. Для наполнителя, ТУ: логарифм диаметра частицы, насыпная плотность, и логарифм уд. объёмного сопротивления. Для МСУНТ: диаметр нанотрубки, длина нанотрубки, насыпная плотность, и логарифм уд. объёмного сопротивления.

Выбор выходного параметра также основан на экспериментальных данных. Выявлен пороговый (перколяционный) характер зависимости логарифма удельного объёмного сопротивления ( $\lg r_k$ ) от концентрации углеродного наполнителя. Значение  $\lg r_k$ , относящегося к участку насыщения, является целью нашего моделирования, так как отражает свойства вновь полученного композиционного материала и в большей степени зависит от определённых нами входных параметров.

На основе выявленных зависимостей был сгенерирован массив экспериментальных данных. С помощью аналитической платформы Loginom / Deductor построены прогнозирующие нейронные сети (для композита ПП-ТУ и для ПП-МСУНТ). Структура нейронной сети прямого распространения включает в себя входной слой (число нейронов по количеству входных параметров), скрытый слой – 3 нейрона и на выходе 1 нейрон.

Модуль прогнозирования значений выходного показателя позволяет сформировать комбинацию значений входных признаков и получить численное значение логарифма удельного электрического сопротивления композиционного материала.

Для явного представления влияний входных параметров на удельное электрическое сопротивление и прогнозирования номинальных значений было использовано дерево решений. Предварительно выполнено квантование выходного параметра на 4 интервала: высокое сопротивление, выше среднего, среднее и низкое сопротивление.

В результате работы выявлено, что наибольшее влияние на  $\lg r_k$  ПКМ ПП-ТУ оказывает степень проводимости наполнителя. Следующими по значимости являются такие параметры как насыпная плотность наполнителя и степень кристалличности ПП.

На электрическое сопротивление композита ПП-МСУНТ все входные параметры влияют в равной степени. С помощью дерева решений получены производные правила для различных комбинаций входных параметров.

УДК 544.6.018

## ПЕРАБОТКА КИСЛОТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

**Коржова М.А.<sup>1,2</sup>, Коржов А.Н.<sup>1</sup>, Шарафан М.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Кубанский государственный университет

<sup>2</sup> Кубанский государственный технологический университет

E-mail: bimemtech@gmail.ru

**Ключевые слова:** биполярные полимерные ионообменные мембраны (БПМ), электродиализ, электромембранные процессы, сточные воды, ZLD-технологии.

Баро-электромембранные процессы и технологии очистки водных растворов широко применяются в различных областях от получения питьевой воды до очистки и утилизации промышленных сточных вод предприятий: химической, металлургической, теплоэнергетики, водоподготовки и других. Объектом исследования являются безреагентные электромембранные процессы коррекции pH растворов и процессы рекуперации кислот и щелочей из растворов солей электродиализом с биполярными мембранами. Разработка научных основ технологии получения биполярных мембран из относительно дешевых гетерогенных монополярных мембран позволит получить конкурентоспособные на мировом рынке биполярные мембраны, характеристики которых обеспечат их широкое применение в электрохимических процессах.

Целью научно-исследовательской работы является разработка технологии изготовления и исследование электрохимических характеристик БПМ в процессах переработки и кондиционирования промышленных стоков и природных вод.

Традиционно ионообменные биполярные мембраны (БПМ) получают методом прессования, вальцеванием, экструзией или поливом. Метод горячего прессования является одним из самых распространённых для изготовления БПМ из монополярных и термопластичных катионообменной и анионообменной мембран. В этом методе для изготовления БПМ совмещают катионо- и анионообменные слои друг с другом, далее с помощью пресса или волчков, сжимают подогретые до необходимой температуры исходные слои биполярной мембран. Достоинством этого метода является возможность использования в качестве исходных промышленных катионо- и анионообменных мембран. В России в настоящее время производится только один вид БПМ – мембрана МБ-2 методом горячего прессования на ООО «Инновационное предприятие Шекиноазот». Данная мембрана обладает неудовлетворительными электрохимическими характеристиками, что сужает сферу ее применения. БПМ была изготовлена методом горячего прессования гетерогенных мембран – катионообменной Ralex CMH и анионообменной Ralex AMH. Перед прессованием на поверхность катионообменной мембраны наносился слой мелко размолотого катализатора диссоциации воды, содержащего фосфорноокислотные группы. Фосфорноокислотные группы, которые находятся в биполярной области мембраны, являются катализаторами для реакции диссоциации молекул воды и это приводит к снижению рабочего напряжения на биполярной мембране. Для получения биполярных мембран полупромышленного масштаба был модернизирован лабораторный пресс П-474. Модернизация позволила получать БПМ укрупненного размера. Полученные биполярные мембраны имеют низкое перенапряжение к реакции диссоциации воды и хорошие физико-механические свойства. Разработана технология получения биполярных мембран с каталитическими добавками реакции диссоциации воды, имеющих размер, позволяющий создавать опытно-промышленные электродиализаторы с использованием полученных БПМ разработаны и испытаны два опытно-промышленных электромембранных комплекса, позволяющих проводить рекуперацию серной кислоты и натриевой щелочи, и перерабатывать кислые промышленные стоки. Разработанная технология переработки кислых ванадийсодержащих растворов может быть использована для создания бессточного производства пентаоксида ванадия.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке: проект Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006. «Новые материалы и методологические подходы диагностики для задач физики, химии и механики» ФГБОУ ВО КубГУ.

УДК 691.175.3

## ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ

**Косенко Е.А., Баурова Н.И.**

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

*E-mail: KosenkoKate@mail.ru*

**Ключевые слова:** жидкая фаза, отрицательная температура, прочность, углепластик.

Основным направлением развития в области технологии переработки полимерных композиционных материалов (ПКМ) является расширение комплекса их функциональных свойств. Существующие разработки в этом направлении в основном связаны с физической и химической модификацией связующего ПКМ. Однако успешное повышение показателей одной группы свойств матриц ПКМ с помощью различных методов модификации и применения добавок различной химической природы, как правило, приводит к неизбежному снижению показателей другой группы свойств. Таким образом, разработка состава и структуры ПКМ, обеспечивающих получение комплекса трудносочетаемых свойств, а также экономически эффективной технологии формования из них деталей является актуальной межотраслевой проблемой, имеющей важное хозяйственное значение.

Применение нового подхода к структурообразованию ПКМ, заключающегося в том, что наряду с традиционными волокнистыми материалами в качестве армирующего состава в структуре композита с предельно высокой анизотропией используется мономерный (диметакрилат триэтиленгликоля), (эластомерный (силиконовый герметик) или олигомерный (синтетический воск)) материал, формирующий в нем самостоятельную жидкую фазу, позволяет создать ПКМ с регулируемой жесткостью, обеспечивая получение ранее недостижимых сочетаний свойств: высокой прочности при ударном и статическом нагружении в условиях низких отрицательных температур, при длительном воздействии циклических растягивающих и изгибных нагрузок. Материал жидкой фазы, расположенный в структуре композита по заданным схемам армирования, не имея химического и межмолекулярного взаимодействия с материалом связующего (в рамках исследования использовалось эпоксидное связующее ЭД-20 с аминным отвердителем ПЭПА и его импортные аналоги), формирует промежуточный слой пониженной прочности, что обеспечивает локальное изменение прочностных и деформационных свойств ПКМ в зоне действия внешних нагрузок и подавляет нежелательные механизмы разрушения, в том числе в условиях влияния низких отрицательных температур (до  $-50^{\circ}\text{C}$ ). По результатам испытаний установлено, что наибольшие показатели прочности ПКМ достигаются при использовании материалов жидкой фазы в количестве до 5 мас. ч.

Результаты испытаний по оценке адгезионной прочности в системе «эпоксидная матрица - элементарное волокно», выполненные методом pull-out, показали, что введение диметакрилата триэтиленгликоля или силиконового герметика в эпоксидное связующее даже в небольшом количестве приводит к снижению адгезионной прочности (на 13 и 20% при содержании 1 мас. ч. диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика соответственно), при этом величина работы, которую требуется затратить на разрушение образца, наоборот, увеличивается (на 74-41% при использовании диметакрилата триэтиленгликоля и на 83-72% при использовании силиконового герметика в количестве 1-20 мас. ч. соответственно), что указывает на изменение механизма разрушения материала матрицы. Выполненные в процессе испытаний наблюдения показали, что в области контакта волокна с матрицей возникают незначительные пластические деформации.

Исследования величины остаточных напряжений, выполненные консольным методом, позволили установить, что использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля приводит к снижению величины остаточных напряжений на 15-17%, а использование силиконового герметика – на 17-23% в зависимости от применяемого эпоксидного состава и режимов отверждения.

Также в процессе исследований влияния материалов жидкой фазы (диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика) на обрабатываемость ПКМ с двухфазной схемой армирования лезвийным инструментом было установлено снижение сил резания (до 30%) и шероховатости поверхности (Ra) в 1,16 у углепластиков и в 1,6 раза у базальтопластиков, вероятной причиной чего является снижение межволоконного трения.

Таким образом, причинами повышения прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования в условиях статического, циклического и ударного нагружения являются: релаксация напряжений, пластичное поведение эпоксидной матрицы при нагружении, увеличение работы разрушения между элементарным волокном и полимерной матрицей и снижение трения между волокнами армирующего наполнителя.

### **Благодарность**

Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту №FSFM-2024-0001.

УДК 542.943-92:661.728.892.24

## СИНТЕЗ ОКИСЛЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ БИОМАТЕРИАЛОВ

**Костандян Е.С.<sup>1</sup>, Цырульников А.С.<sup>2</sup>, Дятлов В.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

<sup>2</sup> *НИЦ эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи*

*E-mail: eva.kostandyan@yandex.ru*

**Ключевые слова:** производные целлюлозы, периодатное окисление, модифицированная карбоксиметилцеллюлоза, периодат натрия.

На протяжении нескольких столетий биоматериалы на основе природных полимеров широко используются в ортопедии, косметологии, тканевой инженерии, стоматологии и других областях медицины. Они являются биосовместимыми и могут способствовать регенерации тканей, обеспечивать высвобождение лекарственных препаратов в необходимых концентрациях, оказывая минимальный негативный эффект на организм. С их помощью можно увеличить безопасность лекарственных средств, тем самым повысить эффективность от назначенной терапии.

Благодаря возможности регулирования химических, физических и механических свойств карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) является важнейшим полимером, на основе которого могут быть получены биоматериалы для различных биомедицинских приложений. КМЦ не обладает токсичностью и одобрена управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (FDA) для применения в медицине, фармацевтической, химической и пищевой промышленности. В отличие от своего предшественника – целлюлозы, КМЦ хорошо растворима в воде, что облегчает работу с ней. Тем не менее для получения более реакционноспособного полимера, способного легко связываться с различными физиологически активными соединениями, необходимо модифицировать структуру исходной КМЦ различными химическими методами. Наиболее широко распространенным методом модификации является окисление.

Окисление целлюлозы и ее производных почти всегда сопровождается химической деградацией. Снижение степени полимеризации при окислении может быть вызвано как самим окислением, так и деполимеризацией, вызванной изменением pH раствора. Реакции окисления протекают с низкой селективностью. В результате окисления гидроксильные группы при 2, 3 и 6 углеродных атомах превращаются в альдегидные. Одним из методов повышения селективности реакции окисления является использование в качестве окислителя периодатной кислоты или ее солей, например, периодата натрия или калия. Повышение избирательности окисления обусловлено механизмом реакции. Согласно многочисленным исследованиям в результате периодатного окисления происходит внутримолекулярное окислительно-восстановительное превращение циклического диэфира периодата с вицинальными гидроксильными группами. Далее этот циклический комплекс разрушается за счет разрыва соседних углерод-углеродных связей.

Известно, что карбоксиметилцеллюлоза является фракционно неоднородным полимером и содержит наряду с незамещенными звеньями карбоксиметилированные звенья по положениям 2, 3 и 6. Количество незамещенных и замещенных звеньев колеблется в зависимости от конкретного производителя. Из этого следует, что не все звенья в КМЦ будут способны окисляться периодатом. Таким образом, для карбоксиметилцеллюлозы реакция периодатного окисления критически зависит от реакции карбоксиметилирования исходной целлюлозы при получении КМЦ.

В настоящей работе по реакции периодатного окисления была синтезирована диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза. В качестве окислителя в работе использовали периодат натрия. Значение динамической вязкости в процессе окисления фиксировали с помощью верхнеприводной мешалки. Окисление проводили при разных значениях pH среды, чтобы изучить влияние среды на структуру окисленных продуктов. В работе было изучено влияние окислителя на скорость окисления и молекулярную массу окисленных продуктов. Методом ИК-, <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии и MALDI ToF масс-спектрометрии изучено химическое строение продуктов периодатного окисления карбоксиметилцеллюлозы. Элементный состав диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы установлен с помощью элементного анализа.

УДК 678.5.046

**СВОЙСТВА ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО  
Костромин Н.В., Малаховский С.С., Тарасов И.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.**

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

*E-mail: kostromina.n.v@muctr.ru*

**Ключевые слова:** эпокси фосфазеновый олигомер, модификатор, эпоксидное связующее, антипирены, самозатухание, ударная вязкость.

Как альтернативные антипирены, не содержащие в своем составе атомов галогенов, выступают фосфорсодержащие соединения. В качестве функциональных групп содержатся аминные, эпоксидные, фенольные группы, то есть те, которые способны реагировать с эпоксидными олигомерами. Большинство фосфатных соединений действуют таким образом: при высоких температурах они образуют кокс на поверхности полимера. Твердый слой кокса образуется благодаря формированию полифосфорной кислоты и реакции карбонизации с выделением воды, способствующей предотвращению горения. Наиболее безопасно и эффективно представляется использование фосфорсодержащих эпоксидных соединений, к которым относятся и эпокси фосфазены. Фосфазенсодержащие соединения могут быть получены при помощи нуклеофильной реакции замещения в одну или несколько стадий. В исследовании применяли смесь эпокси дианового олигомера и эпокси фосфазена, полученную одностадийным синтезом фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. Реакцию осуществляли одновременной конденсацией гексахлорциклотрифосфазена, дифенилолпропана и эпихлоргидрина в присутствии твердого гидроксида калия в среде эпихлоргидрина, который одновременно выполнял функции и реагента, и растворителя.

Для создания эпоксидных связующих были использованы эпокси содержащие матрицы на основе эпоксидной диановой смолы, эпокси фосфазенового олигомера и системы на основе модифицированной эпоксидной матрицы. В качестве модификатора использовали эпокси фосфазеновую смолу, которая представляла собой равновесовую смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпокси фосфазенового дианового эпоксидного олигомера. Такой тип модификатора относится к структурным – не выделяясь в отдельную фазу, совместимый олигомер встраивается в структуру образующейся сетки химических связей. В работе использовали отвердитель горячего отверждения – 4,4'-диаминодифенилметан. В отличие от 4,4'-диаминодифенилсульфона, 4,4'-диаминодифенилметан способен растворяться в связующем при более низких температурах. Модификатор растворяли в связующем при температуре 70 °С при постоянном перемешивании. Отвердитель предварительно измельчали, вводили в систему постепенно при температуре до 70-75 °С. Образцы получали заливкой во фторопластовую форму, которую предварительно нагревали до 70°С в термощкафу. Режим отверждения – ступенчатый, с конечной температурой отверждения 180 °С.

Эпокси фосфазеновое связующее обладает преимуществом органофосфорных соединений: снижает эффективность образующихся при горении радикалов и способствует образованию на поверхности полимерного материала изолирующего барьера – коксового остатка. Большое содержание атомов азота при этом способствует высвобождению значительного количества нейтральных газов при горении, из-за чего происходят разбавление легковоспламеняющейся газовой смеси и снижение концентрации кислорода в воздухе в приграничном к пламени слое. Синергетический эффект атомов фосфора и азота заключается во вспенивании образующегося барьерного приграничного слоя (кокса) выделяющимся нейтральным газом N<sub>2</sub>. Такой вспененный барьер эффективно изолирует материал от поступающего тепла пламени. Способность отвержденных смол к воспламенению и самозатуханию исследовали по международному стандарту UL 94. Образцы в виде прямоугольных пластинок толщиной до 3 мм, длиной 125 мм и шириной 10 мм закрепляли над источником огня. Высота пламени составляла 20 мм. Спустя 10 с после начала эксперимента источник огня убирали и определяли длину фронта горения за 30 с. Установлено, что состав на основе эпокси фосфазеновой смолы соответствует классификации V<sub>0</sub> – самозатухание в течение менее 10 с после удаления пламени; при этом не образуются горящие капли.

Установлено, что значения ударной вязкости немодифицированных связующих на основе эпокси диановой смолы и эпокси фосфазена имеют близкие значения, введение эпокси фосфазена в эпоксидную матрицу в оптимальном количестве приводит к повышению ударной вязкости более, чем на 60 %. Такое поведение модифицированных систем связано с тем, что введение эпокси фосфазенов в эпоксидную матрицу влечет формирование одновременно как более, так и менее жестких фрагментов трехмерной сетчатой структуры, областей с более «рыхлой» упаковкой структурных элементов в узлах сетки, образованных молекулами фосфазенового компонента в сравнении с немодифицированной системой. Именно эти менее плотно упакованные области являются диссипаторами энергии ударного воздействия.

Таким образом, эпокси фосфазеновая смола, синтезированная в РХТУ им. Д.И. Менделеева, имеет значительный потенциал для применения в качестве реакционноспособного антипирена.



УДК 541(64+515):547:39

## РЕТ-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Краснова В.В., Власова А.О.<sup>1</sup>, Чичаров А.А., Зайцев С.Д.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*E-mail: krasnoovavera.q@mail.ru*

**Ключевые слова:** ПЕТ-RAFT полимеризация, контролируемая полимеризация, метилметакрилат, диоксид титана, ультрафиолетовое излучение.

В последнее десятилетие фотохимия является одной из наиболее развивающихся областей органической и полимерной химии. Использование света для инициирования полимеризации имеет ряд преимуществ, связанных с возможностью осуществления пространственного, временного контроля и регулирования процесса по интенсивности излучения и длине волны. Одним из наиболее интересных методов фотохимической полимеризации является фотоиндуцированная полимеризация с переносом электрона/энергии с обратимой передачей цепи, протекающей по механизму присоединения-фрагментации (PET-RAFT). В отличие от классического варианта проведения RAFT-полимеризации (добавление в систему инициатора, образующего радикалы при внешнем воздействии), ОПЦ-агент в PET-RAFT полимеризации действует не только как агент обратимой передачи цепи, но и как инициатор, вступая во взаимодействие с фотокатализатором. Наиболее доступным фотокатализатором для проведения PET-RAFT полимеризации является полупроводниковый диоксид титана в полиморфной модификации анатаза. Основным недостатком  $\text{TiO}_2$  является большая ширина запрещенной зоны (3,2 эВ), что приводит к тому, что данный фотокатализатор активируется только при воздействии ультрафиолетового (УФ) света. Для улучшения поглощения диоксида титана в видимой области спектра электромагнитного излучения создаются гибридные органо-неорганические материалы, в которых фотоактивный компонент сформирован непосредственно в полимерной матрице и химически связан с ней.

Целью данной работы является исследование PET-RAFT полимеризации метилметакрилата в присутствии диоксида титана и полимерных композиционных материалов на его основе. Полимеризацию ММА проводили в присутствии источника УФ-излучения в кварцевых ампулах в растворе ДМФА. В качестве фотокатализатора использовался как диоксид титана, так и композиционные материалы различного состава, содержащие наноразмерные частицы диоксида титана, легированные диоксидом циркония, в полимерной матрице, сформированной гидроксиэтилметакрилатом (МЭГ) и гидроксипропилметакрилатом (МПП). В качестве RAFT-агента использовалась 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота (ЦДТПА). Показано, что полимеризация в присутствии органо-неорганических сополимеров протекает с большей скоростью. Зависимость конверсии в полулогарифмических координатах от времени имеет линейный характер, что свидетельствует о первом порядке реакции полимеризации, однако вид зависимости практически не отличается для композитов различного состава (рисунок 1).

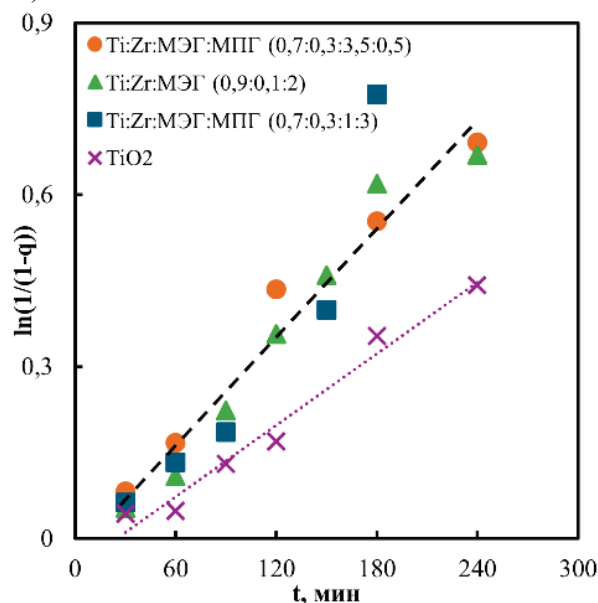


Рисунок 1. Кинетические зависимости в полулогарифмических координатах.

УДК 541.64

## СИНТЕЗ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРОВ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

**Криуличев И.П., Павловская М.В., Замышляева О.Г., Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.**

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского*

*E-mail: ivann19.11.1998@gmail.com*

**Ключевые слова:** контролируемая радикальная полимеризация, присадки, дизельное топливо, стеарилметакрилат, депрессорные свойства

Принципы контролируемой радикальной полимеризации позволяют получать полимеры с заданным молекулярно-массовыми характеристиками и строением, что, в свою очередь, обуславливает возможность их широкого и целенаправленного применения в различных областях химической промышленности и современного материаловедения. В частности, гомо- и сополимеры (мет)акрилового ряда находят применение в качестве присадок к дизельному топливу, которые способны улучшать его низкотемпературные свойства, а также ряд других характеристик [1, 2].

В указанной работе приведены результаты проведенных нами исследований в области синтеза полистеарилметакрилата (ПСМА) и сополимеров стеарилметакрилата (СМА) с глицидилметакрилатом (ГМА), а также изучено их влияние на низкотемпературные свойства дизельного топлива. Синтез полимеров проводился методом радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization) с использованием каталитической системы на основе бромиды меди (I) и азотсодержащих лигандов (трис[2-(диметиламино)этил]амин и трис[(2-пиридил)метил]амин), а также органических инициаторов различной функциональности, содержащих лабильную связь углерод-бром. В качестве активирующей добавки был использован изопропиламин. Синтез гомо- и сополимеров был проведен в широком диапазоне состава мономерных смесей с целью направленного получения полимерных образцов с расчетной молекулярной массой (ММ) 25kDa.

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров исследованы методом гель-проникающей хроматографии. При этом установлено хорошая корреляция теоретически рассчитанных и экспериментально определенных ММ. Методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии изучен состав полученных образцов. Для определения отличий в архитектуре полимеров, синтезированных в присутствии инициаторов различной функциональности, были исследованы изотермы поверхностного давления на весах Вильгельми. При этом наблюдалась пропорциональная зависимость между функциональностью используемого инициатора и площадью под изотермой соответствующих образцов, что позволяет говорить о прохождении реакции полимеризации по всем реакционным центрам инициатора.

При исследовании низкотемпературных свойств дизельного топлива в присутствии синтезированных добавок было установлено, что их влияние на температуру застывания и предельную температуру фильтруемости растет с увеличением разветвленности полимеров заданной молекулярной массы при их введении в топливо в равных концентрациях. Данная закономерность наблюдается как в случае гомополимера СМА, так и в случае его сополимеров. Следует отметить, что сравнение влияния добавок ПСМА и сополимеров СМА - ГМА, полученных при использовании одной каталитической системы, на низкотемпературные свойства топлива свидетельствует о том, что введение звеньев ГМА оказывает положительное влияние на эффективность действия полимерной добавки. Данный факт связан с наличием в молекуле сополимера глицидильного фрагмента, который являясь по своей сути гидрофильной частью полимерной цепи, позволяет гидрофобной части стеарилметакрилатного фрагмента сорбироваться на парафины топлива и тем самым улучшать низкотемпературные характеристики ДТ. Разница между показателем температуры застывания в присутствии сополимера СМА-ГМА массой ~25kDa, полученного на моно- и трифункциональном инициаторе отличается на 10°C при введении присадки в концентрации 800 ppm (0.08 масс.%).

### Благодарность

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку проводимых исследований (проект № 23-23-00087).

УДК 54.03, 620.173.22, 004.942

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ К ЗАДАЧЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Никуленкова О.В.<sup>1</sup>, Крупнин А.Е.<sup>1</sup>, Загоскин Ю.Д.<sup>1</sup>, Малахов С.Н.<sup>1</sup>, Дмитриков П.В.<sup>1</sup>,  
Кузнецов Н.М.<sup>1</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт»

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: artkrupnin@gmail.com

**Ключевые слова:** диацетат целлюлозы, хитозан, контактная задача, метод конечных элементов, оптимизация, гиперупругие материалы, упруго-пластическое деформирование

Полимерные материалы занимают доминирующее положение в экономике и широко используются в различных областях, охватывая многие отрасли производства, науки и повседневной жизни – от упаковки, текстиля, конструкционных, армирующих материалов, фильтров и мембран до тканеинженерных конструкций, средств доставки лекарственных препаратов, стимул-чувствительных материалов, защитных покрытий, сенсоров и датчиков. Пористые полимерные частицы являются универсальным наполнителем для различных систем – от изделий биомедицинского назначения до стимул-чувствительных материалов. Высокопористые микрочастицы также показали свою эффективность при создании электрореологических жидкостей – нового класса «умных» материалов, обратимо изменяющих свое поведение под действием электрического поля. Вклад наполнителя в свойства композиционного материала может иметь решающее значение, в связи с чем задача определения механических характеристик индивидуальных частиц является актуальной, но, в то же время, недостаточно разработанной.

В настоящей работе предложена методика определения механических характеристик индивидуальных пористых частиц различной природы (диацетат целлюлозы, хитозан). По результатам механических испытаний индивидуальных частиц на сжатие между параллельными пластинами и численного решения задачи обратного проектирования на основе метода конечных элементов в программном комплексе ANSYS Workbench определены механические характеристики материала частиц диацетата целлюлозы и хитозана. В зависимости от характера деформирования частиц и данных растровой электронной микроскопии использованы упруго-пластические и гиперупругие модели поведения материала. Так, для материала частиц диацетата целлюлозы хорошее соответствие между результатами натурального и численного экспериментов продемонстрировала билинейная модель деформирования, для материала частиц хитозана – модели неогук, Йо 2-го порядка, Блатца–Ко и пены Огдена 3-го порядка. Для предложенных моделей построены диаграммы деформирования материала, определены механические характеристики. Полученные модели верифицированы в аналогичном эксперименте на сжатие между параллельными пластинами частиц другого диаметра, что подтверждает адекватность предложенных подходов. Отдельно в работе обсуждаются пределы применимости предложенных моделей.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10081). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Оптика» и «Полимер» НИЦ «Курчатовский институт» за возможность проведения исследований. Авторы признательны С.В. Крашенинникову (НИЦ «Курчатовский институт») за проведение механических испытаний.

УДК 66.095.26-922

## КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ – ПЕРСПЕКТИВЫ И ВЫЗОВЫ

**Крыгина Д.М.<sup>1</sup>, Сивцов Е.В.<sup>1,2</sup>, Гостев А.И.<sup>2</sup>, Байгильдин В.А.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: krygina.dm@gmail.com

**Ключевые слова:** RAFT полимеризация, 5-винил-1*H*-тетразол, 2-метил-5-винилтетразол, N-винилпирролидон, тритиокарбонаты, константы сополимеризации.

Полимеры на основе С-замещенных 5-винилтетразолов интересны с точки зрения медико-биологического применения: имеются литературные данные о собственной противоопухолевой, антибактериальной, противовирусной, радиопротекторной активности поли-5-винил-1*H*-тетразола и поли-2-метил-5-винилтетразола. Добавление в цепи поли-5-винилтетразолов звеньев N-винилпирролидона придает полимеру водорастворимость. Полимерные формы лекарственных средств имеют ряд преимуществ перед низкомолекулярными: пролонгирование времени действия, снижение риска передозировок и частоты приема препарата. Нередко к небiodeградируемым полимерам медицинского назначения предъявляются требования к молекулярным массам и полидисперсности. Поэтому, в качестве методики синтеза была выбрана контролируемая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT), которая позволяет синтезировать композиционно однородные и узкодисперсные сополимеры из мономеров сильно различающихся по активности.

В работе были синтезированы сополимеры 5-винил-1*H*-тетразола (ВТ) с N-винилпирролидоном (ВП) и 2-метил-5-винилтетразола (МВТ) с N-винилпирролидоном в присутствии агента обратимой передачи цепи 4-циано-4-(((додецилтио)карбонотиоил)тио)пентановой кислоты (ЦДК) при содержании ВП в исходной смеси 25, 50, 75 мол.%. Винилтетразолы проявляют большую активность, чем ВП: цепи полимера всегда обогащены звеньями винилтетразола, за исключением сополимеризации ВТ с ВП на ранних конверсиях (до 5%). Обнаружена интересная особенность в сополимеризации МВТ с ВП: конверсия ВП растет непрерывно все 15 часов проведения реакции, тогда как предельная конверсия МВТ достигается за 3–4 часа. Молекулярная масса сополимеров, синтезированных из смеси, содержащей 25 и 50 мол.% ВП не превышает 30000 с коэффициентами полидисперсности 1.1-1.5. С увеличением доли ВП в исходной смеси до 75 мол.% контроль над молекулярными массами утрачивается. Это закономерно, учитывая низкую активность ВП при полимеризации в присутствии тритиокарбонатов.

В работе были оценены значения констант сополимеризации по методу Езриелева-Брохиной-Роскина (ЕБР) и Келена-Тьюдоша (КТ). Значение констант сополимеризации для пары МВТ-ВП составили 0.92 и 0.29 по методу ЕБР, 0.86 и 0.28 по методу КТ соответственно. Для пары ВТ-ВП значения констант составили 0.01 и 0.25 по методу ЕБР, 0.01 и 0.24 по методу КТ соответственно. Исходя из данных об относительной активности мономеров, была рассчитана вероятная микроструктура сополимеров. Расчет показал, что сополимер МВТ-ВП с большой вероятностью будет иметь градиентную микроструктуру цепи, которая зависит от состава исходной мономерной смеси. Для сополимера ВТ-ВП при избытке ВТ в исходной мономерной смеси характерно статистическое распределение звеньев в цепи, а при недостатке – градиентная микроструктура. Стоит отметить, что поскольку полимеризация протекает в «псевдоживом» режиме, изменения микроструктуры проявляются от одного конца макромолекул к другому, а не от фракции к фракции, как в случае классической радикальной сополимеризации.

Таким образом, впервые в условиях RAFT полимеризации в присутствии тритиокарбоната ЦДК были получены узкодисперсные, композиционно однородные сополимеры 5-винилтетразолов и N-винилпирролидона. Высокая скорость полимеризации малоактивного ВП на начальных конверсиях, по сравнению с активным ВТ, достоверно зафиксированная мониторингом текущих концентраций мономеров, нетривиальна и вновь поднимает вопрос о возможной селекции макрорадикалов по типу конечного звена в равновесии присоединение-фрагментация. Для установления причины данного явления будет продолжено доскональное изучение кинетики контролируемой сополимеризации ВТ и ВП. Кроме того, очередной задачей является синтез блок сополимеров винилтетразолов с ВП и изучение их поведения в водных растворах, рН чувствительности, склонности к образованию частиц.

### Благодарность

Работа авторов из ИВС РАН выполнена в рамках государственного задания (124013000730-3).

УДК 51-73

## ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ЦИФРОВАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С АНИЗОТРОПНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

**Крылов А.В., Цобкалло Е.С., Мещерякова Г.П.**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*E-mail: Antkrylov@gmail.com.*

**Ключевые слова :** композитные материалы, углеродные наполнители, теплопроводность, цифровое моделирование.

Актуальной задачей современного материаловедения является создание композиционных материалов с наперед заданными тепловыми и/или электрическими свойствами. Одним из наиболее перспективных направлений в этом плане выглядит изучение полимерных материалов с углеродными наполнителями, такими как технический углерод, графен, углеродные нановолокна и нанотрубки. Для решения данной задачи продуктивным выглядит использование наравне с экспериментами и теоретическими исследованиями цифрового моделирования, поскольку эксперименты по изучению свойств полимерных композиционных материалов весьма трудоемки и требуют дорогостоящего оборудования. Построение же адекватной теоретической модели, которая верно описывала бы как зависимость тепло- и электропроводности материала от концентрации и свойств наполнителя, так и их динамику при изменении температуры, представляется весьма сложной задачей статистической физики.

Для исследования теплофизических свойств в среде COMSOL Multiphysics была создана геометрическая цифровая модель полимерного композита, наполненного углеродными нановолокнами. Сама схема построения данной модели, по всей вероятности, может применяться для исследования композитов с любым анизотропным наполнителем, не обязательно углеродным, и любой полтмерной матрицей.

В модели для описания ориентации нановолокон относительно направления экструзии была использована сферическая система координат, в которой направление оси волокна определяется двумя углами  $\theta$  и  $\varphi$ , а ось z совпадает с технологическим направлением выработки. С учетом имеющихся экспериментальных данных распределение волокон по вертикальному углу  $\theta$  может рассматриваться как нормальное с математическим ожиданием  $\theta_0 = 60^\circ$  и средним квадратичным отклонением  $\sigma \sim 10^\circ$ . Распределение по азимутальному углу  $\varphi$  можно считать равномерным.

Геометрия рассматриваемой нами модели представляет собой куб (фрагмент полимерной матрицы), внутри которого находятся хаотично ориентированные цилиндры (углеродные нановолокна). При расчете количества частиц наполнителя в заданном объеме считалось, что материалом матрицы является полипропилен с плотностью  $\rho_1 = 910 \text{ кг/м}^3$ , а наполнителем – углеродные нановолокна VGSF-H с плотностью  $\rho_2 = 2000 \text{ кг/м}^3$ . Массовая концентрация наполнителя 5%.

Распределение цилиндров в достаточной мере случайно и близко к таковому в реальном композите. В модели можно наблюдать сложные разветвленные структуры, характерные для реальных композиционных полимерных материалов с анизотропными наполнителями.

На основании модели в настоящее время производятся расчеты коэффициента теплопроводности, согласующиеся с опытными данными.



УДК 691.175.2

**КОМПОЗИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С НИЗКИМ ЗНАЧЕНИЕМ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ (МЕНЕЕ 2) ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ СВЧ ЭЛЕКТРОНИКИ**

**Кудрявцева Д.А., Цымбалюк А.А., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А.**

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова  
(Ленина)*

*E-mail: dakudriavtseva@etu.ru*

**Ключевые слова:** композитный материал, диэлектрик, СВЧ электроника, 3D печать, диэлектрическая проницаемость, перфорация.

В настоящее время в различных устройствах и элементах СВЧ электроники широко используются высокодобротные композитные диэлектрические материалы совместимые с технологией печатных плат. Выбор в пользу композитных материалов обусловлен необходимостью изменения значений относительной диэлектрической постоянной материала для достижения заданных габаритных и электрофизических параметров изготавливаемых СВЧ элементов. Классическими примерами таких материалов являются фольгированные ламинаты, выпускаемые корпорациями Rogers и Taconic. Минимальное значение диэлектрической постоянной для них составляет 2.2. Изменение ее величины в сторону увеличения достигается добавлением различных наполнителей (керамических порошков, тканых и нетканых материалов и др.).

Активное развитие систем миллиметрового диапазона длин волн приводит к необходимости разработки диэлектрического материала с постоянной меньше 2 (близкой к 1). Это позволяет увеличить эффективность излучения планарных антенн, выполненных на подложках из данного материала, что приводит к повышению качества работы систем связи миллиметрового диапазона. Одним из способов снижения значения диэлектрической проницаемости материала является формирование в его объеме искусственных полостей, заполненных воздухом. Данный способ нашел достаточно широкое применение в СВЧ технике при создании линзовых антенных устройств, однако, для антенн планарного типа, создание которых требует металлизации поверхности диэлектрика и формирования на ней заданной топологии, данный способ требует существенной доработки.

Авторами рассматривается возможность создания диэлектрических материалов, со значением диэлектрической постоянной менее 2 для использования в технологии печатных плат, а также изготовления СВЧ элементов на их основе. Воздушное заполнение объема достигается путем создания периодической структуры, состоящей из полых цилиндров в материале основы. В качестве технологических подходов к изготовлению таких композитных материалов предложены механическая перфорация диэлектрических листов и фотополимерная 3D-печать. Использование таких материалов в качестве подложки для планарных СВЧ элементов и устройств на их основе исключает сквозную перфорацию, поэтому композитный материал должен быть герметизирован сверху и снизу сплошными полимерными листами.

Предварительная оценка эффективной диэлектрической проницаемости рассматриваемого материала проведена с помощью математической модели, а также численного расчета методом конечных элементов в специальном программном пакете. Для сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными были изготовлены 2 серии образцов – методами механической перфорации и 3D печати с последующим формированием сплошных однородных слоев на их поверхностях. Степень воздушного заполнения изменялась путем варьирования диаметра воздушных цилиндров при постоянном периоде перфорации. Наличие сплошных герметичных слоев на поверхностях диэлектрических подложек делает их пригодными для использования в устройствах СВЧ техники для изготовления планарных элементов и устройств. Диэлектрическая постоянная образцов композитных материалов определялась с помощью разъемного цилиндрического резонатора на частоте ~10 ГГц. Анализ результатов показал, что метод механической перфорации, в отличие от технологии 3D-печати позволяет эффективно снижать диэлектрическую проницаемость материала. Причем для данного технологического подхода сходимость экспериментальных данных и результатов моделирования достигается во всем рассматриваемом диапазоне степени воздушного заполнения матрицы. Процессу 3-D печати свойственен эффект «паразитной засветки», и существенное изменение геометрии заданной структуры, что негативно сказывается на электрофизических свойствах образцов и требует доработки технологии изготовления образцов и корректировки параметров печати.

### **Благодарность**

Исследование проводилось в рамках выполнения работ по соглашению о предоставлении гранта Фондом содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере № 11ГУПКЭС18/91727 от 27 декабря 2023 г. («Разработка нового класса отечественных СВЧ-материалов на основе политетрафто-ретилен с воздушным заполнением, совместимых с технологией печатных плат.»).

УДК 691.175

## МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА (ПТФЭ)

**Кудрявцева Д.А., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А.**

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова  
(Ленина)

E-mail: [dakudriavtseva@etu.ru](mailto:dakudriavtseva@etu.ru)

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен, ПТФЭ, плазма, полимер, активация поверхности, гидрофильность, контактный угол.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4, ПТФЭ, тефлон) – наиболее стойкий к внешним воздействиям материал из семейства фторолефинов. Изделия из фторопласта могут длительно использоваться при высоких температурах (до 260 °С), а также в условиях агрессивных сред. Как и у других полимерных материалов, совокупность физико-химических свойств ПТФЭ, определяющих спектр применения, обусловлена особенностями его молекулярной структуры. Большое содержание фтора в структуре обеспечивает высокую химическую и биологическую инертность ПТФЭ и композитных материалов на его основе. Известно, что фторопласты обладают низкой адгезионной способностью к любым материалам. Однако для решения ряда технологических задач, например изготовления фольгированных композитных ПТФЭ-материалов, традиционно применяемых в производстве различных устройств СВЧ-электроники встает задача повышения адгезионных и гидрофильных свойств поверхности.

Авторами рассматриваются два основных метода обработки поверхности образцов ленты политетрафторэтилена – активация методом погружения в раствор Na-нафталинового комплекса и обработка в низкотемпературной плазме тлеющего разряда. В основе этих методов лежит изменение морфологии и химического состава поверхностного слоя полимера, характеризующееся изменением поверхностного натяжения и повышением адгезии.

После обработки проводились измерения угла смачивания ( $\theta$ ), образующегося на границе раздела дистиллированная вода/поверхность полимера через различные временные промежутки (0 минут – 24 часа).

Авторами была исследована зависимость угла смачивания от давления и времени обработки поверхности. Установлено, что оптимальной является плазменная обработка щелевым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов, проводимая в среде аргона при давлении 12 мторр в течение 10 минут при мощности разряда 100 Вт. Радиационное разрушение поверхностного слоя под воздействием плазмы газового разряда приводит к окислению этого слоя и появлению кислородосодержащих функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных и др.). Увеличение концентрации полярных групп приводит к увеличению поверхностной энергии (полярной компоненты), а также гидрофильности поверхности, что характеризуется крайне низкими значениями контактного угла (в диапазоне 6–19°). При этом для необработанного ПТФЭ это значение находится в диапазоне 110–130°. Установлено, что процесс старения поверхности ПТФЭ сопровождается значительным увеличением этого значения (с 6° до 70–94°), что говорит об изменении состава поверхности и восстановлении морфологии. Данный эффект не наблюдается у образцов, обработанных химическим методом – контактный угол сохраняется на уровне 50° в течение длительного времени. Это объясняется тем, что растворы и расплавы щелочных металлов способны необратимо разорвать структуру фторированных полимеров, однако при этом химические соединения могут образовывать собственные связи на поверхности и негативно влиять на электрофизические параметры материала, в том числе на величину диэлектрической проницаемости, что недопустимо для СВЧ-электроники.

### Благодарность

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075–01438-22-07 от 28 октября 2022 года (FSEE-2022-0019).

544.77.022.822

**ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА  
ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И ИХ КОМПОЗИЦИЙ С  
КОЛЛАГЕНОМ ДЛЯ БИОИНЖЕНЕРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ**

**Куканова В.С.<sup>1</sup>, Фролова А.А.<sup>1</sup>, Котова С.Л.<sup>1</sup>, Ефремов Ю.М.<sup>1</sup>, Костюк С.В.<sup>1,2</sup>, Тимашев П.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Республика Беларусь

E-mail: kukanova\_v\_s@staff.sechenov.ru

**Ключевые слова:** термочувствительный полимер, реология, коллаген, ПНИПАМ, биоинженерные приложения.

Термочувствительный полимер N-изопропилакриламид (ПНИПАМ) и его сополимеры являются перспективными материалами для локальной доставки лекарственных препаратов. ПНИПАМ и его производные применяются наиболее часто из-за их физиологически релевантной нижней критической температуры растворения (НКТР) около 32°C. Гидрогели на основе ПНИПАМ обладают такими свойствами, как высокая абсорбционная способность, регулируемая гидрофильность/гидрофобность и возможность биodeградации. Отличительным свойством полимерного гидрогеля на основе сополимеров ПНИПАМ является возможность контроля его термочувствительных свойств и биоразлагаемости. Одним из способов улучшения биосовместимости гидрогеля с тканями организма является физическое смешивание раствора сополимера и раствора коллагена.

В данном исследовании были изучены фазовый переход и реологические свойства гидрогелей на основе графт-сополимера ПНИПАМ с полилактидом (ПНИПАМ-ПЛА). Присутствие более гидрофобного ПЛА позволяет улучшить биосовместимость и биоразлагаемость ПНИПАМ. Сополимер с узким ММР был синтезирован путем RAFT полимеризации, и исследовано гелеобразование в его водных растворах. Для подбора оптимальных параметров гидрогеля и для последующего его инъекционного введения, были исследованы концентрационные зависимости гелеобразования раствора полимера в воде и в фосфатном буфере при повышении температуры. В процессе оценки реологических свойств было показано, что растворы ПНИПАМ-ПЛА характеризуются двумя обратимыми фазовыми переходами: первый переход относится к гелеобразованию ниже НКТР, второй переход происходит в геле при НКТР.

Следующим этапом в исследовании является физическое смешивание раствора коллагена и раствора сополимера ПНИПАМ-ПЛА и оценка реологических свойств данной смеси. По данным, полученным в ходе оценки реологических свойств гидрогеля на основе сополимера ПНИПАМ-ПЛА были выбраны оптимальные концентрации для дальнейшего смешивания с коллагеном. Так же были изучены реологические свойства гидрогеля из коллагена с несколькими концентрациями и подобраны оптимальные концентрации. Физическое смешивание растворов производилось при температуре 4С и различных соотношениях сополимера и коллагена.

Полученные данные о температурных переходах ПНИПАМ-ПЛА являются важными для разработки термочувствительных носителей для лекарственных препаратов на их основе.

**Благодарность**

Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», реализуемой на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова» Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский Университет).

УДК 54

## ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНАЯ МАССА КАК ПРИРОДНЫЙ КОМПОЗИТ И ИСТОЧНИК ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

**Куличихин В.Г., Зуев К.В., Михайлов П.А., Шабеко А.А.**  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
E-mail: klch@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, природный композит, ванилиновая кислота, ароматические полиэферы, волокна Лиоцелл.

Фактически, лигноцеллюлозное сырье состоит из трех важнейших компонентов: собственно, целлюлозы, играющей роль армирующей фазы, лигнина, являющегося аналогом связующего, и низкомолекулярной гемицеллюлозы, выполняющей функции адгезива для укрепления клеточной структуры. Другими словами, лигноцеллюлозная масса – это пример композиционного материала.

В данном сообщении будут рассмотрены две составляющие этого композита: лигнин и целлюлоза, которые являются источником ряда полезных продуктов для последующей химической переработки. Прежде всего, поговорим о гидроксикислотах, которые можно получить окислением лигнина, в частности, о ванилиновой (4-гидрокси-3-метоксибензойная) и сиреневой (4-гидрокси-3,5-диметоксибензойная) кислотах. А эти кислоты можно использовать для синтеза ароматических сополиэфиров, наряду с синтетическими: 4,4'-гидроксибензойной (пара-ГБК), 4,4'-гидроксибифенилкарбоновой (пара-ГДКК) и/или соответствующими ароматическими диолами или дикислотами. О таких полимерах пойдет речь в первой части сообщения как в плане их синтеза, так и исследования термических, оптических и механических свойств. При использовании сомономеров пара-структуры полученные полиэферы имеют чрезвычайно высокие точки плавления (размягчения), что затрудняет их переработку в волокна или объемные изделия. Для снижения температуры плавления используют сомомеры с изгибными звеньями, например, мета-ГБК или 4,3'-ГДКК или с объемными заместителями. Замена пара-ГБК на ванилиновую кислоту позволяет получить полиэферы, имеющих в расплавах жидкокристаллическую (ЖК) структуру, которая в условиях эксплуатации трансформируется в стеклообразную анизотропную текстуру.

Целлюлоза для химической переработки является более ценным компонентом лигноцеллюлозной массы, однако чтобы ее выделить, необходимо убрать и лигнин, и гемицеллюлозу. Именно из такой целлюлозы возможно формировать необходимые продукты, ценнейшими из которых считают искусственные волокна, необходимые как для текстильной промышленности, так и в качестве прекурсоров углеродных волокон. В качестве альтернативы наиболее отработанному, но экологически неприемлемому вязкому способу получения гидратцеллюлозных волокон, повсеместно используется т.н. ММО процесс, основанный на получении прядильных растворов в прямом растворителе – N-метилморфолин-N-оксиде (ММО). Нами разработана оригинальная схема растворения порошковой целлюлозы в ММО с введением стадии твердофазной активации порошков целлюлозы и ММО, позволяющая получать прядильные растворы с концентрацией целлюлозы до 20%. На этой основе была разработана конструкция и изготовлена линия формования производительностью до одной тонны волокна в год, описанная во второй части презентации. Этот же процесс позволяет получать композитные волокна целлюлозы с ПАН, мета-арамидами, алкилен-ароматическими полиэферами. Таким образом, компоненты композитной лигноцеллюлозной массы получили вторую жизнь для создания новых композиционных волокон. Проведена технико-экономическая оценка данного подхода, свидетельствующая о его перспективности.

УДК 621.3.049.77:541.64

## РАЗРАБОТКА АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ФОТОЛИТОГРАФИИ С РАБОЧЕЙ ДЛИНОЙ 248 НМ

Пугачёва Т.А.<sup>1</sup>, Курбатов В.Г.<sup>1,2</sup>, Малков Г.В.<sup>1</sup>, Орган В.М.<sup>1</sup>, Кузнецова Н.А.<sup>3</sup>, Бадамшина Э.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

<sup>2</sup>Ярославский государственный технический университет

<sup>3</sup>АО «НИОПИК»

E-mail: kurbatovvg@list.ru

**Ключевые слова:** сополимер, антиотражающее покрытие, K<sub>r</sub>F-фотолитография, хромофорный компонент, сшивающий агент.

Развитие микроэлектроники невозможно без постоянного совершенствования научного понимания свойств полупроводниковых материалов и приборов, а также технологических процессов, необходимых для изготовления современных изделий. Переход к новому уровню проектных норм требует освоения новых материалов и технологических процессов.

Производство интегральных схем (ИС) включает много десятков технологических операций. Одними из наиболее важных являются фотолитографический процесс формирования рельефных покрытий на функциональных поверхностях подложек для ИС. В случае экспонирования резиста монохроматическим излучением, когда топологическая норма приближается к длине волны, возникают негативные эффекты, вызванные стоячими волнами либо интерференцией в тонких плёнках, что вызывает дефекты получаемого изображения. Для их подавления используется антиотражающие покрытия, в частности, наносимые под плёнку фоторезиста.

К антиотражающим покрытиям предъявляются достаточно высокие требования. В частности, необходимо получать покрытия с небольшой толщиной ~100 нм и при этом отверждение их должно происходить в течение 90 секунд и до глубоких содержаний сетчатого полимера, так как данное покрытие не должно после отверждения набухать в компонентах фоторезиста.

Цель настоящей работы – разработка технология синтеза полимерной основы и состава композиции для антиотражающих покрытий, предназначенных для K<sub>r</sub>F фотолитографии.

Полимерная основа в проанализированных образцах композиций для K<sub>r</sub>F литографии представляет собой сополимер ММА с малеиновым ангидридом (МА), этерифицированным метиловым спиртом. В качестве хромофорного соединения в данной композиции используется соединение на основе 9-антраценметанола и тетраангидрида карбоновой кислоты ароматического ряда. В качестве растворителей для этой композиции используется смесь метоксипропанола и метоксипропилацетата в различных соотношениях. Сшивающий агент представляет собой аминокформальдегидный олигомер. В качестве катализатора отверждения применяю катализаторы кислотного характера.

Осуществлены синтезы полимерной основы для антиотражающего покрытия, предназначенного для K<sub>r</sub>F фотолитографии. Получен набор полимерных основ спектральными методами (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия), а также с помощью потенциометрического титрования. Причем для данных антиотражающих покрытий было рассмотрено для варианта сополимеров. Были получены сополимеры на основе ММА и МА, к которым дополнительно требовалось введение соединения, содержащего группы, обуславливающие поглощение покрытия на длине волны в 248 нм. Получены хромофорные соединения, обеспечивающие поглощение на длине волны в 248 нм, являющиеся продуктами конденсации 9-антраценметанола и ароматического ангидрида карбоновой кислоты. Второй вариант полимерной основы представлял собой (мет)акриловый сополимер, который содержал хромофорную групп в самом сополимере. Произведен синтез полимерной основы антиотражающего покрытия, содержащей хромофорный фрагмент в молекуле полимера.

### Благодарность

Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.



УДК 678.01:541.11

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА НА  
ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА**

**Курданова Ж.И.<sup>1</sup>, Шахмурзова К.Т.<sup>1</sup>, Байказиев А.Э.<sup>1</sup>, Жанситов А.А.<sup>1</sup>, Гедуев А.А.<sup>1</sup>,  
Мамхегов Р.М.<sup>1</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: kurdanova09@mail.ru

**Ключевые слова:** полифениленсульфон, мембраны, реакционный раствор.

В настоящее время полифениленсульфон (ПФСн) благодаря своей высокой термостойкости, термической стабильности, высокой механической прочности, повышенной устойчивости к гидролизу, устойчивости к многократной стерилизации активно применяется для изготовления ультрафильтрационных, нанофильтрационных и газоразделительных мембран. При этом, на свойства получаемых мембран оказывает существенное влияние молекулярно-массовое распределение (ММР) ПФСн. В свою очередь ММР полимеров зависит от ряда факторов, таких как скорость перемешивания, тип мешалки, концентрация реакционного раствора и пр.

В работе изучена зависимость полидисперсности ПФСн от концентрации реакционного раствора в диапазоне от 0,6 до 1 моль/л. Изучена кинетика поликонденсации ПФСн методом отбора проб. Определены основные свойства: термические, реологические и молекулярно-массовые. Установлено незначительное снижение скорости поликонденсации при разбавлении реакционной массы. Так выход на плато по показателям ММ, температуры стеклования, ПТР для образца ПФСн, синтезированного при концентрации реакционного раствора 1 моль/л наблюдается после 12 часов синтеза, в то время как для образца ПФСн, синтезированного при концентрации реакционного раствора 0,6 моль/л – после 13 часов. При этом, как и ожидалось снизилось и значение полидисперсности ПФСн с 2,08 до 1,67.

Таким образом можно сделать вывод о том, что разбавление реакционного раствора приводит к снижению значения полидисперсности ПФСн.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 22-19-00711.

УДК 615.281.9, 615.31

## ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ГНОЙНЫХ РАН

**Курьянова А.С.<sup>1</sup>, Кардунян В. В.<sup>1</sup>, Аксенова Н.А.<sup>1</sup>, Поздняков А. А.<sup>2</sup>, Соловьева А.Б.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

<sup>2</sup> *Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова*

*E-mail: kuryanovaanastasi@gmail.com*

**Ключевые слова:** фотодинамическая терапия, фотосенсибилизаторы, антраценовые красители, амфифильные полимеры.

Поиск эффективных фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ), которая в последнее время становится полноценной альтернативой антибиотикотерапии при лечении локальных инфекционных процессов мягких тканей, не теряет своей актуальности, поскольку необходимость использования новых подходов к лечению подобных инфекционных процессов – реальность уже сегодняшнего дня. В клинической практике при лечении ран, ожогов, трофических язв методом ФДТ в качестве светочувствительных препаратов, генерирующих при освещении активные формы кислорода, прежде всего синглетный  $^1\text{O}_2$  кислород, используют ФС порфириновой природы – димегин, фотодитазин, фталоцианины и их аналоги. Однако наряду с ними в последние годы исследуются более доступные бактерицидные антраценовые красители (АК) – бенгальский розовый (БР), метиленовый синий (МС), проявляющие фотосенсибилизирующую активность (относительно высокий квантовый выход ( $\Phi_{\Delta} \sim 0,7$ ) генерации  $^1\text{O}_2$ ). Недостатком антраценовых красителей, как и порфириновых ФС, является склонность к агрегации уже при низких концентрациях, что сказывается на эффективности фотосенсибилизатора в фотогенерации  $^1\text{O}_2$  основного активного агента в ФДТ. Ранее нами было показано, что амфифильные полимеры (АП) способны разагрегировать порфириновые ФС, в 10-30 раз повышая эффективность метода. Кроме того, *in vivo* эксперименты по лечению модельных ран у лабораторных животных методом ФДТ показали, что системы порфириновый ФС-АП ускоряют регенеративные процессы в ране.

В данной работе изучено влияние АП (плюроники F108, F127, поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль (ПЭГ)) на фотосенсибилизирующую активность антраценовых красителей – бенгальского розового и метиленового синего в модельных условиях (реакция фотоокисления триптофана) и проведены предварительные исследования эффективности разрабатываемых систем при лечении модельных ран у лабораторных животных методом ФДТ.

Показано, что в присутствии амфифильных полимеров фотокаталитическая активность БР и МС повышается, что отражается в росте величины эффективной константы скорости фотоокисления триптофана кэфф. Причем наибольшее влияние на фотосенсибилизирующую активность БР оказывают плюроники F108 и F127, а на активность МС – ПВП и ПЭГ. Данные результаты вероятнее всего связаны с различным характером связывания АК с макромолекулами полимера.

Амфифильные полимеры влияют также и на ЭСП, и на спектры флуоресценции АК. В частности, для систем БР-АП наблюдаются батохромный сдвиг на 5–15 нм обеих полос поглощения БР ( $\lambda = 550$  и 515 нм) и рост оптической плотности основной (относящейся к мономерным формам БР) полосы поглощения красителя при длине волны 550 нм. Кроме того, в присутствии АП наблюдается значительный (в 2-5 раз) рост интенсивности флуоресценции БР. Для систем МС-АП наблюдается небольшой рост оптической плотности обеих полос поглощения ( $\lambda = 665$  и 620 нм) в ЭСП красителя и рост интенсивности флуоресценции МС. Наблюдаемые изменения в ЭСП и спектрах флуоресценции АК в присутствии АП свидетельствуют о том, что АП взаимодействуют с красителями, что приводит к процессу разагрегации молекул БР и МС.

Показано, что ФДТ с использованием в качестве ФС систем БР-F108 и МС-ПВП уменьшает воспалительные и усиливает репаративные процессы в ране. В частности, при обработке раны системами БР-F108 и МС-ПВП с последующим облучением светом определенной длины волны (530 нм для БР и 660 нм для МС) наблюдается образование непрерывного слоя грануляционной ткани с созреванием фибробластов и новообразованных сосудов.

Таким образом, в работе впервые выявлены закономерности влияния амфифильных полимеров (ПВП, ПЭГ, плюроники) на фотосенсибилизирующую активность БР и МС в процессе фотогенерации синглетного кислорода (в реакции фотоокисления триптофана), и на эффективность ФДТ при воздействии на модельные раны у лабораторных животных. Тем самым показано, что системы АК-АП могут быть эффективными ФС препаратами, при использовании в лечении гнойных ран методом ФДТ.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-23-00409.

УДК 53.082.73

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ КЛЕЕВОЙ ПРОСЛОЙКИ И КОЛИЧЕСТВА MACRO FIBER COMPOSITE (MFC) АКТУАТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Писарев П.В., Баяндин С.Р., Кустов П.С.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: pavel232001@mail.ru

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, пьезоэлектрические интеллектуальные материалы, эффект адгезивного слоя, экспериментальные исследования.

В настоящее время применение SMART конструкций с управляемой геометрией является тенденцией в авиационной технике. Это позволяет существенно повысить эксплуатационные характеристики воздушных судов за счет снижения виброакустической нагруженности высоконагруженных элементов, таких как крыло самолета или вертолетные лопасти [1, 2]. Кроме того, разработка SMART конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ), оснащенных пьезоэлементами, позволят снизить вес конструкции [3]. Для успешного решения задач снижения вибрации в авиационной технике с применением SMART материалов, возникает необходимость в проведении комплексных, многопараметрических расчетно-экспериментальных исследований связанных электромагнитоупругих процессов в композиционных материалах с внедренными пьезоактуаторами.

В рамках вычислительных экспериментов исследуется механическое поведение модельных образцов при подаваемом на пьезоактуаторы напряжении. Для описания обратного пьезоэлектрического эффекта в рамках сформулированной математической модели использовалась термо-пьезоэлектрическая аналогия между пьезоэлектрическими и термоиндуцированными деформациями [3].

Представлены результаты численного моделирования влияния толщины клеевого слоя на изгибные деформации слоистых образцов. В качестве объектов исследования рассматривались восьмислойные образцы из углепластика с тремя вариантами схем армирования ( $[0^\circ/90^\circ]$ ;  $[45^\circ/-45^\circ]$ ;  $[0^\circ/90^\circ/45^\circ/-45^\circ]$ ) и с расположенными с одной стороны изгибными пьезоактуаторами MFC. Рассматривались расчетные случаи с различным количеством пьезоактуаторов на поверхности слоистой пластины. Для каждого расчетного случая варьировалась толщина клеевого слоя в пределах от 0,1 до 0,5 мм с шагом 0,1 мм и количества пьезоактуаторов до 9 шт. Максимальная толщина клеевой прослойки определена при помощи натурного образца, полученного в рамках контрольного изъятия MFC с поверхности образца из ПКМ. Характеристики актуатора были взяты с работы [4].

При проведении численных экспериментов по оценке влияния толщины клеевого слоя использовалась следующая расчетная схема: один торец образца жестко закреплялся, на пьезоактуаторы подавалось напряжение 1500В.

По результатам проведенных численных экспериментов по оценке влияния толщины клеевого слоя и количества актуаторов были получены поля перемещений. Получены графики зависимости максимальных перемещений точек образца от толщины клеевого слоя и количества актуаторов для различных схем армирования. Выявлено, что клеевая прослойка и количество актуаторов значительным образом влияет на изгибные деформации образца.

### Благодарность

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

УДК 616.31-085

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕГРАДАЦИИ ЖЕЛАТИН-ХИТОЗАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ СЛЮНЫ ЧЕЛОВЕКА

**Кучеряев К.А., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.**

Национальный университет науки и технологий МИСиС

E-mail: k\_kucheryaev@mail.ru

**Ключевые слова:** желатин, хитозан, стоматологические материалы, биополимеры, композиты.

Желатин и хитозан – природные полимеры, которые широко используются в стоматологии для лечения и профилактики заболеваний полости рта. Они обладают отличной биосовместимостью, что делает их безопасными для человека. Другое важное их свойство – биodeградация, она упрощает процесс заживления поврежденных тканей и реабилитации пациента. В настоящее время наблюдается развитие желатин-хитозановых (Gel/CS) композитов, которые демонстрируют новые интересные свойства для биомедицинских применений. В существующих по данной теме работах сообщается о том, что возможно получать Gel/CS композиты с добавками различных наночастиц, которые позволяют поддерживать высокую скорость высвобождения загруженных в такую матрицу лекарственных препаратов, причем время устойчивой доставки может варьироваться от 5 до 15 дней в зависимости от состава. Параллельно с этим развиваются неинвазивные методы лечения и профилактики заболеваний парадонта, для чего могут применяться биополимеры с высокой скоростью деградации. Для подбора оптимальной скорости деструкции необходимо регулировать состав, молекулярную массу и структуру биополимера. Поэтому целью настоящей работы является изучение кинетики деградации композитов Gel/CS в разных массовых соотношениях в модельном растворе слюны человека.

В качестве полимеров использовались желатин (Millipore, Sigma-Aldrich) с молекулярной массой ~ 260 кДа и водорастворимый хитозан (Биопрогресс) с молекулярной массой 50-80 кДа. Образцы в виде пластин получены путем приготовления 5 %-ого водного раствора полимера с последующей лиофильной сушкой. Подготовлены 5 составов с различным соотношением полимеров Gel/CS: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 и 0/100 соответственно. При подготовке модельного раствора слюны использовались значения диапазона концентраций основных неорганических компонентов и pH слюны здорового взрослого среднестатистического человека, взятые из литературных данных. В качестве исходных реагентов использовались водорастворимые соли марки ч.д.а. и х.ч. и дистиллированная вода. Значение pH корректировалось до физиологического значения ( $6.93-7.00 \pm 0.05$ ) путем добавления 20 %-ого раствора NaOH или HCl (конц.). Для изучения кинетики деградации рассчитывалась степень абсорбции ( $W_a$ , %) биоматериалов в зависимости от времени погружения в модельный раствор (рис. 1). Наиболее устойчивыми являются образцы Gel и Gel/CS (75/25), что объясняется более высокой молекулярной массой желатина. Полное растворение данных образцов происходит за ~ 2 часа. Полученные биокомпозиты способны демонстрировать более длительный терапевтический эффект по сравнению с существующими аналогами, вследствие чего являются перспективными для стоматологического применения.

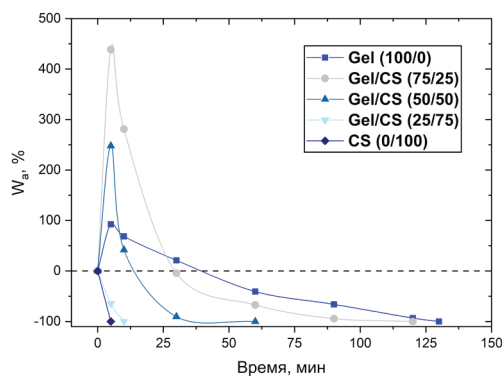


Рисунок 1 – Кинетика деградации полученных биокомпозитов в модельном растворе слюны человека

УДК 577.325:54.057

**КОМПЛЕКСЫ ЦИСТЕИНОВЫХ ПРОТЕАЗ И СУЛЬФАНИЛАМИДХИТОЗАНА  
В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ НОВЫХ СОСТАВОВ НАРУЖНЫХ  
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СРЕДСТВ**

**Лавлинская М.С.<sup>1</sup>, Сорокин А.В.<sup>1</sup>, Гончарова С.С.<sup>1</sup>, Кондратьев М.С.<sup>1,2</sup>, Файзуллин Д.А.<sup>3</sup>,  
Зуев Ю.Ф.<sup>3</sup>, Холявка М.Г.<sup>1,4</sup>, Артюхов В.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет

<sup>2</sup> Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ «Пушчинский научный центр  
биологических исследований РАН»

<sup>3</sup> Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН

<sup>4</sup> Севастопольский государственный университет

E-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

**Ключевые слова:** 2-(4-ацетиамидо-2-сульфаниламид)хитозан, бромелин, папаин, фицин, комплексобразование, антибактериальная активность.

Поиск новых антибактериальных соединений на основе компонентов природного происхождения – одно из самых динамично развивающихся направлений междисциплинарных исследований, включающих в себя решения ряда задач в областях химии, биологии, медицины и фармацевтики. Компоненты природного, преимущественно растительного происхождения, являются предпочтительными в виду их более низких иммуногенности и стоимости по сравнению с биологически активными веществами животного происхождения или выделенными из генетически модифицированных организмов. Перспективным классом соединений здесь представляются протеолитические ферменты растительного происхождения – цистеиновые протеазы бромелин (КФ 3.4.22.32), папаин (КФ 3.4.22.2) и фицин (КФ 3.4.22.3), обладающие широкой субстратной специфичностью и высокими протеазной и эстеразной видами активностями, обеспечивающими их антибактериальный и антибиопленочный эффекты. Однако наличие в активном центре представленных ферментов легкоокисляющейся тиольной группы затрудняет их использование после выделения из нативной среды функционирования. В связи с этим представляется целесообразным стабилизировать активность цистеиновых протеиназ путем их нековалентного связывания с матрицами на основе хитозана – полисахарида, также обладающего антибактериальными свойствами. Введением дополнительных функциональных групп возможно модулировать характеристики хитозана, в том числе и бактериостатические параметры. Таким образом, сочетая антибактериальные свойства растительных цистеиновых протеаз и модифицированного хитозана возможно получать комплексные препараты, характеризующиеся синергетическим эффектом компонентов в отношении (условно) патогенных микроорганизмов и образуемых ими биопленок.

В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача получить комплексы цистеиновых протеаз – бромелина, папаина и фицина с 2-(4-ацетиамидо-2-сульфаниламид)хитозаном, обладающие антибактериальной активностью и стабилизирующие протеолитическую активность ферментов. Комплексы ферментов с 2-(4-ацетиамидо-2-сульфаниламид)хитозаном с молекулярными массами (ММ) 200, 350 и 600 кДа получали адсорбционной иммобилизацией в боратном буфере с рН 9.0 и характеризовали по содержанию белка, определенному методом Лоури, а также по значениям общей и удельной протеолитической активности в реакциях гидролиза азоказеина. Количество белка в комплексах оптимизировали с использованием уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра. Оценка конформационного состояния ферментов в комплексах проводилась методами ИК-спектроскопии и молекулярного докинга.

Выявлено, что комплексобразование повышает удельную протеолитическую активность папаина при взаимодействии с модифицированным хитозаном с ММ 350 кДа. При этом, все полученные комплексы обладают антибактериальной активностью в концентрациях, позволяющих рассматривать их в качестве перспективных антибактериальных агентов.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-23-20008



УДК 547

**НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА/CE4+,  
ПРОЯВЛЯЮЩЕГО САМОХОДНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИИ  
БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО**

**Лагунова О.В., Чупахин Е.Г.**

*Балтийский Федеральный университет им. И. Канта*

*E-mail: propagalagunova@gmail.com*

**Ключевые слова:** самоходные гели; автоколебательные гели; реакция Белоусова–Жаботинского; цериево-аммонийная селитра; стимул-чувствительные полимеры, умные материалы.

В течение нескольких десятилетий стимул-чувствительные полимеры привлекают внимание исследователей по всему миру. Наша научная группа сосредоточила свое внимание на наиболее сложной, и одновременно наиболее интересной системе, самопроизвольно нарушающей свою симметрию и демонстрирующую нелинейное поведение – колебательное движение гидрогелей при протекании реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ).

Механизм реакции БЖ включает в себя более 80 реакций, протекающих в колебательном режиме, при которых некоторые параметры реакции (цвет, концентрация компонентов, температура и др.) изменяются периодически, образуя сложную пространственно-временную структуру реакционной среды. Ионы церия являются известным катализатором БЖ реакции, однако до сих пор не было предложено простого метода синтеза полимера акриловой кислоты с иммобилизованным катализатором.

Полиакриловая кислота — хорошо известный полимер, имеющий широкий спектр промышленных применений, например, супервпитывающие материалы, биосовместимые полимеры в биоадгезивных системах доставки лекарств, полиэлектролиты в электрохимических устройствах и нанополимеры в молекулярных устройствах. Полимеризация акриловой кислоты представляет собой типичную свободнорадикальную полимеризацию с инициатором персульфатом аммония. Однако, при добавлении солей церия, а именно сульфата церия как источника ионов церия, наблюдается ингибирование полимеризации. Мы предлагаем простой одностадийный синтез с использованием персульфата аммония и цериево-аммонийной селитры, которая является достаточно сильным окислительно-восстановительным инициатором полимеризации, и метиленбисакриламидом в качестве химической сшивки.

При опускании образца геля (размером ~1,2 x 0,7 мм), содержащего иммобилизованные ионы церия, которые являются катализатором реакции Белоусова-Жаботинского, в БЖ смесь без катализатора, с [малоновой кислотой] = 0,065 М, [броматом натрия] = 0,084 М, [серной кислотой] = 0,8 М, происходит диффузия реагентов внутрь геля, и начинается колебательная реакция, в ходе которой периодически изменяется степень окисления ионов церия, из-за чего меняется количество физических сшивок и образец начинает совершать обратимые периодические движения в растворе, таким образом проявляя самоходные свойства.

Состав полученного материала доказан с помощью комбинационного рассеяния света и протонного магнитного резонанса.

В перспективе созданный новый материал, благодаря своим свойствам самовосстановления и самоходности, может быть использован в качестве необходимого компонента нейроморфной сети, которая является основой для построения химического компьютера.

**Благодарность**

Данное исследование было поддержано из средств Российской федеральной программы академического лидерства «Приоритет 2030» в Балтийском федеральном университете имени Иммануила Канта, проекта номер 124021400010-7.

## ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНАЯ СМЕСЬ НА ОСНОВЕ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Ламашвили Л.С., Хаширова С.Ю, Мусов Х.В., Мусов И.В., Ржевская Е.В., Тлупов А.Ф.**

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

*E-mail: Luki-786.90@mail.ru*

**Ключевые слова:** полиэфирэфиркетон, полифениленсульфид, полимерная смесь, аддитивные технологии, композит.

Современный уровень техники и технологий постоянно требует создания новых конструкционных материалов не только с улучшенными эксплуатационными характеристиками, но и с хорошими технологическими свойствами. Исходя из этого значительно вырос интерес к созданию полимер-полимерных смесей на основе суперконструкционных полимеров, для повышения производительности и уменьшения энергозатрат на производстве.

Полимерные смеси получили значительное внимание из-за новых и превосходных свойств (например, электрических, тепловых и механических) по сравнению с обычными композитами этих материалов, а также их способности легко применяться в аддитивных технологиях, и они могут быть получены с использованием удивительно простых и недорогих методов.

В качестве объектов исследования нами были взяты промышленный ПEEK фирмы Victrex и ПФС марки Z-200 разных концентраций.

Композиты получали смешиванием в расплаве на двухшнековом экструдере.



Рисунок 1. Образцы ПЭЭК/ПФС

Смешивание ПФС с ПЭЭК представляет собой многообещающий подход к сочетанию текучести расплава ПФС и ударной вязкости ПЭЭК при сохранении высокой термостойкости. Содержание ПФС в данной полимерной смеси выгодно для улучшения ПТР и технологических свойств смеси, а также введение ПФС в ПЭЭК увеличивает ударную вязкость полимерной смеси. С уменьшением процентного содержания ПФС в ПЭЭК образцы не разрушаются. Обычно смеси ТП-ТП отличаются повышенной хрупкостью. Разрывное удлинение проходит в зависимости от состава смеси через значительный минимум. Собственно, прочностные свойства, такие как сопротивление разрыву, хрупкость, морозостойкость, предел текучести зависит решающим образом от того, насколько хорошо прошло смешение полимеров. А данная полимерная смесь доказывает нам, что ПФС здесь выступает хорошим пластификатором и улучшает некоторые физико-механические свойства ПЭЭК.

УДК 691

## «УМНЫЕ» СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Лапина А.П.

Южный федеральный университет

E-mail: [alapi@sfedu.ru](mailto:alapi@sfedu.ru)

Ключевые слова: «умный», полимеры, материал, бетон, кирпич.

Материалы сопровождают человечество на всех этапах эволюции: каждую ступень можно охарактеризовать одним основным материалом присущим соответствующему периоду: каменный, медный, бронзовый, железные века. Для изготовления оружия, режущих инструментов использовались кремний и известковые сланцы, в то время как для создания рабочих инструментов применяли базальт и песчаник. Метеоритное железо было известно уже в IV тысячелетии до н.э., однако, встречалось оно крайне редко. Рудное железо было получено случайно – железная руда использовалась в качестве добавки при получении бронзы, в результате чего и образовалось чистое железо.

В Древнем Египте применяли материал с самовосстановлением – известковый цемент. Попадая в трещины и вступая в реакцию с углекислым газом в воздухе,

В XX веке люди стали активно использовать синтетические материалы, такие как полимерные композиционные материалы. Полученный материал обладает новыми свойствами, за счет того, что состоит более чем из двух компонентов, смоделировав структуру которых, можно задавать требуемые свойства конечному продукту.

Но и на этом развитие материалов не окончено. Не так давно появились так называемые «умные» материалы, свойства и возможности которых превышают свойства, определяющиеся структурой исходного материала. Подобные материалы совмещают в себе несколько функций одновременно. Рассмотрим некоторые из них подробнее.

«Умный» бетон, способный пропускать большое количество воды (около 3500 л/мин). Отличное решение для подтапливаемых территорий. В составе такого бетона песок заменен на фрагменты гранитного щебня, через которые легко проходит вода. Но у данного материала есть существенный недостаток – его нельзя применять в климатических районах, где температура опускается ниже нуля градусов.

Самовосстанавливающийся бетон, реставрация дефектов которого происходит за счет водного раствора с ионами кальция (молочнокислый кальций), которым питаются заселенные в него живые бактерии. В результате переработки получается известняк, которым микроорганизмы и герметизируют образовавшиеся микротрещины.

Smart-стекло, которое становится непрозрачным после прикосновения руки. Это инновационное стекло, представляющее собой две стеклянные панели, между которыми находится жидкокристаллическая пленка, через которую пропускают электричество. В результате кристаллы меняют траекторию своего движения, выстраиваются перпендикулярно поверхности стекла, за счет чего оно и становится прозрачным. После окончания подачи напряжения, частицы возобновляют свое хаотичное броуновское движение и стекло снова становится непрозрачным.

Светопрозрачный бетон, толщ которого пронизывают оптоволоконные нити, имеющие хорошую светопропускную способность, и при этом выдерживающие достаточно высокие нагрузки.

Обожжённый кирпич появился в 3500 году до н.э. и до наших дней появилось бесчисленное множество его модификаций. Но и сейчас ученым удалось его модернизировать, сделав теплым. Инженеры из Швейцарии заполнили полости кирпича аэрогелем (синтетическое вещество, похожее на легкую пену). По сравнению с обычным кирпичом его теплый аналог выдерживает нагрев до 300 °С, а его сопротивление холоду почти в 8 раз лучше.

Теплые полы дома уже не вызывают удивления. Токопроводящий бетон, разработанный учеными из США по сути представляет собой теплый пол на улице. Добавив в смесь металлическую и углеродную пыль, инженеры наделили бетон новыми свойствами: он получил возможность поглощать электромагнитное излучение. Теперь дороги, тротуары, взлетно-посадочные полосы не будут покрываться коркой льда.

Пластики и металлические сплавы, обладающие «эффектом памяти» и возвращающиеся в исходное состояние после изменения температуры или снятия нагрузки. Примером такого сплава может служить нитинол (никель + титан), широко используемый в робототехнике и производстве термостатов. Материал охлаждают, деформируют, а при повторном нагреве он возвращается в исходное состояние.

Конечно, в настоящий момент стоимость «умных» материалов довольно высока. Но время идет, технологии будут становиться дешевле и общедоступнее, и смело можно утверждать, что спустя несколько десятилетий «умные» материалы займут достойное место на рынке.

УДК 678

## ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛАМЕНТА И ПРИМЕНЕНИЕ В 3D ПЕЧАТИ СТЕКЛОПОЛНЕННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

**Ларионов И.С.<sup>1,2</sup>, Балькаев Д.А.<sup>1</sup>, Андросов Н.А.<sup>2</sup>, Зимин К.С.<sup>1,2</sup>, Амирова Л.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ

E-mail: [larionov\\_igor1999@mail.ru](mailto:larionov_igor1999@mail.ru)

**Ключевые слова:** полифениленсульфид, 3D печать, стекловолокно, филамент.

Полифениленсульфид (ПФС) - это высокотемпературный полимер с уникальными свойствами, такими как высокая термическая и химическая стойкость, механическая прочность и стойкость к пламени. Он широко применяется в автомобильной, электронной и химической промышленности, а также в производстве электротехнических изделий и строительных материалов. В современных условиях, где требуются материалы с высокой степенью стойкости к экстремальным условиям эксплуатации, применение полифениленсульфида остается актуальным. Также, данный материал может быть использован в трехмерной печати для получения прочных и термостойких изделий сложной конфигурации, которые крайне трудозатратно или невозможно получить субтрактивными способами и методами перераспределения объема. Для увеличения размеростабильности печатаемых изделий, а также для улучшения их теплофизических и физико-механических свойств в ПФС добавляют различные наполнители, основными из которых являются стекло- и углеволокно.

В данной работе изготовлены филаменты на основе ПФС с различной концентрацией стекловолокна 0%, 10%, 20% и 30% на двухшнековом экструдере Scientific LTE 16 – 40 с водяным охладителем. Для проведения физико-механических и теплофизических испытаний на 3D принтере Picaso Designer XL PRO S2 напечатаны образцы формы «брусочек В1» и «лопатка А2», размеры которых взяты из ГОСТ 33693. Печать образцов проводилась соплом 0,8 мм при толщине слоя 0,4 мм и со скоростью печати 60 мм/мин. Перед проведением испытаний образцы закристаллизовывались в печи при температуре 180 °С в течение 2 ч. Испытания на растяжение полученных образцов проводились на универсальной испытательной электромеханической машине УТС-111 с клиновидными захватами и со скоростью деформации 5 мм/мин. Определение температуры изгиба под нагрузкой для образцов выполнены на приборе СМАР-ТЕСТ VHDT 1113 со скоростью нагрева 2 °С/мин и создаваемым напряжением 1,8 МПа. Испытания на ударную вязкость по Изоду без надреза проводились на маятниковом копре ТСМК-50 с энергией маятника 7,5 Дж. Также проведены испытания ДМА и ДСК на приборах DMA 242 E Artemis со скоростью нагрева 3 °С/мин и DSC 214 Polyma со скоростью нагрева 10 °С/мин соответственно.

По результатам проведенных испытаний образцы с концентрацией стекловолокна 30% масс. показали наибольшие значения модуля упругости, превосходя наполнения 0, 10, и 20 на 119%, 70% и 20% соответственно, однако предел прочности на растяжение и ударная вязкость таких образцов не отличаются от наполненных 20% масс. стекловолокна. Данный результат можно объяснить тем, что дефекты, связанные с FDM печатью (зазоры между линиями пластика) не позволяют материалу раскрыться полностью, вызывая преждевременное разрушение. По испытаниям на определение температуры изгиба под нагрузкой (НДТ) образцы с 30% масс. наполнением также обладали самой высокой температурой размягчения, составившей 197,5 °С. Наибольший прирост температуры изгиба произошел у образцов с наполнением 10% масс. относительно ненаполненных со 117,6 °С до 184 °С (прирост 56%). Температуры остальных составов отличались от ненаполненного на 61% и 68% для 20% масс. и 30% масс. наполненного соответственно. Таким образом, для достижения высокой термостойкости достаточно наполнения стекловолокном 10% масс., но в случае если для изделия важны физико-механические свойства желательного применения филамента с наполнением 20% масс. Если изделие должно иметь высокую жесткость, то рекомендуется применять филамент с наполнением 30% масс.

После проведения испытаний стеклонаполненным филаментом напечатан раструб системы кондиционирования самолета, для которого материал должен обладать высокими показателями термостойкости, высокой химической стойкостью и низким влагопоглощением. Печать осуществлялась соплом 0,8 мм при толщине слоя 0,4 мм, температуре сопла 380 °С и скорости печати 60 мм/мин.



УДК 675.6:675.04

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА

**Латфуллин И.И., Рахматуллина Г.Р.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*E-mail: lilatfullin@gmail.com*

**Ключевые слова:** акриловая смола, размер частиц, природный волокнистый материал.

В производстве волокнистых материалов природного происхождения, а именно кожи и меха, для повышения комплекса характеристик широко применяются полимерные соединения. Однако, диффузия их внутрь дермы кожи и кожной ткани затруднена. Для интенсификации жидкостных процессов на производстве применяются различные приемы, например, добавление в состав рабочих растворов пенетраторов, регулирование pH среды и т.д.

Объектом исследования является водный раствора акриловой смолы Drasil LP, концентрацией  $36 \pm 1$ . Данная акриловая смола применяется в процессах додубливания. В работе исследовано влияние потока низкоэнергетических ионов, генерируемых в плазме высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда при пониженном давлении на распределение частиц акриловой смолы.

Определение размеров частиц акриловых смол проводили методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии «Zetasizer Nano ZS» с применением технологии МЗ-PALS. Угол светорассеяния составляет  $173^\circ$ . Ошибки измерений размера частиц составляют  $\pm 2\%$ .

Регулирование размера частиц акриловой смолы потоком низкоэнергетических ионов, генерируемыми в плазме высокочастотного емкостного разряда, проводили при следующих параметрах:

- 1) мощность разряда  $W_p = 700$  Вт, давление в разрядной камере  $p = 55,0$  Па, продолжительность обработки  $\tau = 10$  минут, расход плазмообразующего газа аргона  $G_{Ar} = 0,04$  г/с (режим 1);
- 2) мощность разряда  $W_p = 850$  Вт, давление в разрядной камере  $p = 41,0$  Па, продолжительность обработки  $\tau = 10$  минут, расход плазмообразующего газа аргона  $G_{Ar} = 0,04$  г/с (режим 2).

Одним из основных показателей распределения частиц является индекс полидисперсности (PDI). Индекс полидисперсности исходной акриловой смолы составляет 0,124. Индекс полидисперсности экспериментальных образцов смол, обработанных в плазме ВЧЕ-разряда в режиме 1 составляет 0,049, в режиме 2 – 0,076. Низкое значение показателя PDI соответствует узкому распределению частиц по размерам, высокое значение PDI – широкому распределению с широким диапазоном размеров частиц. При значении PDI равном 0,1-0,3 исследуемая среда - монодисперсная.

Распределение размеров частиц в исследуемых смолах составляет от 78,82 нм до 458,7 нм. В экспериментальных образцах акриловой смолы, модифицированных плазмой ВЧЕ-разряда, отсутствуют частицы с размером 78,82 нм, но увеличивается доля частиц среднего размера. Так, после модификации акриловой смолы в режиме  $W_p = 700$  Вт,  $p = 55,0$  Па,  $\tau = 10$  минут доля частиц с размером 141,8-295,3 нм увеличивается в среднем на 50,8 % по сравнению с исходной смолой. Доля частиц с размерами 91,28 нм и 105,7 нм сокращается на 82,8 % и 54,3 % соответственно.

При модификации акриловой смолы в режиме  $W_p = 850$  Вт,  $p = 41,0$  Па,  $\tau = 10$  минут доля частиц с размером 141,8-295,3 нм увеличивается в среднем на 35 % по сравнению с исходной смолой, но в то же время не изменяется доля размеров частиц 396,1 нм и 458,7 нм. Доля частиц с размерами 91,28 нм и 105,7 нм сокращается на 65,6 % и 32,4 % соответственно.

Таким образом, в результате обработки акриловых смол потоком низкоэнергетических ионов возможно регулирование полидисперсности и распределения частиц акриловых смол.

В работе исследовано влияние акриловых смол на температуру сваривания и физико-механические показатели меховой овчины. Акриловые смолы традиционно внедряются в процессе жирования. Концентрация акриловых смол в составе рабочего раствора составляла 3 г/дм<sup>3</sup>.

Температура сваривания образцов меховой овчины, наполненных модифицированными акриловыми смолами ниже на 9-11°C по сравнению с термостойкостью образца, наполненного исходной смолой. Физико-механические показатели опытных образцов меховой овчины так же имеют тенденцию к снижению. Предел прочности при растяжении опытных образцов, наполненных модифицированными акриловыми смолами, составляет 10,11 МПа и 12,66 МПа в случае режима 1 и режима 2 соответственно. Предел прочности при растяжении образца, наполненного исходной смолой, составляет 17,23 МПа. При изучении показателя относительного удлинения наблюдается несколько иная картина. Так, относительное удлинение образца, наполненного акриловой смолой, модифицированной в режиме 1 составляет 102,09 %, в режиме 2 – 76,88 %. Относительное удлинение образца меховой овчины, наполненного исходной смолой, составляет 93,07 %.

Таким образом, в результате наполнения меховой овчины акриловыми смолами с увеличенным размером частиц происходит снижение термостойкости и физико-механических показателей опытных образцов.



УДК 541

## ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА, СОДЕРЖАЩИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ

**Лебедева А.А., Рыбян А.А., Алферов Д.Л., Биличенко Ю.В.**

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

E-mail: le02nas@gmail.com

**Ключевые слова:** гели, полимерные материалы, анестетические полимеры, гидрогели, (-)-ментол, 2-гидроксиэтилметакрилат.

Гидрогели представляют собой сеть сшитых гидрофильных полимерных цепей. Это материалы, которые при помещении в избыток воды или биологической жидкости быстро набухают и удерживают большой ее объем в трехмерной структуре не растворяясь. Гидрогели обладают высокой биосовместимостью благодаря своей мягкой, эластичной природе, которая сводит к минимуму любое воздействующее механическое раздражение. Более того, с помощью проведения процесса сополимеризации можно изменить некоторые свойства гидрогелей: к примеру, улучшить их способность удерживать лекарственные препараты. Поэтому синтез метакриловых мономеров с изначальным содержанием биологически активных добавок может быть решением этой проблемы.

Нами был осуществлен синтез ментол-содержащих мономеров путем прямого взаимодействия глицидилметакрилата и (-)-ментола: 2-гидрокси-3-(((1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил)окси)пропилметакрилата (рисунок 1). Реакция была осуществлена с использованием разных катализаторов: катионита КУ-23, ментолята натрия, тетрафторбората меди (II), причем наибольший выход продукта 70% был получен с КУ-23 при температуре 70 °С за 2 часа в ТГФ. Мономер охарактеризован с помощью <sup>1</sup>H-ЯМР и ИК-спектроскопии.

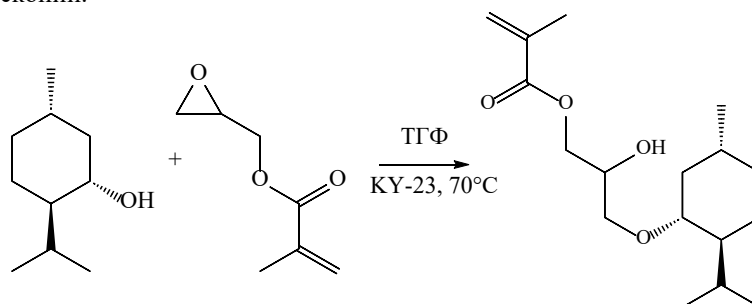


Рисунок 1. Синтез 2-гидрокси-3-(((1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил)окси)пропилметакрилата

Также были получены гомополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата и 2-гидрокси-3-(((1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил)окси)пропилметакрилата, а также их сополимеры с олигоэфиракрилатом ТГМ-3 в качестве сшивающего агента.

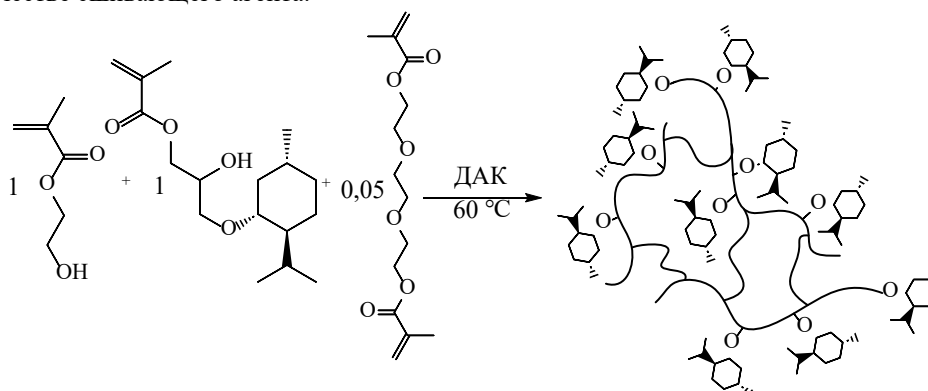


Рисунок 2. Получение сополимера 2-гидроксиэтилметакрилата и (5R)-метил-(2S)-(2-пропил)-(1R)-циклогексанол-метакрилата и ТГМ-3

Сополимеризацию (Рисунок 2) проводили в течение 4 часов при температуре 60 °С с добавлением азобисизобутиронитрила (1 масс.% мономеров) как инициатора. Полимеры были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, также в разных растворителях были определены их коэффициенты набухания и гель-фракция.

УДК 544.03

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА ПРОЧНОСТЬ АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА

**Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Иванова Е.В., Трухинов Д.К.**

*Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН)*

*E-mail: itch.elena@mail.ru*

**Ключевые слова:** акрилонитрилбутадиенстирол, технологические параметры, литье под давлением, метод Тагучи.

Литье пластмасс под давлением является одним из наиболее распространенных и эффективных процессов производства пластиковых изделий. Оно заключается в производстве изделий путем впрыскивания расплавленной пластмассы в специальную форму (формообразующую полость) под давлением и последующего ее охлаждения и застывания. Этот метод позволяет создавать сложные и многофункциональные детали с высокой точностью, повторяемостью геометрии изделий и быстротой, что делает его идеальным для массового производства. Для производства продукции более высокого качества необходимо контролировать качественные и эксплуатационные характеристики продукции.

Параметры литья под давлением играют решающую роль в минимизации дефектов и оптимизации качества деталей. При запуске новой полимерной продукции в производство переработчик должен иметь вполне определенные исходные (расчетные и (или) рекомендуемые в зависимости от вида выбранного полимера) данные о многочисленных параметрах литья под давлением, которые, тем не менее, должны быть уточнены применительно к конкретному изделию с учетом выбранного термопластавтомата и соответственно точности регулирования его параметров. Такие факторы, как температура расплава, температура пресс-формы, скорость и давление впрыска, давление упаковки и время охлаждения, влияют на текучесть, ориентацию и затвердевание пластика, что в конечном итоге влияет на свойства детали и возможные дефекты. Тщательно контролируя эти параметры, производители могут получать стабильно качественные детали с минимальными дефектами.

Для уменьшения трудоемкости экспериментально-технологических работ по оптимизации режима литья под давлением следует выбрать наиболее важные параметры, которые существенно влияют на тот или иной показатель качества. В этом исследовании изучалось влияние параметров литья под давлением на механические свойства акрилонитрилбутадиенстирола (АБС-пластик) путем изменения температуры третьей и четвертой зоны материального цилиндра и максимальной скорости впрыска. Механические характеристики образцов определяли на универсальной испытательной машине INSTRON-336550. Расчеты производились по средним значениям из трех измерений. Полный факторный эксперимент был проведен для данных трех параметров на трех уровнях – при их отклонениях в большую и меньшую стороны от номинального значения, выбранного в качестве центрального. В рамках полного факторного эксперимента было проведено  $3^3$  серии. Метод Тагучи позволяет сократить число серий опытов до девяти. Было получено соотношение сигнал/шум (S/N) для механических свойств и определены оптимальные уровни параметров впрыска посредством значений S/N для достижения максимальных механических результатов. Влияние параметров литья под давлением на механические свойства образца осуществляли методом ANOVA. Также механические модели были получены с помощью регрессионного анализа. Изменяя данные ортогональной матрицы Тагучи, проведена оценка эффективности использования математического моделирования для оптимизации технологического процесса литья под давлением АБС пластика. Статистический дисперсионный анализ ANOVA полнофакторного эксперимента показал, что наибольший вклад в величину прочности вносит температура IV зоны материального цилиндра, затем следующим по важности фактором является максимальная скорость впрыска, и минимальное влияние оказывает температура III зоны материального цилиндра. Согласно методике Тагучи вклад технологических факторов такой же, а оптимальная комбинация технологических параметров: температура третьей зоны материального цилиндра ТПА 210 °С, температура четвертой зоны 208 °С, максимальной скорости впрыска 245 мм/с.

### Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

УДК 544.777: 666.96: 691.58

## РОЛЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫХ МЕМБРАНАХ

Левицкая А.В., Анисимова С.В.

ООО «Компания Хома»

E-mail: [levickaya-a@homa.ru](mailto:levickaya-a@homa.ru)

**Ключевые слова:** дисперсии стирол-акриловых сополимеров, полимерцементные составы, гидроизоляционные мембраны.

Составы с использованием сухих смесей на основе портландцемента и водных дисперсий стирол-акриловых сополимеров успешно применяются в качестве обмазочных строительных растворов с формированием тонкослойных гидроизоляционных мембран на бетонных поверхностях.

Взаимодействия вяжущих неорганического и органического вида при их совместном отверждении сопровождаются сложными физико-химическими процессами структурообразования. Изменения при гидратации и кристаллизации минеральной составляющей происходят одновременно с пленкообразованием при миграции воды из полимерной дисперсии, применяемой в качестве затворителя. При этом новообразования твердеющего цемента скрепляются макромолекулами полимера с формированием единого конгломерата. Свойства образующегося полимерцементного материала зависят от активности цементной части, вида и содержания заполнителей, состава сополимера дисперсии, полимер/цементного соотношения (П/Ц), условий и времени твердения. В полимерцементных гидроизоляционных составах обосновано использование стирол-акриловых сополимеров с температурой стеклования ниже 0°C.

Методом эмульсионной полимеризации в присутствии анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) синтезированы водные дисперсии стирол-акриловых сополимеров. Контролировались основные свойства полимерных дисперсий, влияющие на их совмещение с минеральной частью: содержание основного вещества (50-60%), pH водной фазы (6,0-8,0 ед. pH), диаметр частиц (200-350 нм), динамическая вязкость (менее 1000 мПа\*с), поверхностное натяжение (36-40 мН/м), содержание остаточных мономеров (менее 0,15%), температура стеклования полимера (до минус 35°C).

В качестве сухой части использовалась смесь состава: портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (30 мас.%), кварцевый песок фракций от 0,16 до 0,5 мм, армирующие волокна.

Установлено влияние размера полимерных частиц, содержания полимера и вида ПАВ в дисперсии на консистенцию замесов с цементной частью. Дополнительное введение постдобавок в дисперсии позволяет регулировать П/Ц с изменением свойств формирующихся мембран. При совмещении полимерной дисперсии и сухой смеси в соотношениях 1:2,5... 1:3,5 для дальнейшего изучения свойств мембран соблюдалось условие, что жизнеспособность приготовленных составов, контролируемая по сохранению оптимальной динамической вязкости (15000-50000 мПа\*с), должна составлять не менее 60 минут. Отверждение и выдержка формирующихся свободных пленок и покрытий на бетоне (толщина 1500...1700 мкм) производились в воздушно-сухих условиях при температуре (20±2)°C и влажности воздуха менее 50%. Свойства контролировались через 7 и 28 суток. Установлено, что при соблюдении одинакового П/Ц достигаются близкие значения водопоглощения получаемых полимерцементов, не зависимо от состава сополимера дисперсии, но проявляются различия в физико-механических свойствах (прочность и относительное удлинение). Достигаемые значения водопоглощения у мембран после выдержки 7 суток далее существенно не изменялись, что объяснено преобладающим влиянием присутствия полимерного составляющего. Сравнивая полученные данные по прочности и эластичности образцов свободных пленок в разные периоды твердения зафиксировано их укрепление после выдержки 28 суток, что соответствует представлениям о твердении цемента. При использовании дисперсий стирол-акриловых сополимеров с температурой стеклования ниже минус 20°C эластичность полимерцементных пленок сохраняется и при отрицательных температурах. Теплостойкость полимерцементных покрытий на металлических пластинах доказана в условиях испытаний - температура 150°C, время выдержки 2 часа. Проведены испытания по оценке стойкости полимерцементных мембран к воздействию агрессивных сред при их погружении на 24 часа при температуре ~20°C. Изученные составы являются устойчивыми к действию растворов щелочей, солей, масел и нефтепродуктов и неустойчивыми по отношению к растворам кислот и полярным растворителям. Прочность сцепления полимерцементных составов с бетонной поверхностью фиксировалась в диапазоне 0,6-1,0 МПа и имела когезионный характер разрушения.

Проведенные исследования позволили создать рецептуры промышленно выпускаемых продуктов.

### Благодарность

Авторы благодарят сотрудников, принимающих участие в работе: Спиридонову Е.В., Ерошкину С.В., Головину С.С.

УДК 678.664

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНОК ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ

Лёшина М.Н.<sup>1</sup>, Барута Д.С.<sup>1</sup>, Ширшин К.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Компания Хома»

<sup>2</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

E-mail: Leshina-m@homa.ru

**Ключевые слова:** водная полиуретановая дисперсия, гидроксилсодержащий компонент, прочностные характеристики

Полиуретановые дисперсии широко применяются для формирования покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками в разных областях промышленности. Покрытия сочетают в себе такие важные качества, как износостойкость, водостойкость, механическая твёрдость, высокая эластичность, хорошая адгезия к различным поверхностям.

Свойства полиуретановых дисперсий в основном определяются природой и относительной концентрацией составляющих их структурных элементов - гибких и жёстких блоков. В зависимости от химического строения исходных компонентов можно синтезировать полимерные покрытия с заранее заданными свойствами: мягкие и гибкие (для текстиля и кожи), средней эластичности (для дерева и пластмассы), твёрдые (для металлов и минеральных поверхностей). Поэтому использование в синтезе полиолов и изоцианатов различного строения открывает безграничные возможности варьирования свойств полиуретановых покрытий.

Из литературы известно, что для синтеза полиуретанов используют гидроксилсодержащие компоненты различного строения и природы: алифатические линейные простые эфиры или спирты, ароматические и алифатические сложные полиэфирполиолы, поликарбонатные полиолы. Влияние природы гидроксилсодержащих компонентов на свойства образующихся полимеров изучено достаточно подробно. Одновременно с этим влияние молекулярной массы полиольных компонентов на прочностные свойства плёнок на основе полиуретановых дисперсий остаются практически не изученными. В связи с этим, при разработке способов получения полиуретановых дисперсий для разных отраслей промышленности актуальной является задача по определению вклада молекулярной массы гидроксилсодержащих компонентов на свойства плёнок.

В работе для сравнительной оценки влияния природы и молекулярно-массовых характеристик гидроксилсодержащего компонента на прочностные свойства плёнок на основе полиуретановых дисперсий были выбраны следующие полиолы: на основе простых полиэфиров, полученные из окиси пропилена; на основе алифатических сложных полиэфиров, полученные на основе адипиновой кислоты; на основе простых полиэфиров, полученных из тетрагидрофурана; на основе поликарбонатов; на основе полибутадиена. Исследованы температурно-временные параметры проведения процесса на особенности протекания реакции поликонденсации в присутствии растворителя. Определено влияние расчетной молекулярной массы гидроксилсодержащего компонента на физико-механические характеристики полиуретановых плёнок. Контроль за протеканием реакции осуществляли по расходованию изоцианатных групп титриметрическим методом на автоматическом титраторе Mettler Toledo T50. Прочностные характеристики плёнок (предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве) на основе дисперсий определяли физико-механическим методом на разрывной машине Shimadzu AGS-X.

Определены основные закономерности протекания процесса ступенчатой поликонденсации в присутствии гидроксилсодержащих компонентов разной химической природы и молекулярной массы. Показано значительное влияние молекулярной массы гидроксилсодержащего компонента на свойства дисперсий и прочностные характеристики плёнок, полученных на их основе. Установлено, что в присутствии полипропиленгликоля показатель предела прочности при растяжении и удлинение плёнки значительно снижается с ростом молекулярной массы полиольного компонента. Одновременно с этим при использовании в реакции политетрагидрофурана и полиолов, полученных в результате взаимодействия окиси пропилена, окиси этилена или их смеси с многоатомными спиртами, наблюдается противоположная тенденция при прочих равных условиях проведения процесса поликонденсации. Также было отмечено, что при использовании полиолов на основе политетрагидрофуранов и простых полиэфир-полиолов увеличение их молекулярной массы приводит к увеличению размера частиц дисперсии и к ряду технологических сложностей.

Таким образом, проведённые исследования позволили провести сравнительную оценку влияния природы и молекулярной массы полиольного компонента на прочностные характеристики плёнок, полученных на основе полиуретановых дисперсий. Полученные данные легли в основу разработанной технологии получения широкого спектра дисперсий для различных областей применения.

УДК 541(64+515):547:39

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Липушкина Е.А., Власова А.О., Зайцев С.Д.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
E-mail: lipushkina.l@yandex.ru

**Ключевые слова:** костный цемент, эмульсионная полимеризация, иницирующая система, молекулярно-массовые характеристики, механическая прочность, максимальная температура полимеризации.

В последние годы отмечается рост числа операций по эндопротезированию суставов, что связано с увеличением средней продолжительности жизни и ростом количества людей пожилого возраста. Согласно Министерству здравоохранения потребность в эндопротезировании суставов в России составляет не менее 250 тыс. операций в год, выполняется от 30 до 40 тыс., из которых 36% всех операций было выполнено с использованием цементной фиксации. Костный цемент (КЦ) – это биомедицинский материал, являющийся эффективным средством для фиксации искусственных суставов, восстановления и укрепления костей. В существующих экономических реалиях Российские медицинские учреждения не в состоянии закупить необходимые дорогостоящие зарубежные КЦ, поэтому появилась необходимость внедрения в практику более дешёвых отечественных КЦ.

Большинство коммерчески доступных КЦ состоят из двух основных компонентов: жидкого и порошкового компонентов. Жидкий компонент (ЖК) представляет собой мономер, как правило, метилметакрилат (ММА), активатор – диметиланилин (ДМА) и ингибитор – гидрохинон (ГХ). Порошковый компонент (ПК) состоит из полиметилметакрилата (ПММА), инициатора – пероксида бензоила (ПБ), а также рентгеноконтрастного вещества – сульфата бария ( $BaSO_4$ ). После смешивания компонентов запускается RedOx реакция между ПБ и ДМА. Количество и соотношение окислителя и восстановителя оказывают влияние на свойства КЦ, максимальную температуру, время отверждения и прочность на сжатие.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава иницирующей системы на процесс отверждения полимерных костных цементов.

В ходе исследования ПММА, в составе коммерческого КЦ, были определены: молекулярно-массовые характеристики  $M_n = 281 \cdot 10^3$ ,  $\bar{D} = 1,9$ ; размер частиц – 25,7 мкм; содержание ПБ, ДМА,  $BaSO_4$  равные 2,1%, 1,2% и 9,8% соответственно; прочность на сжатие –  $\sigma_{max} = 89$  МПа.

Полимерные микросферы ПММА размером менее 100 мкм могут быть получены путем эмульсионной полимеризации. Поэтому на первом этапе была синтезирована серия образцов ПММА. Варьировалась концентрация инициатора персульфат аммония (APS). При проведении полимеризации в дисперсионную среду добавлялся ацетон для увеличения растворимости ММА. Увеличение содержания ацетона приводит к снижению молекулярной массы, уменьшение концентрации инициатора обеспечивает увеличение молекулярной массы полимера. Оптимальными характеристиками в сравнении с коммерческим ПММА обладает ПММА, полученный при полимеризации ММА в течении 3ч при 75°C на водяной бане при магнитном перемешивании (500 об/мин) в атмосфере аргона, состава  $C_{(ММА)} = 0,81$  моль/л,  $C_{(APS)} = 0,001$  моль/л,  $V_{(ацетон)} : V_{(вода)} = 1 : 9$  с  $M_n = 279 \cdot 10^3$ ,  $\bar{D} = 1,9$ .

Ранее было установлено, что оптимальным соотношением компонентов является  $m(ПК):m(ЖК) = 3:2$ ,  $w(BaSO_4) = 10\%$ ,  $w(ПБ) = 2\%$ ,  $[ГХ] = 50$ ppm, влияние иницирующей системы показано не было. По этой причине были разработаны рецептуры КЦ на основе ПММА  $M_n = 279 \cdot 10^3$  с различным соотношением ПБ и ДМА. Испытания проводились в одинаковых условиях при  $T = 23^\circ C$ .

Таблица 1. Отверждение

№	m(ПК) : m(ЖК)	n(ПБ) : n(ДМА)	$T_{max}, ^\circ C$	$t_{отверждения}, мин$	$\sigma_{max}, МПа$
1	3:2	1:1	76,3	11	77,0
2	3:2	1:1,5	78,1	5	39,4
3	3:2	1:2	86,4	5	76,7
4	2:1	1:1,5	82,5	5	91,8

Из таблицы видно, что при отверждении КЦ на основе ПММА  $M_n = 280 \cdot 10^3$ , влияние амина на температуру незначительно, процесс полимеризации происходит при достаточно высокой температуре из-за длинных цепей полимера. Среднее значение пиковой температуры составило  $(81 \pm 5)^\circ C$ . Для увеличения рабочего времени, а также уменьшения температуры, было принято решение увеличить отношение ПК к ЖК – образец №4. Изменение происходило за счет добавки ПММА, все остальные компоненты оставались без изменений. Уменьшение содержания мономера по отношению к ПММА привело к вязкой, не промешивающейся массе, что в конечном итоге привело к механическим дефектам. Образец при механических испытаниях на сжатие разрушился, не проявив вынужденной эластичности.

### Благодарность

При поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



УДК541(128+64):539.199

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ОСНОВЕ  
(2,2',6,6'-ТЕТРАМЕТИЛБИФЕНИЛЕН)ОКСИДИФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА**  
**Лисенков К.В.<sup>1</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>1</sup>, Чистякова Д.А.<sup>1</sup>, Баклагин В.Л.<sup>2</sup>, Абрамов И.Г.<sup>2</sup>, Кузнецов А.А.<sup>1</sup>**

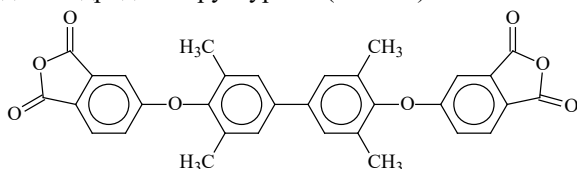
<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Ярославский государственный технический университет

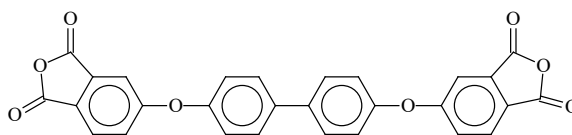
E-mail: lisenkov.lis@yandex.ru

**Ключевые слова:** поликонденсация, полиимиды, бензойная кислота.

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров, обладающий уникальным сочетанием свойств: высокая тепло- и термостойкость, превосходные физико-механические свойства в широком диапазоне температур, радиационная и химическая стойкость, хорошие диэлектрические свойства. Для получения пленок, мембран и покрытий необходимо, чтобы ПИ хорошо растворялись в органических растворителях. Однако из-за жесткой структуры мономерного звена и сильного межмолекулярного взаимодействия ПИ плохо или совсем нерастворимы в органических растворителях. Для улучшения растворимости в структуру мономеров вводят шарнирные фрагменты, например –O–, и объемные заместители. Для исследования влияния метильных заместителей в структуре бисфенолдифталевого ангидрида на свойства полученных на его основе полиэфиримидов (ПЭИ) был синтезирован новый диангидрид со структурой I (МОФА).



Структура I



Структура II

Его структуру подтверждали методами ИК и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. На основе МОФА и диангидрида со структурой II (БФОДА) синтезированы две серии ПЭИ. Синтез осуществляли высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты. Структуру ПЭИ подтверждали методами ИК и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Было обнаружено, что введение в структуру повторяющегося звена метильных заместителей приводит к улучшению растворимости ПЭИ, а также повышению температуры начала тепловой деформации на 50-70°C.

**Благодарность**

Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования ИСПМ РАН. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005.

УДК 548.3

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ИХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ХИРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

Лобанова Н.А.<sup>1</sup>, Бондаренко Д.С.<sup>1</sup>, Тальрозе Р.В.<sup>2</sup>, Лобанов А.Н.<sup>3</sup>, Погорелый А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

E-mail: lavanda20002000@yandex.ru

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, обратимая передача цепи, мезофазы, композиты, хиральные добавки.

Работа посвящена получению и исследованию структуры и свойств низкомолекулярных жидких кристаллов и в частности, мономеров с хиральными добавками различной природы для формирования хиральных нематических мезофаз. Изучена возможность получения таких фаз в условиях полимеризации с обратимой передачи цепи смесевых композиций с мономерами и исследование свойств получаемых смесей. Особое внимание уделено роли химического взаимодействия между компонентами композитов с точки зрения стабильности и сохранения свойств такими системами.

Открытые в конце XIX века жидкие кристаллы (ЖК) в наше время нашли широчайшее применение в самых различных отраслях деятельности. Трудно представить современную жизнь без использования телевизоров, смартфонов и любых устройств с дисплеем и экраном, создание которых невозможно без использования ЖК. ЖК полимеры, образующие хиральные фазы, являются предметом пристального внимания ученых-исследователей и технологов, поскольку именно в таких материалах формируются мезофазы со спиральной надмолекулярной структурой, которые могут генерировать уникальные оптические свойства такие как селективное отражение циркулярно-поляризованного света, значительное оптическое вращение, низкопороговое лазерное излучение и прочее. При этом полимерная природа таких материалов открывает перспективы создания пленок для поляроидов, селективных оптических фильтров и других важных устройств в современных технологиях. Работа посвящена получению и исследованию структуры и свойств низкомолекулярных жидких кристаллов и в частности, мономеров с хиральными добавками различной природы для формирования хиральных нематических мезофаз. Изучена возможность получения таких фаз в условиях ОПЦ-полимеризации смесевых композиций с мономерами и исследованы свойства полученных смесей.

В качестве основных объектов исследования были выбраны два мономера акрилового ряда, синтез которых был разработан и осуществлен в лаборатории профессора В.П. Шибяева, а именно, 4-(4-циано-4'-дифенилокси) бутилакрилата (ЦБ-4А) и 5-(4-циано-4'-дифенилокси) пентилакрилата (ЦБ-5А). В качестве соединений, используемых как хиральные добавки, выбраны несколько соединений, синтезированных в Белорусском государственном технологическом университете в группе профессора В.С. Безбородова. Схема ОПЦ-полимеризации представлена на рисунке 1.

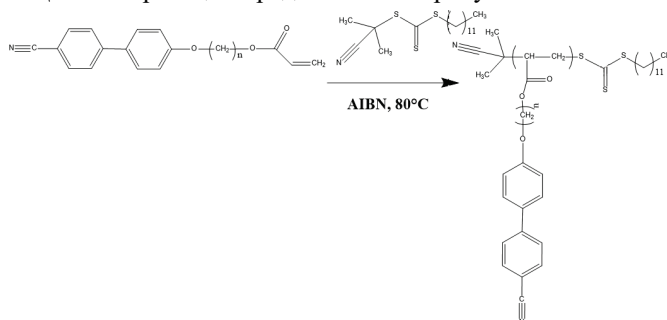


Рисунок 1. Схема ОПЦ-полимеризации мономера ЦБ-4А.

Сравнение оптических текстур смесевых композиций с текстурами пленок исходных мономеров в нематической фазе, позволяет высказать предположение о формировании хиральных нематических структур. Полимеры на основе ЦБ-4А и ЦБ-5А получали методом ОПЦ-полимеризации при одинаковых условиях с использованием ОПЦ-агента 2-циано-2-пропил-додецилтретиокарбоната. Синтезированные полимеры были охарактеризованы с помощью геляпроникающей хроматографии. Введение хиральных добавок в полимеры на основе цианобифенилов приводит к смешению без фазового разделения и к изменению нематический текстур, присущих полимерам в чистом виде.

УДК 675.043.84

## САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Локьяева З.А., Соболева Ю.А., Сторожук И.П.**

*Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана*

*E-mail: lokyaevazal@gmail.com*

Ключевые слова: полиуретаны, блок-сополимеры, самовосстановление, реакция Дильса–Альдера.

Полиуретановые блок-сополимеры состоят из двух типов блоков: полярного жесткого и неполярного гибкого. В результате взаимодействия этих блоков может формироваться высокоорганизованная структура, состоящая из доменов жестких блоков, распределенных в фазе гибких блоков, или слабо упорядоченная структура с хаотичным распределением жестких блоков в фазе гибких блоков. Варьируя соотношение блоков и их химическую структуру, можно создавать материалы с различными областями применения. Однако наряду с ценным набором свойств они обладают и некоторыми недостатками, в том числе образованием дефектов в процессе эксплуатации, что значительно сокращает срок службы изделий на их основе.

Таким образом, актуальной задачей является создание самовосстанавливающихся полиуретановых блок-сополимеров для различных применений. В связи с этим, в данной работе были получены полиуретановые блок-сополимеры со способностью к самовосстановлению с соотношением блоков 40:60, 50:50 и 60:40 мас. % на основе политетраметиленаоксида с молекулярной массой 1000 Да, аддуктов реакции Дильса-Альдера, способных к обратимым ковалентным взаимодействиям, толуиленидиизоцианата и 1,4-бутандиола.

### **Благодарность**

Данная работа проводилась в рамках программы государственной поддержки центра Национальной технологической инициативы (НТИ) на базе образовательных учреждений высшего образования и научных организаций (Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана).

УДК 677.461/.463

## ВЫБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН ПО ТЕХНОЛОГИИ ЛИОЦЕЛЛ

**Лось Н.С., Ивашкина В.Н., Сиротин И.С.**

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

*E-mail: los.n.s@mict.ru*

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -целлюлоза, древесная целлюлоза, хлопковая целлюлоза, технология лиоцелл.

Льоцелл — это целлюлозное волокно, извлеченное из древесной или хлопковой пульпы в закрытой системе растворителей на основе оксида амина, уникальный и экологически чистый процесс производства. По сравнению с получением вискозного волокна, технология лиоцелл имеет некоторые преимущества: система растворителей N-метилморфолин-N-оксид - вода может непосредственно растворять целлюлозу без мерсеризации, старения, ксантирования и других обработок; процесс длится 3 - 4 часа, и эффективность производства значительно выше; нет этапа дериватизации, поэтому исходная степень полимеризации целлюлозы остается практически без изменений в ходе процесса; используется очень мало химикатов; 98,5 - 99,0% растворителя N-метилморфолин-N-оксида используется повторно, и он нетоксичен и экологически безвреден. Благодаря своим отличным свойствам, лиоцелльная целлюлоза успешно используется в текстильной промышленности. Механические свойства лиоцелл, включая прочность на разрыв, модуль упругости при растяжении и прочность на сдвиг, превосходят таковые у вискозных волокон. Разумно предположить, что получение волокон по технологии лиоцелл для производства углеродных волокон является актуальной задачей.

В зависимости от выбранной технологии производства гидратцеллюлозных волокон требования к исходному сырью могут значительно различаться. Для получения волокна, особенно высокомолекулярного и высокопрочного, требуется высококачественная исходная целлюлоза. Как правило, применяют так называемые растворимые сорта. Растворимая пульпа представляет собой специальную целлюлозу, которая химически очищается путем отбеливания и состоит из более чем 90% чистой целлюлозы ( $\alpha$ -целлюлоза, материал, который нерастворим в 17,5% растворе гидроксида натрия). Доминирующими способами получения растворимой целлюлозы являются сульфитный процесс (содержание  $\alpha$ -целлюлозы около 90 - 92%) и пергидролизная сульфатная варка (содержание  $\alpha$ -целлюлозы до 94 - 96%). Благодаря специальной щелочной обработке возможно получить целлюлозу с 98% содержанием  $\alpha$ -целлюлозы. Растворимые в щелочи гемицеллюлозы удаляются, то есть удаляются расщепленные целлюлоза и гетерополисахариды, такие как разложившиеся ксиланы и маннаны. Древесная целлюлоза составляет около 85 - 88% растворимой целлюлозы, остальное - это хлопковые линты.

Несмотря на широкую доступность импортной целлюлозы, которая является крупнотоннажным биржевым товаром, не подвергнувшемуся санкциям, более предпочтительно с учетом целей работы использование отечественного сырья.

В открытых источниках не удалось обнаружить сведения о действующих промышленных производствах растворимой целлюлозы на территории Российской Федерации, подходящей по показателям качества, в частности по содержанию  $\alpha$ -целлюлозы и другим параметрам.

Более широкое исследование рынка растворимой целлюлозы выявило лишь одного отечественного поставщика, который может производить растворимую целлюлозу на собственной экспериментальной установке.

По запросу были предоставлены два экспериментальных образца целлюлозы растворимых сортов: древесная целлюлоза (береза) и хлопковая целлюлоза, соответствующих нашим требованиям, что подтверждается паспортами качества от поставщика. Данные аналитического паспорта включали следующие характеристики: содержание влаги,  $\alpha$ -целлюлозы и золы; динамическую вязкость; степень полимеризации. Дальнейшие испытания продемонстрировали пригодность обеих марок для получения волокон по технологии лиоцелл. Морфологическая структура целлюлозы была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Волокна как древесной, так и хлопковой целлюлозы практически идентичны: плотно упакованы, наблюдается продольное закручивание, сохраняется целостность волокон.

В связи с тем, что цена хлопковой целлюлозы значительно выше древесной, а также в связи с ограниченной доступностью хлопковой целлюлозы в Российской Федерации, для дальнейших исследований нами была выбрана древесная целлюлоза.

Параллельно был проведен анализ других видов целлюлозы: конопляной, льняной, микрокристаллической, сульфатной беленой хвойной, сульфатной беленой лиственной. Результаты исследования показали несоответствие данных сортов целлюлозы требованиям к исходному сырью для получения волокон по технологии лиоцелл.

УДК 541.64: 546.26

## ВЛИЯНИЕ ТИПА СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

**Магомедов Гус.М.<sup>1</sup>, Долбин И.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Дагестанский государственный педагогический университет

<sup>2</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: i\_dolbin@mail.ru

**Ключевые слова:** наноккомпозит, углеродные нанотрубки, кольцеобразные структуры, агрегация, эффективность.

Как хорошо известно, в полимерной матрице наноккомпозитов углеродные нанотрубки формируют кольцеобразные структуры, которые по форме делятся на два типа: открытые и замкнутые. Первый из них представляют изогнутые в форме дуги нанотрубки, второй имеет форму кольца. Границей этих структур является критический радиус кольцеобразных формирований  $R_{УНТ}^{kp}$ , определяемый следующим образом:

$$R_{УНТ}^{kp} = L_{УНТ} / 2\pi, \quad (1)$$

где  $L_{УНТ}$  – исходная длина углеродной нанотрубки.

В настоящем сообщении исследована взаимосвязь типа кольцеобразных структур в наноккомпозитах полипропилен/углеродные нанотрубки и полипропилен/углеродные нановолокна, полученных экструзией расплава, с их свойствами. Образцы указанных наноккомпозитов испытаны на растяжение при температуре 295 К.

Радиус кольцеобразных формирований нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ)  $R_{УНТ}$  можно определить согласно уравнению:

$$(2R_{УНТ})^3 = (\pi L_{УНТ} r_{УНТ}^2) / \varphi_n, \quad (2)$$

где  $r_{УНТ}$  – радиус УНТ (УНВ),  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

Степень агрегации УНТ (УНВ)  $\chi$  можно определить с помощью формулы:

$$E_n / E_m = 1 + 11(\varphi_n / \chi)^{1,7}, \quad (3)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости наноккомпозита и матричного полимера, соответственно.

Построение зависимости  $\chi(R_{УНТ})$  показало, что она распадается на два участка при  $R_{УНТ}^{kp}$ . Для  $R_{УНТ} \geq R_{УНТ}^{kp}$   $\chi = \text{const} = 0,070$  и для  $R_{УНТ} < R_{УНТ}^{kp}$  наблюдается корреляция:

$$\chi = 1,0 - 3,72R_{УНТ}, \quad (4)$$

где  $R_{УНТ}$  дается в мкм.

Для участка зависимости  $\chi(R_{УНТ})$   $R_{УНТ} = 0,30$  мкм (кольцеобразные формирования УНТ) наблюдается небольшая эффективность УНТ (УНВ)  $dE_n/d\varphi_n = 5,9$  МПа, а при  $R_{УНТ} = 0,30-0,50$  мкм (дугообразные формирования)  $dE_n/d\varphi_n = 24,8$  МПа, т.е. величина  $dE_n/d\varphi_n$  повышается в 4,2 раза. Следовательно, открытые структуры УНТ гораздо эффективнее замкнутых в улучшении свойств наноккомпозитов.



УДК 620.22:615.28

**АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА ПОЛИКАПРОЛАКТОНА,  
НАГРУЖЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ  
ХЛОРГЕКСИДИНОМ, ДЛЯ ТЕРАПИИ ХРОНИЧЕСКИХ РАН**

**Макарец Ю.А.<sup>1</sup>, Пермякова Е.С.<sup>1</sup>, Котякова К.Ю.<sup>1</sup>, Каршиева С.Ш.<sup>1</sup>, Игнатов С.Г.<sup>2</sup>,  
Штанский Д.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

<sup>2</sup>ГНЦ прикладной микробиологии и биотехнологии

E-mail: [jl.makarets@gmail.com](mailto:jl.makarets@gmail.com)

**Ключевые слова:** волокна поликапролактона, наночастицы ZnO, хлоргексидин, множественная лекарственная устойчивость, хронические раны.

Повреждения кожного покрова являются серьезной проблемой здравоохранения, охватывающая миллионы людей во всем мире. Различные нарушения метаболизма (сахарный диабет, ВИЧ, аутоиммунные заболевания, ожирение, болезни сердца/печени/почек) влияют на нормальный процесс заживления, приводя к хроническим незаживающим ранам. Вследствие неправильного ухода за раной существует риск заражения различными патогенами, которые приводят к тяжелым осложнениям и замедленному заживлению. Поэтому разработка новых антибактериальных повязок является актуальной задачей.

В данном исследовании был синтезирован волокнистый полимерный материал, полученный методом электроформования, нагруженный наночастицами оксида цинка (ZnO) в различных концентрациях (1%, 3%, 5%), с последующей иммобилизацией хлоргексидина (ХГ) на поверхность. Наночастицы ZnO были получены путем обработки ацетата цинка гидроксидом лития в смеси этиленгликоль-вода с последующим термическим разложением. Структуру и химический состав полученных материалов изучали методами сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, что позволило подтвердить успешное введение наночастиц ZnO в структуру полимерных волокон.

Согласно полученным результатам, размер синтезированных сферических НЧ ZnO варьировался в диапазоне от 10 до 12 нм, а диаметр волокон находится в диапазоне от 300 нм до 1 мкм. Анализ ЭДС подтверждает, что основными компонентами волокон являются углерод, кислород и цинк. Также показано, что с увеличением введенного масс. % ZnO, атомная концентрация возрастает до 1,1%, 2,7%, 3,9% соответственно. Успешное введение НЧ ZnO и дальнейшее присоединение ХГ доказано методом ИК-Фурье спектроскопии. С увеличением концентрации НЧ ZnO КУС водой незначительно снижается, но поверхность остается также гидрофобной. Дальнейшая модификация ПКЛ карбоксильными группами и ХГ приводит к увеличению смачиваемости материала. Результаты биологических тестов подтверждают перспективность, высокую бактерицидную и пролиферативную активность разработанных повязок.

В ходе исследования был разработан модифицированный НЧ ZnO и ХГ волокнистый материал ПКЛ с большим потенциалом для заживления ран. Такая платформа обладает повышенной бактерицидной активностью. Данная работа показывает перспективность использования композита в различных биомедицинских приложениях, в том числе в качестве заживляющей повязки.

**Благодарность**

Данная работа была поддержана Российским научным фондом (грант №20-19- 00120-П).

УДК 54

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПВДФ ПЛЕНКИ, ПОЛЯРИЗОВАННОЙ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

**Басов Б.А., Макарова К.Т., Моисеев К.М., Осипков А.С.**

*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана*

*E-mail: mkt@bmtu.ru*

**Ключевые слова:** ПВДФ, поляризация, плазма, тлеющий разряд, пьезокоэффициент,  $\beta$ -фаза.

Поляризация является важным этапом производства полимерной сегнетоэлектрической ПВДФ пленки, предназначенным для придания ей стабильных пьезоэлектрических свойств. Метод поляризации в плазме тлеющего разряда в настоящее время не используется в производстве, однако может конкурировать с распространёнными способами поляризации как по производительности, так и по технологичности.

Целью данной работы является исследование пьезоэлектрических свойств ПВДФ пленки, поляризованной в плазме тлеющего разряда, а также структурных изменений, происходящих в пленке.

Эксперименты по поляризации в плазме тлеющего разряда проводятся на базе лаборатории «Технологии полимерных сегнетоэлектриков» МГТУ им. Н. Э. Баумана на стенде плазменной поляризации. Плазменная поляризация проводится при различных режимах, в которых варьируются такие параметры как напряжение разряда в диапазоне от 3 до 6 кВ, плотность тока от 25 до 35 мА/см, время обработки образцов от 3 до 10 минут и давление в вакуумной камере от 1,5 до 4 Па. В качестве образцов используется промышленно выпускаемая ПВДФ пленка с преобладающей  $\beta$ -фазой (Poly-K, США) толщиной 28 мкм.

Оценка степени поляризации проведена с помощью измерения пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}$  на измерительном приборе YE2730A (Sinocera Piezotronics, КНР)

Получены зависимости пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}$  от таких параметров процесса плазменной поляризации, как напряжение, плотность тока и длительность процесса.

При напряжении разряда 3,3 кВ изменение плотности тока значительного влияния на приобретаемый ПВДФ пленкой пьезоотклик не оказывает, тогда как при напряжении 4 кВ изменение плотности тока с 25 до 35 мкА приводит к повышению эффективности поляризации в 1,5 раза. При плотности тока 25 мкА/см<sup>2</sup> эффективное время поляризации составляет 9 минут, после которого дальнейшее увеличение времени обработки приводит к снижению  $d_{33}$  образцов. При плотности тока 35 мкА/см<sup>2</sup> эффективное время поляризации – 5 минут.

ИК-спектры образцов показывают увеличение доли кристаллической  $\beta$ -фазы с повышением поляризующего напряжения. Также отмечено различие между спектрами двух разных сторон одного образца, объясняющееся анизотропностью поверхностей исходной пленки и воздействием на одну из сторон плазмы тлеющего разряда.

Таким образом, метод плазменной поляризации демонстрирует как саму возможность поляризации за короткое время, так и влияние параметров плазмы тлеющего разряда на пьезоэлектрические свойства ПВДФ пленок. Для повышения значения пьезокоэффициентов требуется детальное исследование влияния всех параметров процесса поляризации, а также исследование структуры поляризованной пленки для определения структурных изменений в образцах и выявления их связи с параметрами процесса.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSN-2022-0007).

УДК 678.5.046

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОГО МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

**Малаховский С.С., Костромина Н.В., Тарасов И.В., Лукашов Н.И., Горбунова И.Ю.**

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

*E-mail: v.vinchiguerra@mail.ru*

**Ключевые слова:** химическая модификация, эпокси фосфазен, эпоксидный олигомер, физико-механические свойства.

Эпоксидные связующие для полимерных материалов занимают лидирующее место в материаловедческой области при создании легких и прочных композитов. Однако сами по себе отвержденные эпоксидные смолы не обладают достаточной прочностью. Один из способов повышения прочности таких материалов заключается в химической модификации смол. Использование модификаторов, способных встраиваться в сетку химических связей при отверждении связующего, позволяет значительно регулировать прочностные и теплофизические характеристики итоговой полимерной матрицы, что является несомненным плюсом при создании полимерных композиционных материалов.

В представленной работе использовали связующее на основе эпокси диановой смолы марки ЭД-20, где в качестве модификатора была выбрана эпокси фосфазеновая (ЭФФ) смола, синтезируемая в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Отвердителем служил 4,4'-диаминодифенилметан. Установлено, что наилучшие физико-механические и технологические свойства связующего достигаются при введении 60 масс.ч. ЭФФ в эпоксидную смолу ЭД-20.

Исследования ударной вязкости показали, что введение ЭФФ в количестве 60 масс.ч. повышает сопротивление к разрушению более чем в 2 раза. Методом динамического механического анализа показано, что введение фосфазенового олигомера повышает температуру стеклования на 20°C. Молекулярная масса участка цепи между шшивками и плотность шшивки демонстрируют различное строение сеток отвержденных смол и композиций. Системы с использованием модификатора ЭФФ не расслаиваются в процессе отверждения и остаются однофазными, доказательством чего является наличие одного пика на температурной зависимости тангенса угла механических потерь. Установлено, что значение предела прочности при растяжении разработанной композиции на 30% выше, чем у смолы ЭФФ. Предел прочности при сжатии модифицированного связующего составляет 200 МПа, значение предела прочности при изгибе модифицированного связующего в 1,5 раза превышает соответствующее значение для смолы ЭФФ.

Проведя основные физико-механические исследования по определению ударной вязкости и верхнего температурного предела эксплуатации связующих, было установлено, что химическая модификация и образование встроенной структурной сетки химических связей, отличающихся по природе олигомеров, приводит к изменению общей молекулярной организации связующего. Введение модификатора ЭФФ увеличивает плотность шшивки при отверждении связующего, при этом в сетке химических связей, благодаря объемным заместителям в структуре модификатора, увеличивается количество участков цепи, которые способствуют диссипации энергии удара. Формирование плотной сетки химических связей не приводит к повышению хрупкости отвержденных модифицированных связующих.

Установлено, что значения ударной вязкости немодифицированных связующих на основе эпокси диановой смолы и эпокси фосфазена имеют близкие значения, введение эпокси фосфазена в эпоксидную матрицу в оптимальном количестве приводит к повышению ударной вязкости более, чем на 60 %. Такое поведение модифицированных систем связано с тем, что введение эпокси фосфазенов в эпоксидную матрицу влечет формирование одновременно как более, так и менее жестких фрагментов трехмерной сетчатой структуры, областей с более «рыхлой» упаковкой структурных элементов в узлах сетки, образованных молекулами фосфазенового компонента в сравнении с немодифицированной системой. Именно эти менее плотно упакованные области являются диссипаторами энергии ударного воздействия.

Таким образом, использование эпокси фосфазенового модификатора, синтезированного в РХТУ им. Д.И. Менделеева, в оптимальном количестве позволяет повысить качество и эффективность применения связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 путем управления процессами структурообразования. При этом необходимо учитывать, что, введение эпокси фосфазенового модификатора приводит к возрастанию вязкости связующего. Только комплексный подход в изучении и применении модифицирующих добавок, позволит достигнуть высоких результатов и стабильных свойств композиций.

УДК 541.64:539.2:547.995.12

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ХИТОЗАНА

**Малык Б.В.<sup>1,2,3</sup>, Хавпачев М.А.<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт»

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт

<sup>3</sup> Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

<sup>4</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: bogdanamalyk@yandex.ru

**Ключевые слова:** хитозан, докозилглицидиловый эфир, амфифильные производные, твердофазный органический синтез, полиолефины, композиты.

Гидрофобизацию полисахаридов широко применяют для изменения гидрофильно-гидрофобного баланса и, соответственно, реологических свойств их водных растворов. Липофильные взаимодействия введенных боковых заместителей приводят к агрегированию макромолекул в водной среде с образованием наночастиц со структурой «ядро-оболочка», мицелл или гелей в зависимости от концентрации полимера, температуры, количества заместителей и длины их алкильных цепей. Подобные производные хитозана используют в основном для разработки амфифильных средств доставки лекарств, для очистки поверхности воды от масляных загрязнений, в том числе с последующей регенерацией масел, в качестве разделительных мембран, а также для стабилизации эмульсий «масло в воде» в косметических композициях. Введение в хитозан гидрофобных заместителей повышает также его антибактериальную активность и коагулирующую способность при применении в качестве кровеостанавливающих средств. Гидрофобизацию осуществляют введением алкильных заместителей различной длины в структуру хитозана за счет реакций его аминогрупп с кислотами или их ангидридами (ацилированные производные) или взаимодействием с альдегидами с последующим восстановлением азометиновых связей до вторичных аминов (алкилированные производные).

В настоящей работе была изучена механохимическая реакция алкилирования хитозана при взаимодействии с докозилглицидиловым эфиром в отсутствие растворителей в условиях сдвиговых деформаций в двухшнековом экструдере.

Синтез проводили в опытно-промышленном двухшнековом экструдере марки «Verstorff» с диаметром шнеков 40 мм при температуре 180 °С для получения хитозана и при 50 °С при получении производного. Использовали 5-кратный мольный избыток NaOH, что существенно ниже, чем в известных суспензионных способах (не менее 10 молей NaOH на 1 звено хитина). Установлены следующие характеристики полученного хитозана: средневязкостная молекулярная масса 100 кДа, степень деацетилирования по данным потенциометрического титрования и ЯМР анализа – 0.9. Алкилирующий реагент марки HAGE22 (SACHEM Europe B.V., CAS-№ 20920-10-9) с содержанием основного вещества 99% получен в качестве образца для исследований и использован без дополнительной очистки. Образец очищали экстракцией непрореагировавшего реагента ацетоном, сушили в вакуумном шкафу при комнатной температуре. Степень замещения полученного производного рассчитывали по данным элементного анализа по соотношению C/N. Согласно расчетам, она составляет чуть менее 0.01, что соответствует порядка 5-6 заместителей на макромолекулу хитозана при степени полимеризации 617.

Исследовано влияние химической структуры наполнителя и матрицы, способа смешения и соотношения компонентов на структуру и физико-механические характеристики наполненных материалов на основе полиолефинов и хитозана. Композитные пленки на основе полиэтилена и полипропилена имеют удовлетворительные механические характеристики при содержании модифицированного природного наполнителя 20 мас.%. С увеличением содержания природного наполнителя растет влагопоглощение образцов, что является благоприятным фактором, повышающим склонность полученных материалов к биодеструкции в дальнейшем.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, тема FRES-2024-0001.

УДК 678.6

## СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ПОНИЖЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

**Малышев А.М., Тарасов И.В., Кирьянова Ю.Д., Сиротин И.С.**

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

*E-mail: et-spr@yandex.ru*

Ключевые слова: эпоксидные смолы, антипирены, композиционные материалы.

Растущие с каждым годом технические возможности человечества позволяют создавать высокотехнологичные материалы для различных изделий, функционирующих в тяжелых условиях и испытывающих огромные нагрузки. Растут и требования, предъявляемые к новым материалам. В последние десятилетия были достигнуты серьезные успехи в области композиционных материалов, в частности, полимерных (ПКМ). Угле- и стеклопластики вытесняют ставшие привычными металлы и композиты на их основе во многих важнейших отраслях: авиа- и ракетостроении, медицине, строительстве и т.д.

Наибольшее распространение в качестве полимерной матрицы в ПКМ получили эпоксидные смолы, т.к. они сравнительно дешевы и обладают при этом достаточно высокими физико-механическими показателями. Ограничивающим фактором, сужающим сферу их применения, является горючесть.

Обычно для снижения горючести применяются галогенсодержащие антипирены, однако их использование наносит существенный вред окружающей среде. Альтернативой является модификация эпоксидных смол антипиренами на основе фосфора, среди которых достаточно перспективными видятся органофосфазены.

В последние годы было проведено множество исследований модификации как эпоксидных олигомеров, так и сшивающих агентов (отвердителей) линейными и циклическими хлорфосфазенами. Наибольшего успеха удалось достичь при химической модификации производных фенола гексахлорциклотрифосфазеном (ГХФ), однако полученные эпоксифосфазены обладали более высокими показателями вязкости по сравнению с базовыми марками эпоксидных смол, например ЭД-20.

В целях снижения вязкости была отработана методика, заключающаяся в снижении функциональности ГХФ посредством замещения фенолом нескольких атомов хлора. К полученной смеси фенокси-хлорфосфазенов со средней функциональностью 3 для замещения оставшихся атомов хлора добавлялся избыток бисфенола А в мольном соотношении 1:6, 1:9 и 1:12. На основе смеси гексазамещенного фосфазена и бисфенола реакцией с эпихлоргидрином в присутствии КОН были синтезированы эпоксидные смолы с эпоксидным числом 13,5%, 16,5% и 19,7%. Полученные вещества – вязкие жидкости от бурого до желтого цвета.

С увеличением содержания в смеси бисфенола вязкость полученных олигомеров, ожидаемо, значительно уменьшилась, а эпоксидное число приблизилось к значению для базовых эпоксидиановых олигомеров, что позволяет использовать полученные смеси олигомеров не только в качестве модификатора для базовых марок, но и непосредственно в качестве связующего в изделиях из ПКМ. Полученные композиции были охарактеризованы с использованием MALDI-TOF, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , ДСК и элементного анализа.



УДК 54-4

## НОВЫЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ГЕЛИ, ПРИВОДИМЫЕ В ДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИЕЙ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО

**Мальфанов И. Л., Проскуркин И. С., Лаврова А. И.**  
*Балтийский федеральный университет имени И. Канта*  
*E-mail: IMalfanov@kantiana.ru*

**Ключевые слова:** реакция Белоусова-Жаботинского, комплексы рутения, автоколебательные хемомеханические гели, цифровая безмасочная фотолитография, двумерные фигуры из автоколебательных гелей, химические логические элементы.

Разработка автоколебательных хемомеханических гелей, приводимых в действие колебательной реакцией Белоусова-Жаботинского (БЖ) и демонстрирующих периодические автономные изменения химических, физических свойств и геометрических параметров, является активно развивающимся направлением исследований. Такие гели могут применяться для разработки искусственных мышц (актуаторов) для мягких роботов и создания устройств для передачи и обработки сигналов с использованием распространяющихся химических волн.

Как правило, для создания таких гелей исследователи встраивают катализаторы БЖ реакции (например, комплексы рутения) в линейные цепи сшитого N,N'-метиленабисакриламидом N-изопропилакриламида. При погружении полученного геля в водный БЖ раствор без катализатора (БКБЖ) (например, содержащий бромат натрия, малоновую и серную кислоты), внутри геля начинаются периодические изменения степени окисления комплекса, которые вызывают периодические изменения объема геля, т. е. механические колебания. Обычно в таких гелях сшивки каталитически не активны. Мы предположили, что присутствие в геле каталитически активного кросслинкера совместно с каталитически активным фрагментом в линейной цепи полимера способно значительно увеличить амплитуду механических колебаний геля.

Для реализации этого подхода, мы синтезировали гель, содержащий, каталитически активный монокросслинкер - бис(2,2-бипиридин)(N4,N4'-бис[(3-(2-метилпроп-2-енамидо)пропил][2,2'-бипиридин]-4,4'-дикарбоксамид) рутения(II) хлорид, сшивающий полимерные цепи N-изопропилакриламида, и катализатор (5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(2,2-бипиридин) рутения(II) хлорид, встроенный в линейную цепь полимера. Гель был синтезирован сополимеризацией катализаторов с N-изопропилакриламидом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислотой.

В водном БКБЖ растворе гель расширяется (сжимается), когда катализатор находится в окисленном (восстановленном) состоянии. Периодические изменения линейного размера кусочка геля составляют около 11%, что больше, чем у геля на основе одного монокросслинкера (5%) и геля на основе катализатора только в линейной цепи (7%), сшитого каталитически неактивным N,N'-метиленабисакриламидом.

Катализаторы были применены для синтеза гелей на основе акриламида. Полученные гели демонстрируют малую амплитуду механических колебаний (<1%), но хорошо проводят химические волны и могут быть синтезированы фотополимеризацией.

Для получения автоколебательных гелей в виде двумерных фигур методом фотополимеризации, создана новая, чувствительная к видимому свету, система фотоинициаторов [(5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(2,2-бипиридин) рутения(II) хлорид/натрия бромат/малоновая кислота].

С помощью разработанной системы, методом цифровой безмасочной фотолитографии были созданы построения из двумерных гелевых фигур, функционирующие при погружении в БКБЖ раствор как: логический элемент «И», в котором химическая волна на выходе возникает только при одновременном приходе химической волны на каждый из двух входов;

химический диод, проводящий химические волны только в одном направлении;

химический триггер, в котором химическая волна на выходе возникает только при одновременном приходе химической волны на каждый из трех входов.

В заключение: мы создали новый автоколебательный хемомеханический гель, демонстрирующий значительную амплитуду механических колебаний; разработали новую, иницируемую видимым светом, систему фотоинициаторов для получения методом цифровой безмасочной фотолитографии двумерных фигур из автоколебательных гелей; получили гелевых фигуры и их построения, функционирующие при погружении в БКБЖ раствор как логический элемент «И», химический диод и химический триггер.

### Благодарность

Это исследование получило финансовую поддержку из гранта № 24-11-00347 Российского научного фонда (РНФ).

УДК 678.5, 667.613

**УМЕНЬШЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИАМИДА,  
ИЗГОТОВЛЕННОГО ПО АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**  
**Бибикина Н.Б., Борисов В.Н., Лысенко О.В., Мамаева Ю.А., Миронова М.А.**  
*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. акад. Е.И. Забабахина*  
*E-mail: bvn@vniitf.ru*

Ключевые слова: аддитивные технологии, полиамид, шероховатость, адгезия, лакокрасочное покрытие (ЛКП).

В настоящее время создание изделий различной конфигурации из полимерных материалов с помощью аддитивных технологий находит все большее применение в различных областях промышленности. Однако, при изготовлении полимеров методом 3Д-печати возникает ряд трудностей, связанный с необходимостью дальнейшей постобработки деталей для уменьшения шероховатости и осыпаемости поверхностного слоя.

Целью работы являлось исследование по уменьшению шероховатости поверхности образцов полиамида, изготовленных из порошка FS3302PA по технологии селективного лазерного спекания (SLS).

В настоящей работе исследовано влияние растворов и паров неорганических кислот, а также системы ЛКП на шероховатость поверхности образцов полиамида, изготовленных по аддитивной технологии. Измерение шероховатости поверхности образцов проводили с помощью оптического профилометра.

Проведенные исследования показали, что воздействие растворами азотной кислоты на поверхность образцов полиамида приводит к снижению значения шероховатости поверхности до Ra 2,3 мкм, однако, происходит изменение геометрических параметров образцов вследствие размягчения поверхностного слоя. Наилучшие результаты по шероховатости поверхности получены после нанесения системы ЛКП, достигнуто уменьшение значений шероховатости с Ra 4,75 мкм (в исходном состоянии) до Ra 1,82 мкм. Для оценки качества сцепления системы ЛКП с поверхностью полиамида была определена адгезия, значение которой соответствует 0 баллу (наивысшему) по ГОСТ 31149-2014.

По результатам исследований установлено, что оптимальным из опробованных способов улучшения шероховатости поверхности образцов полиамида, изготовленных по аддитивной технологии, является нанесение системы ЛКП (грунт Luxens (1 слой) и эмаль Luxens (2 слоя) ТУ 20.30.12-025-53934955-2017).

УДК 67.017

## КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(ЭТИЛЕН-ВИНИЛАЦЕТАТА) С ТИТАНАТОМ СВИНЦА ДЛЯ ОСЛАБЛЕНИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

**Мамин Э.А.<sup>1,2</sup>, Бурмистров И.Н.<sup>1,3</sup>, Ермоленко А.В.<sup>4</sup>, Шевелев А.А.<sup>4</sup>, Колесников Е.А.<sup>3</sup>, Хайдаров Б.Б.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

<sup>2</sup> *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

<sup>3</sup> *Национальный исследовательский технологический университет МИСиС*

<sup>4</sup> *Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.*

*E-mail: yeldar443@mail.ru*

**Ключевые слова:** титанат свинца, этилен-винилацетат, композит, гамма-излучение, экранирование.

В последние годы возрос интерес к исследованию влияния ионизирующего излучения на электронные устройства, особенно в медицинских или аэрокосмических приложениях, а также на ядерных установках, например, для прогнозирования последствий того, как аварийные вспышки радионуклидов влияют на электронное оборудование. Также, воздействие ионизирующего излучения связано с определенной опасностью для здоровья человека и других биологических организмов. Вследствие этого, возникают ограничения на применение этих устройств, в частности на элементы энергетических ячеек в атомной промышленности. Это также ужесточает требования к материалам и устройствам для дальних космических полетов, как пилотируемые, так и беспилотные.

Область применения излучателей широка и в последние годы расширяется. Этот факт стимулирует поиск новых радиопротекторных материалов, обладающих оптимальными эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционными материалами защиты от ионизирующего излучения. Это, в свою очередь, побуждает к использованию полимерных композитов в конкретных случаях. При этом сама полимерная матрица прозрачна для излучения и разрушается под его воздействием. Радиозащитные свойства в этом случае обусловлены функциональными абсорбирующими наполнителями, например свинец и оксиды свинца

Целью данного исследования является разработка высоконаполненных композитов на основе ЭВА – титанат свинца, а также выяснение зависимости коэффициента поглощения и механических характеристик от массового содержания титаната свинца. Исследования в этой области создадут основу для производства новых доступных композитов с радиозащитными свойствами для применения в медицинских и исследовательских устройствах. Кроме того, как было показано ранее, титанат свинца можно синтезировать из свинцовосодержащих сточных вод промышленных производств. При этом спекание наполнителя в керамические конструкции и капсулирование полученного таким образом титаната в полимерную матрицу делает его безопасным для использования. В результате работы были получены композиты с различным и высоким содержанием титаната свинца ( $PbTiO_3$ ) – 70, 80, 90% в матрице из сополимера этилена и винилацетата. Образцы композитов имеют низкую плотность, хорошие механические свойства и поддаются вторичной переработке методами высокопроизводительной экструзии и литья под давлением.

Исследованы также механические характеристики и ослабление рентгеновского излучения. Исследование проведено для эмиссии изотопов  $^{137}Cs$ ,  $^{60}Co$  и  $^{241}Am$  с энергиями 0,6617 МэВ, 1,332/1,173 МэВ и 0,0595 МэВ соответственно. Исследование радиационно-защитных свойств показало, что благодаря низкой плотности и хорошему распределению мультимодальных частиц титаната массовый коэффициент ослабления композита, содержащего 90 мас.% титаната свинца, превосходит металлическую фольгу свинца при облучении от источника  $^{60}Co$  и лишь немного уступает свинцу при облучении  $^{137}Cs$ . Удлинение при растяжении при разрыве снижается с 460% для образца с 70% массовой долей до 6% для образца 90% массовой долей.

УДК 577.322

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ АГЛОМЕРАТОВ КОЛЛАГЕНА ВО ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

**Марков Д.П.<sup>1</sup>, Лихачев А.И.<sup>1</sup>, Нащекина Ю.А.<sup>1,2</sup>, Павлов С.И.<sup>1</sup>, Сироткина М.Ю.<sup>2</sup>, Нащёкин А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе

<sup>2</sup> Институт цитологии РАН

E-mail: markovdan@mail.ioffe.ru

**Ключевые слова:** фибриллярная форма коллагена, структурирование белков, электрохимическое ориентирование, агломераты.

Коллаген, как неотъемлемая составляющая внеклеточного матрикса, играет ключевую роль в структурной организации различных тканей организма, поддерживая их функциональность и целостность. В процессе биосинтеза клетки формируют комплексные структуры коллагеновых волокон, которые определяют механические и биохимические свойства тканей. В свою очередь, нарушения в структуре и ориентации коллагеновых волокон могут привести к серьезным ухудшениям функциональных свойств тканей и органов. Для решения подобных проблем активно разрабатываются методы тканевой инженерии, направленные на создание биосовместимых и механически прочных материалов, способных восстанавливать структуру и функцию поврежденных тканей.

Одним из актуальных подходов к решению данной задачи является использование электрохимического ориентирования коллагена. Благодаря изменению конфигурации электромагнитного поля можно управлять ориентацией молекул коллагена в жидкости. Однако, для эффективного контроля над макро- и микроструктурой конечной тканевого материала требуется углубленное представление о динамике молекул коллагена в электрическом поле, что сильно затруднено ввиду нанометровых масштабов одиночной молекулы коллагена (длина 300 нм, диаметр порядка 1.5 нм).

Поэтому целью нашей работы являлись визуализация процесса и анализ динамики молекул коллагена при их электрохимическом ориентировании. В экспериментах использовались растворы белопептидного коллагена I типа с различными концентрациями (9.22, 4.61, 2.03, 1.15 мг/мл), полученного методом химической экстракции из крысиных хвостов. Концевые телопептиды, традиционно приводящие к самопроизвольному фибриллогенезу – удалялись с помощью пепсина. Растворы поочередно помещались в ячейку с проволочными электродами с зазором 3 мм, к которым прикладывалось напряжение 10 В. При этом происходил электролиз воды в растворе коллагена, приводящий к формированию градиента рН между электродами.

Визуализация электрохимического ориентирования осуществлялась с помощью видеофиксации процесса на поляризационном микроскопе (МПС-2) с добавлением в оптический тракт фазовой цельно-волновой пластинки первого порядка. Положительный двулучепреломляющий материал, такой как молекулы коллагена, упорядоченные вдоль медленной оси, с помощью пластинки формируют голубой цвет, а молекулы, перпендикулярные медленной оси - фиолетовый.

Процесс миграции молекул коллагена во внешнем электрическом поле фиксировался с помощью высокочувствительной камеры, после чего файлы конвертировались в последовательность кадров с временной дорожкой с помощью программного пакета ImageJ. Для каждого эксперимента покадрово отмечались траектории видимых частиц-агломератов коллагена. По отмеченным траекториям производился расчёт средней и мгновенной скоростей каждой из частиц-агломератов. Стоит отметить, что, ввиду нанометровых масштабов коллагена и отсутствия возможности их разрешения в оптический микроскоп, в данной работе динамика видимых агломератов, составленных из некоторого числа молекул коллагена, сопоставляется с реальной динамикой молекул коллагена.

Для каждого раствора коллагена было построено по 10 траекторий. Средняя скорость агломератов для концентрации 9.22 мг/мл составила  $33.1 \pm 3.5$  мкм/с, для концентрации 4.61 мг/мл -  $46.4 \pm 3.5$  мкм/с, для концентрации 2.03 мг/мл -  $43.4 \pm 3.5$  мкм/с, и для концентрации 1.15 мг/мл -  $40.5 \pm 3.5$  мкм/с. Результаты показали, что концентрация коллагена практически не влияет на скорость пролёта видимых агломератов при электрохимическом ориентировании и составляет порядка 35-45 мкм/с. При этом изменяется скорость образования области обеднения: при больших концентрациях коллагена объём в области изоэлектрической точки обедняется медленнее.

Таким образом, понимание механизмов дрейфа и траекторий движения агломератов коллагена во внешнем электрическом поле позволяет контролировать параметры фибриллярной структуры коллагена: диаметр фибрилл, их нативность и толщину.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение No. 21-74-20120).

УДК 678:073:661:481

## РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОВЫШЕННОЙ СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬЮ К ДЕФОРМАЦИЯМ ПОД НАГРУЗКОЙ

**Петрова П.Н., Маркова М.А., Федоров А.Л.**

*ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения РАН» обособленное подразделение*

*Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН*

*E-mail: markovamusa@mail.ru*

**Ключевые слова:** ПТФЭ, углеродные волокна, пластическое деформирование, физико-механические характеристики, модуль ползучести, износ.

Несмотря на химическую стойкость, низкий коэффициент трения и широкий рабочий температурный диапазон, применение ПТФЭ ограничено из-за высокой ползучести и низкой износостойкости. Даже использование армирующих волокнистых наполнителей не всегда способствует улучшению физико-механических свойств композитов. Однако высокий потенциал ПТФЭ как матрицы для создания полимерных композитов на сегодняшний день далеко не исчерпан, и исследования, нацеленные на разработку новых технологических методов для повышения прочностных характеристик и снижения ползучести ПТФЭ и его композитов продолжают и являются актуальными. Один из таких методов - твердофазная структурная модификация полимеров путем пластической деформации для создания высокоориентированного состояния.

Целью данной работы является разработка технологий получения высокопрочных композитов на основе ПТФЭ, обладающих повышенной прочностью и сопротивляемостью к деформациям под нагрузкой. Для этого использованы технологии, основанные на использовании процессов пластической деформации полимерных заготовок, сопровождающемся ее формоизменением. Первая технология заключается в контролируемом пластическом деформировании, сопровождающемся изменением толщины и длины заготовки при постоянстве ее ширины (технология №1), что обеспечивается конфигурацией пресс-формы. При использовании технологии №2 и №3 пластического деформирования изменяются все параметры заготовки, отличия состоят в использовании разных схем деформирования и оборудования. Заготовки получены из ПТФЭ марки ПН (ГОСТ 10007-80), а также из полимерных композитов, содержащих углеродные волокна марки УВИС-АК-П в количестве 5 масс. %, полученный с использованием метода поэтапного введения наполнителя через концентрат, где соотношение системы «концентрат-полимер» составляло 50/50.

Анализ результатов физико-механических исследований показал изменения не только в количественных значениях, но и в характере кривых «напряжение-относительное удлинение». Установлено, что применение технологии пластического деформирования приводит к существенному повышению прочности и сопротивляемости материалов к деформациям ползучести. Наиболее прочными являются материалы, полученные по технологии №1, однако для этих образцов характерна анизотропия свойств, связанное с ориентацией макромолекул и углеродных волокон по направлению течения материала. Наиболее высокой сопротивляемостью к деформациям ползучести характеризуются ПТФЭ и композиты, полученные с использованием технологии №2 и №3. Это связано с тем, что обеспечение разнонаправленной ориентационной вытяжки в процессе пластического деформирования полимерной заготовки приводит к формированию взаимосвязанных переплетенных фибрилл, локализованных не только в межламеллярных (межкристаллитных) пространствах, но и в межфазных областях полимер-наполнитель. Формирование подобной структуры приводит к получению изотропных полимерных материалов. ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что при использовании пластической деформации ПТФЭ и его композитов изменяется спиральная конформация макромолекул: переход с конформации  $13_6$  к более стабильной конформации  $15_7$ , в которой усилены как межмолекулярные связи между макромолекулами, так и внутримолекулярные связи между атомами в макромолекулах, что существенно замедляет процесс развития деформации в образце под нагрузкой.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработаны технологии пластического деформирования полимерных заготовок, позволяющие получать полимерные материалы с повышенной в 1,5-3,5 раза прочностью и сниженной 8-25 раз ползучестью при растяжении по сравнению с ПТФЭ и ПКМ, полученных по стандартной технологии.

### **Благодарности**

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ №122011100162-9 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН, грант №13.ЦКП.21.0016. Структурные исследования были проведены при финансовой поддержке гранта Главы Республики Саха (Якутия).



УДК 544.25

## СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК РВТТТ-<sup>8</sup>O

**Маряевская А.В., Иванов Д.А.**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: alina.maryasevskaya@yandex.ru

**Ключевые слова:** сопряженные полимеры, самоорганизация в тонких пленках, рентгеновское рассеяние.

Органические сопряженные полимеры (ОСП) - интересные, но сложные синтетические материалы. Их механические и оптоэлектронные свойства, которые обусловлены присутствием как полимерных, так и органических компонентов, делают их весьма привлекательными кандидатами для применения в различных устройствах органической электроники. ОСП состоят из сопряженных элементов, которые определяют большинство присущих им оптоэлектронных свойств, однако конечная производительность устройств на их основе в значительной степени определяется их способностью к самоорганизации в твердой фазе, которая, в свою очередь, зависит от природы солибилизирующих боковых цепей. В последнее время в качестве инструмента для улучшения допирующих свойств сопряженных полимеров используют полярные короткие боковые цепи на основе олиго(этиленгликоля) (ОЕГ), который благодаря своей гидрофильности улучшает смешиваемость полимера с полярными химическими добавками. Несмотря на существенные преимущества боковых цепей на основе ОЕГ, их более низкая кристалличность по сравнению с соответствующими алкильными цепями приводит к образованию менее упорядоченной структуры ОСП и ухудшению их транспортных свойств.

В данной работе представлены структурные исследования ОСП на основе РВТТТ, в боковые цепи ОЕГ которого введена одна эфирная группа (РВТТТ-<sup>8</sup>O). В отличие от стандартных боковых цепей из ОЕГ, добавление эфирной группы улучшает средство между полимером и допантом, но не разрушает предпочтительную ламеллярную структуру РВТТТ. Влияние высокотемпературной механической натирки тонких пленок данного ОСП, а также воздействие селективных растворителей на ориентацию ламеллярной фазы было изучено с помощью *in situ* экспериментов по рентгеновскому рассеянию в геометрии скользящего пучка с использованием синхротронного источника. Было показано, что после получения мезофазы в результате нагрева пленки РВТТТ-<sup>8</sup>O выше температуры плавления добавление неполярных растворителей (гептана и гексана) приводит к набуханию мезофазы и ограниченному увеличению положения фундаментального пика с 19 до 27 Å. Примечательно, что одновременно с этим не происходит изменения расстояния, отвечающего за π-π стэкинг, что свидетельствует о том, что растворитель не проникает между основными цепями, а селективно воздействует на боковые цепи. При увеличении полярности растворителя наблюдается растворение пленки с последующей перекристаллизацией ее и образованием планарно ориентированных слоев, стандартно наблюдаемых до высокотемпературной механической натирки с экваториальной ориентацией пика π-π стэкинга.

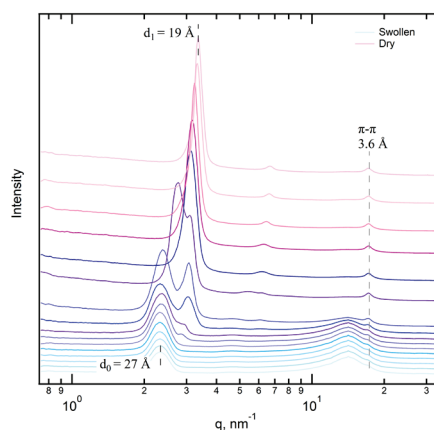


Рисунок 1. Спектры

### Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-30005).

УДК 547.458.61

**ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КРАХМАЛА С ХИТОЗАНОМ, УСИЛЕННЫЕ  
НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА**

**Масленникова М.С., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*E-mail: masrita1414@gmail.com*

Ключевые слова: крахмал, хитозан, наночастицы диоксида титана, прочность, биодegradация.

В последнее время одной из самых серьёзных экологических проблем стало резкое увеличение количества перерабатываемых отходов из полимерных материалов. При этом по данным организации Plastics Europe за 2021 год около 44% пластика используется в качестве упаковочного материала, подавляющее большинство которого изготавливают из синтетических полимеров на основе нефтяного сырья. Значительный вклад в ухудшение экологической обстановки так же внесло использование одноразовой упаковки и средств индивидуальной защиты, особенно в период пандемии Covid-19.

Одним из возможных путей снижения нагрузки на окружающую среду является создание упаковочных материалов на основе природных полимеров, в частности, полисахаридов - крахмала (КР) и хитозана (ХТЗ). Это обусловлено их биосовместимостью, способностью к биодegradации и доступностью сырья.

Целью работы явилось получение плёночных материалов с удовлетворительными физико-механическими свойствами на основе ХТЗ и КР, модифицированных наночастицами  $TiO_2$ . Выбор последнего обусловлен его уникальными свойствами, среди которых: биосовместимость и фотокаталитическая активность. Плёнки на основе полисахаридов получали методом полива из раствора. Для совмещения ХТЗ и КР в растворе крахмал был модифицирован привитой полимеризацией акриламида, что обеспечило его растворимость во всем диапазоне значений рН среды. С целью повышения физико-механических и появления бактерицидных свойств плёнок в композицию вводили наночастицы (НЧ)  $TiO_2$  размером 108 нм. Методом испарительной сушки были получены плёночные образцы. Исследована структура композиций методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Изучены физико-механические свойства образцов и их способность к биодegradации.

Введение НЧ  $TiO_2$  в концентрации до 2 масс.% способствует увеличению прочностных характеристик плёнок в 3,2 раза по сравнению с образцом, не содержащем НЧ. При дальнейшем увеличении содержания НЧ происходит снижение прочности материалов. Наибольшее значение прочности при разрыве составляет 26 МПа при деформации 8 %.

Следует отметить, что при удовлетворительных прочностных характеристиках при растяжении, плёнки оказались хрупкими на изгиб. В связи с этим плёнки дополнительно модифицировали глицерином (ГЛЦ) в качестве пластификатора. Введение ГЛЦ способствовало увеличению эластичности материалов. Удивительными оказались результаты по прочности композиции, содержащей 25 масс.% ГЛЦ и 2 масс.% НЧ  $TiO_2$ . На деформационной кривой наблюдается ярко выраженное плато вынужденно-эластической деформации, прочность на разрыв возрастает до 30 МПа при деформации – 12 %. Наблюдаемые показатели превышают соответствующие характеристики плёнок на основе модифицированного КР, представленные в литературе - 15 МПа и синтетических упаковочных материалов - 22 МПа.

Плёнки являются биоразлагаемыми, т.е. способными использоваться микроорганизмами в качестве источников питания, что было доказано при воздействии на плёнки грибка *Aspergillus niger* – наиболее активного биодegradанта различных промышленных материалов в природных условиях.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 23-74-10069).

УДК 691

## БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

**Масталыгина Е.Е.<sup>1,2</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>1,3</sup>, Бровина С.Д.<sup>1</sup>, Леонова И.Б.<sup>1</sup>, Чердынцева Т.А.<sup>3</sup>,  
Попов А.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова

<sup>2</sup> Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

E-mail: elena.mastalygina@gmail.com

**Ключевые слова:** полимолочная кислота, биоразлагаемый полимер, антимикробный эффект, крейзинг, соли меди.

Полимолочная кислота (полилактид, ПМК) является одним из перспективных биоразлагаемых полимеров для применения в изделиях различного назначения. ПМК характеризуется способностью к биоразложению в условиях повышенных температур (промышленное компостирование) и высокими технологическими свойствами по сравнению с другими биоразлагаемыми полимерами. Однако, основным его недостатком является повышенная хрупкость получаемых изделий, что обуславливает перспективность разработки технологий его пластификации.

Актуальным является направление функционализации ПМК с целью придания материалам антимикробной активности. В качестве антимикробных добавок исследовали соединения меди (гидраты сульфата и нитрата меди (II)). Выбор соединений меди обусловлен тем, что они обладают доказанными бактерицидными свойствами, а также является относительно низкой стоимостью.

Материалы, исследованные в работе, получали путём структурной модификации (крейзинга) предварительно спрессованных изотропных плёнок ПМК марки PLA Ingeo 4043D (Nature Works, LLC (США)). Этот способ модификации заключается в деформации полимера в адсорбционно-активной среде (ААС), что приводит к пластификации хрупкой ПМК, с одной стороны, за счёт перестройки структуры (формируется система ориентированных и разобоченных фибрилл диаметром 5-20 нм) и позволяет вводить функциональные добавки, растворённые в ААС, с обеспечением закрепления добавки в полимере и ее равномерного распределения, с другой стороны. ААС представляла собой смеси дистиллированной воды и этилового спирта (50/50 об.%) с растворёнными функциональными добавками в виде сульфата меди (II) (1,6 мас.%) ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (5-ти водный, ХЧ)) или нитрата меди (II) (20 мас.%) ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  (3-х водный, ХЧ)). Структурная модификация в ААС проводилась путем вытяжки до 350% ( $\lambda=4,5$ ). В качестве референта использовали образец ПМК, подвергнутый крейзингу в ААС без добавок.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что добавки равномерно распределились в толще ПМК в виде частиц наноразмерного уровня. Показано, что структурная модификация ПМК положительно сказывается на механических свойствах материала. Предел прочности при растяжении увеличивался с 45 до 75 МПа, при введении добавки до 82-110 МПа. Наблюдается заметный эффект пластификации ПМК: значения эластичности увеличивались на 50-60%. Введение добавок способствовало армированию ПМК с увеличением предела прочности и модуля упругости при растяжении.

По результатам анализа скорости диффузии антимикробной добавки показано, что срок пролонгированного действия определяется растворимостью соединения в воде. Установлено, что наиболее активное выделение добавки происходит в первые 8 суток нахождения образца в водной вытяжке, что может быть связано с вымыванием добавки с приповерхностных слоёв. Затем высвобождение добавки проявляется в результате постепенного гидролиза ПМК, и скорость высвобождения ионов меди замедляется.

Для определения антимикробных свойств материалов, изучали характер роста наиболее распространённых патогенных микроорганизмов на агаризованных средах с образцами: грамотрицательные *Escherichia coli*, грамположительные *Staphylococcus aureus* и дрожжи *Candida guilliermondii*. Образцы с добавкой проявили значительное антимикробное действие в отношении *S. Aureus*, более слабый ингибирующий эффект наблюдался по отношению к *E. coli*. При изучении экотоксичности материалов наблюдался незначительный спад численности инфузорий *Tetrahymena* при концентрации ионов меди в вытяжке 0,003 мас.%. Таким образом, необходимо чётко дозировать содержание нитрата меди в материале для обеспечения антимикробного эффекта, с одной стороны, и нетоксичности, с другой.

Полученные результаты могут быть применены для создания антимикробных материалов на основе ПМК, которые в дальнейшем могут использоваться в производстве медицинских, гигиенических изделий, а также пищевой упаковки. Имеется потенциал в применении метода крейзинга для придания антимикробных свойств не только пленочным материалам, но и волокнам.

### Благодарность

Испытания проведены с использованием научного оборудования центров коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и ИБХФ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-00076.

УДК 547.639.5+541.64

## СИНТЕЗ ПИЛЛАР[N]АРЕНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ С ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**Махмутова Л. И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

*E-mail: LIMakhmutova@kpfu.ru*

**Ключевые слова:** макроциклы, «гость-хозяин», пирен, поликонденсация.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к использованию пирена в качестве органических проводников для применения в материаловедении и органической электронике. Новые технологии, основанные на органических полупроводниках, способствуют развитию таких устройств, как органические светоизлучающие диоды (OLED), органические фотоэлектрические элементы (OPV), органические полевые транзисторы (OFET) и другие. Однако полициклические ароматические углеводороды также являются одними из наиболее мутагенных и канцерогенных токсичных загрязнителей. В связи с чем одной из актуальных задач современной супрамолекулярной химии является синтез рецепторов селективных по отношению к полиароматическим соединениям, в частности к пирену. В последнее время в литературе описано большое количество макроциклических соединений, способных образовывать различные супрамолекулярные системы, чувствительные к полиароматическим структурам. Так, ранее были получены комплексы  $\beta$ -циклодекстринов, содержащие сульфатные фрагменты, с производными пирена, чувствительные к внешним химическим раздражителям, таким как: температура, изменение pH среды, ионной силе среды и органическим растворителям (диметилсульфоксид). Однако у всех этих систем есть недостатки, главный из которых заключается в трудной синтетической доступности самой макроциклической платформы. В связи с этим, в последние годы особое внимание уделяется синтетически легкодоступному классу макроциклических соединений - пиллар[n]аренам. Пиллар[n]арены - класс пара-циклофанов, состоящий из гидрохиноновых звеньев, соединённых в общую макроциклическую систему. Размеры макроциклической полости пиллар[n]аренов варьируются в зависимости от количества гидрохиноновых звеньев. Наиболее изученным является пентамерный гомолог пиллар[n]аренов - пиллар[5]арен. Однако размеров полости пиллар[5]арена недостаточно для связывания полиароматических молекул. В связи с чем в представленной работе нами был разработан подход к получению гептамерного гомолога пиллар[n]аренов, содержащего гидроксильные группы и способного образовывать комплексы включения с молекулами пирена.

В данной работе разработан оригинальный способ получения пиллар[7]арена, содержащего свободные гидроксильные группы. Методами УФ и ЯМР спектроскопии показана способность синтезированного пиллар[7]арена взаимодействовать с полициклическим ароматическим углеводородом - пиреном. Величина константы ассоциации и стехиометрия комплекса пиллар[7]арен-пирен составили  $\lg K_a$  4.1 и 1:1 соответственно. Пространственная структура образующегося комплекса была подтверждена методами спектроскопии ЯМР 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY и DOSY.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-10166.

УДК 541; 546.711: 538.214

## ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ТЕРМОПЛАСТАХ АКЦЕПТОРАМИ КИСЛОРОДА

**Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Кяров А.А.**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
mmurali@mail.ru*

**Ключевые слова:** термопласт, стабилизация, металлы переменной валентности, акцептор кислорода, термоокислительная деструкция, индукционный период окисления.

В процессах получения, переработки и эксплуатации термопласты загрязняются примесями металлов переменной валентности, склонных к каталитической активности в деструктивных окислительно-восстановительных реакциях. Часто термопласты приходится очищать от них, что требует дополнительных операций. В работе показано, что введение в матрицу термопластов активных акцепторов кислорода, в частности, наномодификаторов – ультрадисперсных металлических сред УДС Z (например, смеси Fe/FeO и др.), Z превентивно устраняет вредное влияние примесных металлов на свойства термопластов.

Набор реакций с участием примесных металлов может быть представлен двумя группами:

1. группа «вредных» реакций, реализующих термоокислительную деструкцию;
2. группа «полезных» реакций, ингибирующих термоокислительную деструкцию.

Набор «вредных» реакций демонстрирует, что спектр вредного влияния металлов переменной валентности на полимер чрезвычайно широк. В силу этого предотвращение термоокислительной деструкции термопластов, инициируемой и катализируемой соединениями металлов гораздо сложнее, чем чистых полимеров. Существующие технологические и химические методы дезактивации примесей металлов крупнотоннажных полиолефинов, с технико-экономической точки зрения, высокочрезвычайно затратные.

Существуют два подхода для ингибирования термоокислительной деструкции полимеров: цепная и нецепная антиокислительная стабилизация. Первый подход связан с дезактивацией активных центров цепного процесса (цепное ингибирование) по схеме:  $R^* + InH \rightarrow RH + In^*$ , где  $R^*$  - активный центр деструкции;  $InH$  - антиоксидант (цепной ингибитор).

Второй подход - дезактивация веществ, участвующих в любых реакциях в полимере, приводящих к его деструкции (нецепное ингибирование) по схеме:  $A + Z \rightarrow$  инертные продукты, где  $A$  - химический агент, инициатор и участник деструктивных процессов;  $Z$  - акцептор  $A$  (нецепной ингибитор-акцептор кислорода).

Анализ «вредных» реакции показывает, что цепные антиоксиданты всех типов не в состоянии в достаточной мере ингибировать термоокислительную деструкцию, катализируемую металлами переменной валентности. Образующиеся в условиях цепного окисления гидропероксиды разрушаются соединениями металлов с выходом активных радикалов, что приводит к росту кинетических цепей окисления - в результате антиоксидант ускоренно расходуется, а полимер интенсивно окисляется. В таких условиях цепной антиоксидант сам становится катализатором вырожденного разветвления термоокислительной деструкции. Стабилизаторы-разрушители гидропероксидов (фосфиты, сульфиды и др.) могут частично дезактивировать каталитическое влияние металлов. В этом случае квазисостояние системы: «деструкция-стабилизация» определяется соотношением скоростей реакций:



Если  $K_2 \gg K_1$ , реализуется стабилизация; при  $K_2 \ll K_1$  - полимер разрушается; если  $K_1 \sim K_2$ , то распад гидропероксидов сопровождается образованием как активных, так и инертных продуктов: система находится в квазисостоянии с непрогнозируемым направлением процесса.

Введение акцептора кислорода  $Z$  в полимер при условии выполнения основного кинетического критерия нецепной стабилизации значительно снижает скорость окисления полимера:

$W_{z+O} \gg \sum W_i$ , где  $W_{z+O}$  - скорость взаимодействия акцептора  $Z$  с кислородом;  $\sum W_i$  - суммарная скорость процессов окисления с участием макромолекул (или их фрагментов). При определенных условиях акцептор кислорода  $Z$  способен регенерироваться по схеме: инертные продукты  $\rightarrow Z$  за счет собственного восстановительного потенциала системы (полимер +  $Z$ ) и температуры при их одновременном воздействии. В таких условиях «вредные» реакции практически не могут быть реализованы из-за отсутствия кислорода в системе: гидропероксиды не образуются и примесные металлы не проявляют свои «вредные» каталитические функции.

Результаты исследования термических свойств различных типов образцов полимерных композиционных материалов, включающих образцы с внесенными примесными металлами, показали, что активные акцепторы кислорода позволяют превентивно дезактивировать негативную каталитическую активность металлов переменной валентности.



УДК 541.64

### **МОДИФИКАЦИЯ СПЛАВОВ ПК+АБС**

**Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Кяров А.А.**

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

*E-mail: mnurali@mail.ru*

**Ключевые слова:** сплав ПК/АБС, модификатор, деформационно-прочностные свойства, термические свойства, технологичность, индукционный период окисления.

Сплавы ПК/АБС являются важным промышленным (инженерно-конструкционным) пластиком, который сочетает в себе преимущества ПК и АБС по сравнению с индивидуальными ПК и АБС. Полимерные композиционные материалы ПКМ на основе сплава ПК/АБС обладают хорошей текучестью, высокой термостойкостью, хорошей механической обрабатываемостью и деформационно-прочностными свойствами.

Высокие деформационно-прочностные характеристики ПК/АБС (PC-ABS) делают его универсальным конструкционным материалом. Сплав ПК/АБС часто используется как материал для функционального прототипирования по многим признакам. Наибольшее применение сплав ПК/АБС находит в автомобилестроении и электронике, где он используется для изготовления многих деталей салона автомобиля: емкостей, спинок сидений, а также корпусов телевизоров, компьютеров, корпусов/чехлов для телефонов, портативных устройств, а также в строительной индустрии и др. Спектр применения изделий из ПКМ на основе ПК/АБС может быть расширен благодаря включению различных ингредиентов в матричный материал для улучшения механических, термических, технологических и др. свойств.

Одним из недостатков сплава ПК/АБС является узкий температурный интервал переработки высокопроизводительными методами экструзии и литья под давлением, ограничивающим спектр производства экструзионно-литьевых изделий. В связи с этим в работе выполнен комплекс физико-химических исследований. Приведены результаты исследований по модификации смеси ПК/АБС на основе ПК состава: ПК/АБС=60/40% масс. комплексным модификатором-стабилизатором, включающим углеродные нанотрубки УНТ типа «сверток» фирмы DIPOLENE UV PE (Франция), и акцептор кислорода - ультрадисперсную среду УДС (например, смесь Fe/FeO и др.) с целью повышения термических и технологических характеристик. В частности, результаты исследования термических свойств сплавов: ТГА и ДСК, показали повышение термостойкости у модифицированных сплавов ПК/АБС  $T_{2\%}$  и  $T_{5\%}$  на ~24% по сравнению с исходным промышленным образцом. Технологические свойства оценивали по значениям индукционного периода окисления ИПО, часто применяемому для оценки температурно-временного интервала термостабильности расплавов. Модификация сплава ПК/АБС при помощи комплекса УНТ/ УДС позволила увеличить ИПО на ~ 28%, что значительно расширяет температурный интервал переработки высокопроизводительными методами, соответственно, и спектр изделий. Кроме того в результате модификации сплавы ПК/АБС повысили свои механические свойства (ударная вязкость, разрывное напряжение и др.) на ~20-25%.

УДК 541; 546.711: 538.214

## МОДИФИКАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СТАБИЛИЗАТОРОМ

**Машуков Н.И.**

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

*E-mail: mnurali@mail.ru*

**Ключевые слова:** термопласт, термоокислительная деструкция, полифункциональный модификатор-стабилизатор, физико-химические свойства.

Практическое значение имеют стабилизированные термопласты с хорошими механическими свойствами, которые могут длительно эксплуатироваться. В большинстве случаев стабилизация полимеров проводится для ингибирования термоокислительной деструкции. Существует два способа ингибирования термоокислительной деструкции полимеров: *цепная* и *нецепная* антиокислительная стабилизация. Цепная стабилизация в комплексе предусматривает 3 группы стабилизаторов-ингибиторов.

Ингибиторы I группы (доноры водорода), ингибируют рост активных центров цепного процесса по схеме  $R^* + InH \rightarrow RH + In^*$ , где  $R^*$  - активный центр деструкции;  $InH$  - антиоксидант (цепной ингибитор). В качестве ингибиторов I группы широко применяются многоядерные фенолы, амины и др.

Ингибиторы II группы (акцепторы алкильных радикалов), ингибируют автоокисление путем нейтрализации алкильных радикалов. В качестве акцепторов алкильных радикалов применяются нитроксильные радикалы. Пространственно-затрудненные амины (HAS, Hindered Amine Stabilizers) на основе производных тетраметилпиперидина легко превращаются в нитроксилы окислением исходного амина пероксидными радикалами и перкислотами.

Ингибиторы III группы (разрушители гидропероксидов). Гидропероксиды при взаимодействии с ингибитором III группы восстанавливаются до спиртов  $ROH$ , при этом разрушитель перекиси окисляется в стехиометрической реакции. В качестве ингибиторов III группы широко применяются органические соединения трехвалентного фосфора, такие как фосфиты, органические соединения серы, например сульфиды, диалкилдитиокарбаматы или дитиофосфаты металлов и др.

Второй подход - нецепная антиокислительная стабилизация - предполагает превентивную дезактивацию веществ, участвующих в деструктивных реакциях полимера  $A + Z^* \rightarrow$  инертные продукты, где  $A$  - химический агент, инициатор и участник деструктивных процессов;  $Z^*$  - акцептор  $A$  (нецепной ингибитор-акцептор кислорода). Важным элементом нецепного ингибирования является многостороннее активное положительное воздействие акцептора кислорода  $Z^*$  на структуру и комплекс физико-химических свойств полимера.

В работе сделана попытка интеграции всех вышеприведенных типов стабилизации термопластов в молекулярной химической структуре одного вещества, содержащей фрагменты, потенциально способные моделировать все вышеприведенные типы ингибирования термоокислительной деструкции термопластов. В качестве полифункционального стабилизатора изучен дифенилдитиофосфинат железа  $[(Ph)_2P(S)_2]Fe$  (ДФДТФЖ)  $Z^*$  как перспективный полифункциональный стабилизатор, получаемый на основе дифенилдитиофосфиновой кислоты  $(Ph)_2P(S)_2SH$  (ДФДТФК).

Выполнен комплекс исследования физико-химических свойств, включающий термические, механические и реологические. В частности, наблюдается экстремальное изменение термостойкости, оцениваемой значениями  $T_{2\%}$ ;  $T_{5\%}$ ;  $T_{10\%}$ , энергии активации термоокислительной деструкции  $E_{ТОД}$  и термостабильности  $S_c$  (период термостабильности расплава – интервал между температурой плавления и началом деструкции из ДТА) у полимерных композиционных материалов ПКМ ПЭВП+ $Z^*$ . Практически, изученные ПКМ ПЭВП+ $Z^*$  по термическим свойствам превосходят промышленную рецептуру. ПКМ состава ПЭВП + 0,10 %  $Z^*$  значительно (на 20-30%) превосходит промышленный ПЭВП. Последнее обстоятельство указывает на повышенную эффективность ДФДТФЖ ( $Z^*$ ) как ингибитора термоокислительной деструкции, по сравнению с промышленными антиоксидантами типа «Ирганокс». Результаты исследования важной интегральной механической характеристики как ударная вязкость  $A_p$ , контролирующей практически комплекс механических свойств, определяемый соотношением «состав-структура-свойства» конденсированных материалов и ПТР подтверждают эффективность ДФДТФЖ ( $Z^*$ ) как полифункционального модификатора-стабилизатора.

Анализ результатов исследования, показал, что вещества, как  $[(Ph)_2P(S)_2]Fe$  (ДФДТФЖ)  $Z^*$ , имеющие в своей химической структуре элементы, моделирующие основные типы цепной и нецепной стабилизации, способны практически «перекрыть» все пути термоокислительной деструкции термопласта. Кроме, того они проявляют свойства модификатора механических свойств.

УДК 678.8

## ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В АВИАЦИОННОМ ДВИГАТЕЛЕСТРОЕНИИ

**Мезенцев М.А., Мыктыбеков Б., Ежов А.Ю., Сеницын А.В.**

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова

E-mail: mamezentsev@ciam.ru

**Ключевые слова:** авиационный двигатель, газотурбинный двигатель, композиционный материал, испытания, фталонитрильное связующее, рабочее колесо.

Развитие современной техники невозможно представить без применения перспективных материалов с высокими удельными характеристиками по жесткости и прочности. Разработчики авиационной техники давно и широко используют полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных связующих, в частности углепластики, используются не только в планере летательных аппаратов, но и в двигателях.

Особенностью силовой установки сверхзвукового пассажирского самолета (СПС) нового поколения является то, что при типовом полетном цикле длительность работы высокотемпературных узлов при максимальной температуре газа составляет ~ 170 минут, что значительно больше, чем в дозвуковых двигателях. Данная работа направлена на решение проблем, связанных с разработкой деталей и узлов из конструкционных материалов, а именно возможности применения высокотемпературных композиционных материалов, эксплуатирующихся длительно при высоких температурах в силовой установке СПС.

Рабочая температура ПКМ на основе эпоксидных связующих составляет порядка 120 °С, что значительно ограничивает применение данного класса материалов в силовых установках СПС. Для деталей и узлов силовой установки нового поколения требуется применение высокотемпературных ПКМ на основе фталонитрильных связующих, которые позволят применить углепластик при температуре до 320 °С длительно и до 400 °С кратковременно.

В ЦИАМ проведены работы по отработке технологии проектирования, изготовления и испытания рабочего колеса центробежного компрессора (РКЦК) из высокотемпературного ПКМ на основе фталонитрильных связующих, что позволит уменьшить массу ротора, увеличить ресурс вала и двигателя в целом из-за снижения нагрузки на опоры. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании деталей и узлов (лопатки вентилятора, спрямляющие аппараты, сопла, смесители и т.д.) силовой установки СПС нового поколения.

Конструктивный облик РКЦК из ПКМ (рис. 1, а) разработан на основе патента ЦИАМ и имеет составную конструкцию. Конструкция сектора, изготовленная с помощью автоматической нашивки ровинга углеродного жгута и термостойкого термореактивного связующего, включает в себя тело дисковой и лопаточной части (рис. 1, б). Силовые кольца, изготовленные из термостойкого термореактивного связующего и высокомодульного жгута, располагаются в теле дисковой части сегмента и удерживают их в поле центробежных сил (рис. 1, в).

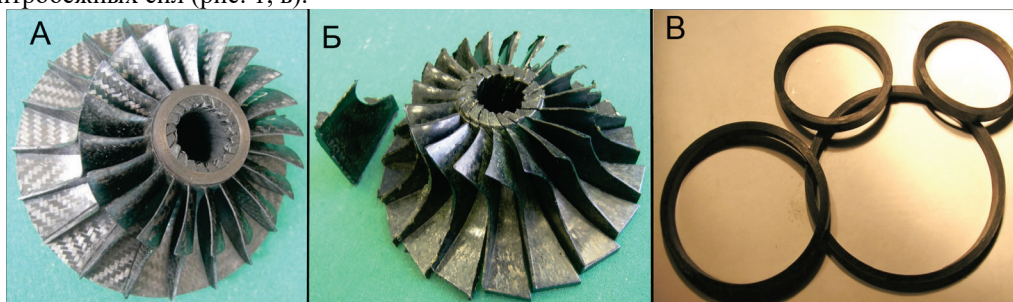


Рисунок 1. Конструктивный облик РКЦК из КМ (а – собранный РКЦК, б – сектора, в – силовые кольца)

Используемые в расчетах свойства материала конструкции получены экспериментальными исследованиями силовых колец и плоских образцов с укладкой, идентичной в лопаточной и дисковой части. Для верификации расчетных исследований с экспериментальными данными проведены разгонные испытания препарированного РКЦК из КМ тензодатчиками в различных узловых точках. В результате получены кривые деформаций от нагрузки, которые были сравнены с расчетными исследованиями.

### Благодарность

Публикация подготовлена в рамках реализации Программы создания и развития научного центра мирового уровня «Сверхзвук» на 2020-2025 годы при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение от «24» июня 2021 г. №075-15-2021-605).

УДК 544.163.2

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТЫ L-ЦИСТЕИН, НИТРАТА СЕРЕБРА И ГАЛОГЕНИД-АНИОНОВ

Механиков И.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М.

*Тверской государственный университет*

*E-mail: ilya\_mekhannikov101@mail.ru*

**Ключевые слова:** наноструктурированные гидрогели, L-цистеин,  $\text{AgNO}_3$ , галогенид-анион, цвиттер-ион, меркаптид серебра

Наноструктурированные гидрогели на основе низкомолекулярных соединений (аминокислот, пептидов и др.), обладающие уникальными свойствами и широким спектром потенциального применения, могут быть получены в результате самосборки этих малых молекул за счет нековалентных взаимодействий, таких как водородное связывание, электростатическое взаимодействие, силы Ван-дер-Ваальса и др. Результатом самосборки таких молекул является формирование высокоупорядоченных структур, чаще всего волокон, появление которых приводит к образованию пространственной сетки. Золь-гель переход в подобных системах может происходить при добавлении электролита, изменении pH, температуры. Гидрогели на основе водных растворов аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра, полученные так называемым двухстадийным методом, можно отнести к классу анион-чувствительных, поскольку гелеобразование в них инициируется различными электролитами (сульфатами, молибдатами, хлоридами и др.), добавленными в гель-прекурсор - цистеин-серебряный раствор (ЦСР). Целью работы является изучение процессов самосборки и гелеобразования в L-цистеин- $\text{AgNO}_3$  коллоидном растворе под влиянием галогенид-анионов с помощью методов вибровискозиметрии, УФ и Фурье-ИК спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Обнаружено, что гелеобразование в ЦСР инициируется галогенид-анионов (кроме фторида) различных металлов в достаточно узком диапазоне концентраций: 0.10-0.60 мМ, при этом концентрация L-Cys составляет 3.0 мМ,  $\text{AgNO}_3$  – 3.75 мМ. Установлено, что стабильность гидрогелей во времени определяется сродством галогенид-аниона к серебру и понижается в ряду хлорид - йодид-анион. Гидрогели с бромид- и йодид-анионом быстро мутнеют после синтеза даже при минимальной концентрации инициатора гелеобразования. Вязкость гель-образцов, измеренная в режиме осцилляций на вибровискозиметре, указывает на наличие куполообразной зависимости от концентрации. Добавление галогенид-аниона в ЦСР вызывает существенные изменения в электронных спектрах гель-прекурсора, исчезают полосы поглощения с максимумами ~316 и ~390 нм и появляется поглощение в области ~350 нм. С помощью динамического светорассеяния установлено, что галогенид-анион вызывает агрегацию супрамолекулярных кластерных цепочек на основе молекул меркаптида (цистеината) серебра - структурных единиц гель-прекурсора, за счет координации с ионами серебра. Одновременно с изменением электронной конфигурации супрамолекулярных кластерных цепочек в Фурье-ИК спектрах вымороженных в жидком азоте ЦСР-KBr и ЦСР-KCl гидрогелей наблюдаются изменения в области валентных ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3^+$ ) и деформационных колебаний  $\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3^+$  групп, что свидетельствует об изменении межмолекулярных взаимодействий комплементарных групп в кластерных цепочках цвиттер-ионов цистеината серебра под воздействием галогенид анионов. Золь-гель переход в ЦСР сопровождается резким изменением морфологии образцов, что подтверждается результатами, полученными с помощью СЭМ. Таким образом, изучение воздействия галогенид-анионов на процессы, протекающие в ЦСР под их влиянием, – важный этап в понимании механизма самосборки и гелеобразования в системах на основе низкомолекулярных гелеобразователей (желаторов).

### Благодарность

Работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

УДК 51-73

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПРОЦЕССА

**Цобкалло Е.С., Мещерякова Г.П.**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*E-mail: mescheryakova.galina@gmail.com*

**Ключевые слова:** композитные материала, углеродные наполнителя, проводимость, математическое моделирование.

Полимерные материалы, как правило, являются диэлектриками, что важно при конструировании изделий из них. Но во многих случаях способность накапливать статический заряд затрудняет производство и переработку таких изделий и является отрицательным фактором при эксплуатации. Введение в полимерную матрицу проводящих наполнителей меняет электрофизические свойства композитного материала (КМ), позволяет получать материалы, обладающие антистатическими, экранирующими свойствами или высокой проводимостью. Результат нелинейно зависит от многих факторов, основными являются: концентрация наполнителя, его геометрия, в частности аспектное число, топологическая размерность композита, свойства самой матрицы, например, степень ее кристалличности, технология выработки композита и т. д. Наиболее перспективными при создании КМ являются углеродные наполнители (УН), такие как технический углерод, нанотрубки, нановолокна, графен и т. д. Дисперсные УН при введении в полимерную матрицу образуют в ней непрерывную проводящую структуру, которая носит название проводящего кластера. С увеличением концентрации наполнителя в КМ происходит фазовый переход второго рода диэлектрик – проводник, характеризующийся критической точкой – точкой перколяции. Экспериментальные исследования перколяционного перехода в КМ требуют дорогостоящего оборудования и трудозатратны, поэтому важным является математическое и цифровое моделирование, позволяющее не только провести аппроксимацию экспериментальных данных, но и понять процессы, происходящие во внутренней структуре КМ.

Классическим цифровым методом моделирования перколяционного процесса является имитационное моделирование, которое проводится на регулярных архимедовых решетках и занимается, прежде всего, изучением процессов в точке перколяционного перехода. Имитационные модели учитывают топологическую размерность КМ, позволяют определить фрактальную размерность кластера, до определенной степени учесть аспектное число наполнителя, дать оценку вероятности активации узла для разного типа решеток. Исследуются модели с меняющейся вероятностью возникновения контакта в узле решетки (активации узла) и т. д. Аппроксимирующей функцией в моделях на конечных решетках является логистическая функция, определяющая вероятность появления проводящего кластера при заданной вероятности активации узла решетки. Точке перколяции соответствует точка перегиба логистической функции. Область перколяционного перехода узкая, при увеличении размера решетки сходится к точке, а точка перегиба становится точкой разрыва первого рода. При всех достоинствах имитационной модели есть проблемы с ее применением к реальным КМ, и учетом всех имеющихся факторов, влияющих на перколяционный процесс.

Имеющиеся экспериментальные данные по многим КМ с разными матрицами и различными наполнителями, в частности с полипропиленовой матрицей, позволяют сделать вывод, что аппроксимирующей функцией для экспериментальных данных в большинстве случаев является S функция Больцмана. Это утверждение справедливо для изделий любой топологической размерности: линейным, плоским и блочным. Параметрами функции Больцмана являются начальное и конечное сопротивление КМ, точка перегиба и величина, определяющая как ширину перколяционной области так и скорость изменения сопротивления в точке перколяции. Эта модель позволяет учесть изменение параметров перколяционного процесса в зависимости от концентрации наполнителя, степени кристалличности матрицы, аспектного числа, вытяжки КМ, что невозможно учесть в имитационной модели.

Логистическая функция имитационной модели на конечных решетках является одним из вариантов функции Больцмана. Имитационная модель лучше всего описывает перколяционный процесс при наполнителе технический углерод, применение ее к наполнителям с большим аспектным числом проблематично.



УДК 544.778.3

## СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОРОШКОВОГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И 3D-ПЕЧАТИ

**Митюков А.В., Дудка Д.В., Малкин А.Я.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: antmtk@ips.ac.ru*

**Ключевые слова:** порошковое литье под давлением, оксид алюминия, филамент, реологические свойства, FFF-печать.

Область применения аддитивных технологий неуклонно растет, а в последние годы активное развитие наблюдается в сфере получения изделий из керамики и металлов различными методами печати. В число наиболее перспективных и доступных материалов для реализации данных процессов входит оксид алюминия. Одна из областей применения порошка оксида алюминия – получение композиций с полимерными связующими для порошкового литья под давлением – процесса формования изделий сложной формы из металлических и керамических порошков.

В ходе исследования разработаны высоконаполненные составы на основе полиолефиновых матриц, содержащие до 85 масс. % корунда (для литья под давлением) и до 75 масс. % (для формования филамента). Показано, что, варьируя соотношения компонентов полимерной матрицы с одновременным изменением доли твердой фазы можно получить универсальную композицию, подходящую как для переработки литьем под давлением, так и 3D-печатью.

Проведены систематические исследования реологических свойств полученных композиций. Показано, что данные системы, в зависимости от соотношения компонентов в них, демонстрируют как вязкоупругие свойства, так и упруго-пластичные. Упруго-пластичное состояние, как показали ранее проведенные исследования, характерно для высококонцентрированных суспензий и его наблюдение позволяет определить границы диапазона переработки таких концентрированных систем с точки зрения концентрации целевого компонента – твердой фазы наполнителя. Все это позволило составить полную картину поведения данных композиций. Такие системы (с наполнением до 80 масс. %) вполне пригодны для получения качественных изделий и отличаются хорошими литьевыми характеристиками. Однако, одна из основных задач – получить материалы с как можно большей степенью наполнения. Для её решения был применен подход, ранее отработанный на модельных системах, а именно – использование порошков с бимодальным распределением частиц. Это позволило довести долю целевого компонента в композициях до 85 масс. %.

Филаменты для 3D-печати были получены методом экструзии, определены оптимальные параметры процесса, показано, что существенное влияние на гибкость и хрупкость формируемого филамента оказывает доля полимера в матрице и корунда в общей массе композиции. Был скорректирован состав исходной системы, в частности, уменьшена концентрация оксида алюминия, что позволило сформировать непрерывный гибкий филамент, который на следующем этапе был использован для отработки процесса печати. Формование изделий методом послойного наплавления было реализовано на принтерах Ender-3 (с открытой зоной печати) и Picaso Designer X Pro (с закрытой зоной печати). Подобраны оптимальные параметры печати для имеющегося оборудования для последующей печати изделий сложной формы.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №23-69-10001.

УДК 54.05

## РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР С ЗАДАНЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

**Молоканова (Москалюк) О.А.<sup>1,2</sup>, Цобкалло Е.С.<sup>2</sup>, Молоканов Г.О.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

<sup>2</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*E-mail: olga-moskalyuk@mail.ru*

**Ключевые слова:** композиты, полимеры, термопласты, углеродные частицы, механические свойства, моделирование, математическое моделирование.

Важными характеристиками полимерных композитных материалов являются их механические свойства. Специальные свойства ПКМ определяются рядом факторов, а именно: химическим составом и физическими свойствами матрицы и наполнителя, формой, размером частиц, геометрией, концентрацией наполнителя, технологией изготовления образцов, адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз матрица-наполнитель. Таким образом, получение ПКМ с заданными механическими свойствами является трудоемким и затратным по времени процессом.

Существует достаточно много экспериментальных и теоретических работ по изучению механических свойств полимерных композитов. Однако накопленный научный опыт не позволяет с единой точки зрения объяснить взаимосвязь структура-свойства, природу специальных свойств полимерных композитов. Результаты исследований, как правило, неоднозначны, отрывочны, а иногда и противоречивы. Поэтому установление взаимосвязи структура-свойства, разработка адекватных математических и цифровых моделей для описания и прогнозирования механических свойств ПКМ в зависимости от химической природы, типа и концентрации вводимого наполнителя, технологии получения позволит контролировать изменение структуры и эксплуатационных характеристик при создании новых материалов с комплексом уникальных свойств.

Цель работы – на основе массива экспериментальных данных разработать комплексную математическую модель для описания и прогнозирования механических свойств волокнистых композитных материалов с дисперсными наполнителями различного типа.

В качестве волокнообразующих полимерных матриц использовались термопластичные полимерные материалы: полипропилен, полиэтилен высокой плотности и полиэтилентерефталат. В качестве наполнителей использовались дисперсные частицы различной формы: сферические частицы: технический углерод, диоксид кремния; анизодиаметричные частицы: углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и галлуазитные нанотрубки.

В работе проанализированы исходные компоненты и методы получения полимерных композитных материалов на основе волокнообразующих полимерных матриц с добавлением малых количеств сферических и анизодиаметрических наполнителей с последующей ориентационной вытяжкой. Проведен анализ зависимостей механических свойств (прочности при разрыве, модуля упругости и относительного удлинения при разрыве) исследуемых композитов от типа и концентрации дисперсного наполнителя. Показано, что для сферических частиц (технический углерод и диоксид кремния) и анизодиаметрических частиц в виде углеродных нановолокон повышение прочности и модуля жесткости в 1,5-2 раза наблюдается при 3-5%. Введение малых добавок до 2% анизодиаметричных частиц с более высоким осевым отношением (углеродные нанотрубки и галлуазитные нанотрубки) приводит к повышению прочности и модуля жесткости в 2,5-3 раза. С увеличением жесткости композитов удлинение при разрыве снижается.

Разработаны аналитические модели (аппроксимирующих функций) для моделирования изменения деформационно-прочностных характеристик волокнистых полимерных композитов с добавлением малых количеств сферических и анизодиаметрических наполнителей. Показано, что для композитов со сферическими частицами и анизодиаметрическими частицами с небольшим осевым отношением концентрационные зависимости модуля жесткости описываются полиномиальной функцией, а концентрационные зависимости удлинения при разрыве – экспоненциальной функцией. Для анизодиаметрических частиц с высоким осевым отношением концентрационные зависимости модуля жесткости и удлинения при разрыве описываются экспоненциальной функцией.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации программы профессиональной переподготовки «Математическое, структурное и цифровое моделирование полимерных композитов для изделий специального назначения» при финансовой поддержке Фонда инфраструктурных и образовательных программ.

УДК 54.057

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ПАНИ/ДЕКСТРАН И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

**Моргачева С.И.<sup>1</sup>, Дудик С.П.<sup>1</sup>, Басманов Д.В.<sup>2</sup>, Сизова С.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ФБУН НИИ СБМ Роспотребнадзора

<sup>2</sup>ФНКЦ ФХМ им. Ю.М. Лопухина

E-mail: morgachevasofya@gmail.com

**Ключевые слова:** полианилин, ПАНИ, декстран, композит, сорбция, биосенсор.

Изучение биомолекулярных взаимодействий, таких как белок-белок, белок-лиганд и т.д., имеет важное значение не только для фундаментальных исследований, но и для практической медицины. Функциональные покрытия с сорбционными свойствами играют важную роль в развитии биосенсоров и других аналитических устройств, которые используются для обнаружения и анализа биомолекул и биомолекулярного взаимодействия. Для разработки эффективных функциональных покрытий используют, например, полисахариды с введенными якорными группами (альдегидные, эпокси, карбоксильные или аминогруппы) и дендримеры, которые позволяют увеличить сорбционную емкость путем создания развитой трехмерной поверхности.

Полианилин (ПАНИ) широко используется в качестве электроактивного материала, при разработке сенсоров (например, real-time pH сенсор по технологии MEMS), газовый сенсор и т.д., однако особенно интересны его избирательные сорбционные свойства в отношении к белкам и к нуклеиновым кислотам. Структура макромолекулы ПАНИ обратимо изменяется при изменении pH среды, что позволит направленно управлять сорбционными свойствами разрабатываемых функциональных покрытий на основе ПАНИ. Молекулы ПАНИ несут положительный заряд, сосредоточенный на атомах азота, что позволит сорбировать отрицательно заряженные клетки и биомолекулы без использования химических способов сшивки.

В настоящей работе предложено использовать композиты на основе ПАНИ и декстранов в качестве функциональных покрытий для биосенсоров. Были синтезированы методом окислительной полимеризации покрытия на основе ПАНИ в присутствии матрицеобразователей – декстранов. Декстраны, в зависимости от типа введенных якорных групп, могут быть заряжены положительно, отрицательно или нейтрально. Кроме того, декстраны обладают высокой биосовместимостью и гидрофильностью, что способствует эффективному взаимодействию с биомолекулами.

Было исследовано влияние состава и условий синтеза композитов ПАНИ /декстран (якорные группы декстрана, соотношение анилин-декстран в реакционной смеси) на сорбционные свойства в отношении биомолекул и клеток. В работе использовали декстран незамещенный (Д), сульфодекстран (СД) и катионное производное диэтиламиноэтилддекстран (ДЭАЭД). Известно, что на сорбционные свойства могут влиять как химическая структура макромолекул поверхностного слоя, так и особенности поверхностной морфологии. Были синтезированы 2 вида композитных материалов - водные дисперсии и покрытия на стеклянных микросферах) Полученные композитные покрытия и дисперсии были исследованы различными физико-химическими методами (динамическое рассеяние света и дзета-потенциал, атомно-силовая микроскопия, оптическая микроскопия и спектроскопия). Исследование сорбционных свойств композитов ПАНИ/декстран с различными якорными группами и синтезированными при различных соотношениях анилин -декстран изучали спектрофотометрически на примере бычьего сывороточного альбумина (БСА) по изменению концентрации БСА в супернатантах после инкубации с композитами. В случае водных дисперсий было показано, что максимальные сорбционные свойства в отношении БСА выражены у композитов ПАНИ/ДЭАЭД при соотношении 1:1. В композитах состава ПАНИ/Д сорбционные свойства увеличиваются с увеличением доли Д в составе композита, при этом количество сорбированного БСА в 4 раза ниже, чем в случае ПАНИ/ДЭАЭД. У композитов состава ПАНИ/СД максимальные сорбционные свойства в отношении БСА получены при соотношении ПАНИ/СД 2:1 и уменьшаются с увеличением содержания СД в композите. Аналогичные результаты были получены и для покрытий на стеклянных сферах: максимальные сорбционные свойства показали покрытия ПАНИ/ДЭАЭД при соотношении анилин-ДЭАЭД 1:10, что более чем в 2 раза превышает сорбционную емкость покрытий на основе «чистого» ПАНИ и других композитов анилин-декстран. С увеличением содержания ДЭАЭД в составе покрытий сорбционные свойства в отношении БСА снижаются, при этом превышают сорбционные свойства остальных композитов и «чистого» ПАНИ. Сорбционные свойства покрытий ПАНИ/СД и ПАНИ/Д линейно снижаются с увеличением количества декстрана в композите.

Также были проверены сорбционные свойства покрытий и в отношении бактериальных клеток *E.coli*. Эффективность сорбции единичных клеток *E.coli* была подтверждена методом флуоресцентной микроскопии и на биосенсоре на поверхностных волнах в фотонном кристалле.

УДК 678.8

**ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ  
ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ОТ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО  
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ФОРМОВАНИЯ**

**Морозова В.С., Иванов М.С., Шестаков А.М., Павлюкович Н.Г.**

*НИИ «Курчатовский институт» – ВИАМ*

*E-mail: sector-aifm@viam.ru*

**Ключевые слова:** полиэфирэфиркетон, углепластик, показатель текучести расплава, прочность, растяжение, сжатие, изгиб, межслойный сдвиг.

В последние годы интерес к термопластичным полимерным композиционным материалам (ТПКМ), неуклонно возрастает. Производство ПКМ на основе термопластичных связующих составляет примерно 10 % от общего объема полимерных композитов.

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) – термопластичные полимеры с высокими эксплуатационными характеристиками. Среди семейства ПАЭК наибольшее использование в автомобильной, авиакосмической, энергетической и медицинской отраслях нашел полиэфирэфиркетон (ПЭЭК). На сегодняшний день данный полимер позиционируется как один из наиболее применяемых суперконструкционных термопластичных материалов для получения ТПКМ.

ПЭЭК является частично кристаллическим полимером, характеризуется высоким модулем упругости (3,2 ГПа) при температуре ниже температуры стеклования (~ 145 °С) и может сохранять эксплуатационные характеристики вплоть до температур ~ 250÷260 °С).

Консолидированные листы ТПКМ на основе ПЭЭК и тканого углеродного наполнителя изготавливают по технологиям прямого прессования или автоклавного формования в температурном диапазоне, при котором достигается наибольшая текучесть связующего, но не происходит его активной термодеструкции.

Показатель текучести расплава (ПТР) термопластичного связующего при заданной температуре и нагрузке зависит от молекулярной массы полимера – высокие значения ПТР соответствуют низким молекулярной массе (ММ) и вязкости расплава термопласта. Процесс равномерной пропитки углеродного наполнителя расплавом термопластичного полимерного связующего происходит тем легче, чем выше его ПТР, а значит, ниже его ММ. Однако, при сильном снижении ММ термопласта, снижаются физико-механические характеристики ТПКМ на его основе. Таким образом, для обеспечения качественной консолидации композиционного материала необходимо определение зависимости деформационно-прочностных свойств ТПКМ от ПТР или ММ полимерного связующего.

В качестве термопластичных связующих для изготовления образцов ТПКМ на основе углеродной ткани саржевого плетения были использованы образцы ПЭЭК с различным ПТР (от 50 до 1590 г/10 мин). Температура стеклования, температура плавления и степень кристалличности образцов ПЭЭК, определенные методом ДСК, составили 140÷145 °С, 335÷336 °С и 47÷51 % соответственно.

Изготовление плит ТПКМ проводилось по порошковой технологии электростатическим методом с одновременной сборкой формовочного пакета и последующим прессованием при температуре 380 °С.

Полученные образцы ТПКМ на основе всех использованных ПЭЭК-связующих показали высокую термостойкость – температура изгиба под нагрузкой 6 Н для них составила от 303 до 326 °С. Образцы ТПКМ на связующих с более низкой текучестью расплава закономерно проявили наибольшую термостойкость.

Установлено, что деформационно-прочностные свойства углепластика сильно зависят от текучести связующего. Повышение текучести расплава ПЭЭК-связующего в целом негативно влияет на физико-механические характеристики ТПКМ. При сравнении величин, характеризующих растяжение, изгиб, сжатие и межслойный сдвиг ТПКМ, выявлено, что наибольшее влияние повышение текучести расплава связующего оказывает на предел прочности при межслойном сдвиге (с 77 до 22 МПа), затем в порядке уменьшения следует предел прочности при изгибе (с 826 до 467 МПа), предел прочности при сжатии (с 584 до 399 МПа) и предел прочности при растяжении (с 830 до 630 МПа).

Установлено, что для получения углепластика с высокими деформационно-прочностными характеристиками необходимо использовать ПЭЭК-связующее с ПТР не более 300 г/10 мин.

УДК 544.77

## НАНОКОЛЛОИДНЫЕ ГЕЛИ: СИНТЕЗ, ДИЗАЙН И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ АКТЮАТОРОВ, ИМПЛАНТОВ И ИОН-ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ

**Морозова С.М.**

<sup>1</sup> *Московский Физико-технический институт, Институт Электродвижения*

<sup>2</sup> *Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, НОЦ «Мягкая материя и физика флюидов»*

*E-mail: sofionova@yandex.ru*

**Ключевые слова:** коллоидные наночастицы, эмульсионная полимеризация, гидрогели, ион-проводящие мембраны.

Полимерные материалы на основе коллоидных частиц имеют широкий круг применений, включая медицину, оптику и электронику. Варьируя природу полимерной матрицы и наночастиц можно программировать в материале желаемые свойства такие как ионная проводимость, биосовместимость, стимул-чувствительное гелеобразование, память формы и др (Рис. 1).

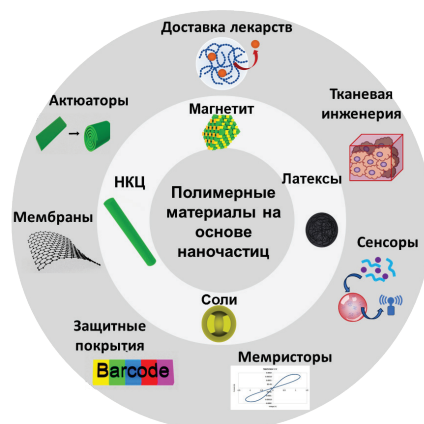


Рисунок 1. Примеры применения нанокolloидных гелей на основе полимерных наночастиц

Целью данной работы являлась разработка серии полимерных материалов на основе полимерных наночастиц (латексы различной природы, нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ)) и неорганических частиц ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , соли лития).

На основе латексов различной природы получены 3Д печатные коллоидные гидрогели, способные излучать при облучении определенно длиной волны, что перспективно для создания антиконтрафактных покрытий. На основе перфторированных латексов разработана технология получения гелевых протон-проводящих мембран с толщиной 6-30 мкм. Была изучена протонная проводимость и газопроницаемость по водороду для полученных мембран. Обнаружено, что полученные мембраны обладают протонной проводимостью до 103 См/см при 25 °С, что сравнимо с коммерческими образцами. Сформированные мембраны были помещены в мембрано-электродные блоки (МЭБ) для создания водородно-воздушных топливных элементов. Показано, что МЭБ демонстрируют мощность до 950 мВ/см<sup>2</sup> при плотности тока 1.75 А/см<sup>2</sup> и могут стабильно работать в течение не менее 1000 циклов. Дальнейшие исследования будут направлены на стабилизацию концевых групп полимерной мембраны для увеличения мощностных характеристик МЭБ.

При использовании НКЦ в качестве основного компонента и варьируя природу полимера был получен ряд гидрогелей для биомедицинских применений. Сочетанием НКЦ с хитозаном с привитым поли(N-изопропилакриламидом) (ПНИПАМ) были получены фибриллярные гели с термоиндуцируемым расширением пор, что было подтверждено данными сканирующей электронной микроскопии и изучением диффузии липосом при различной температуре. Изучена возможность имитации нелинейно-механических свойств, присущих живым тканям, в гидрогеле на основе модифицированных частиц НКЦ и желатина. Разработана теория, связывающая геометрические параметры гидрогеля и его нелинейно-механические свойства. На основе наночастиц магнетита получены покрытия с мемристивными свойствами, т.е. гистерезисом сопротивления в зависимости от тока.

### Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание) 075-03-2023-106, № FSMG-2022-0012.



УДК 620.172.24

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ОРТОГОНАЛЬНО-АРМИРОВАННОГО УГЛЕПЛАСТИКА ПРИ СДВИГЕ В ПЛОСКОСТИ АРМИРОВАНИЯ

**Мугатаров А.И., Староверов О.А., Струнгарь Е.М., Вильдеман В.Э.**  
*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*  
*E-mail: cem\_mugatarov@mail.ru*

**Ключевые слова:** полимерный композит, углепластик, сдвиг в плоскости армирования, закритическое деформирование, корреляция цифровых изображений.

Рассматривается проблема определения материальных функций ортогонально-армированных полимерных композитов. Актуальность проблемы обусловлена необходимостью учета при проектировании композитных конструкций возможности реализации стадии неупругого деформирования материала.

Проведено экспериментальное исследование закономерностей деформирования углепластика при сдвиге в плоскости армирования. Механические испытания проведены в соответствии с рекомендациями ASTM D3518. С помощью бесконтактной оптической видеосистемы VIC-3D и метода корреляции цифровых изображений построены диаграммы деформирования полимерного композиционного материала при сдвиге в плоскости. Отмечена реализация неупругого деформирования материала в том числе закритической стадии деформирования, характеризующейся снижением напряжений при растущих деформациях. Проведены испытания на растяжение образцов композита с разгрузками. Обнаружено, что механическое поведение материала является псевдопластическим, по мере роста пластической деформации наблюдается снижение упругого модуля сдвига материала.

Изучена эволюция полей деформации по мере нагружения образцов. Обнаружена локализация деформаций в виде полос, ориентированных под углом  $45^\circ$  к оси нагружения, а также образование шейки (локального сужения в рабочей части) на стадии закритического деформирования. Исследовано поведение материала в различных зонах образца, обнаружены области локальной разгрузки. Проведено объяснение потери устойчивости закритического деформирования на макроуровне. Исследована поверхность разрушенных образцов методом оптической микроскопии. Выявлены основные механизмы повреждения: расслоения между лентами армирования и между слоями композита, разрывы волокон, образование трещин в полимерной матрице.

Сделан вывод о необходимости разработки новых методик построения материальных функций ортогонально-армированных полимерных композитов при сдвиге в плоскости армирования, а также о рациональности исследования закритической стадии деформирования материала для использования в проектировании композитных конструкций.

### **Благодарность**

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2024-0013).

УДК 621

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРОНИЦАЕМОСТИ В СИСТЕМЕ СВЯЗУЮЩЕЕ-ТКАНЬ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СЛОИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

**Музыка С.С., Терешков А.Г.**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

*E-mail: atereshkov@emtc.ru*

**Ключевые слова:** углеродная ткань, стеклянная ткань, конструкционные термопласты, вакуумная инфузия, пропитка под давление, реактопластичные связующие, проницаемость.

Область применения полимерных композиционных материалов постоянно расширяется, что связано с комплексом их уникальных характеристик. При производстве изделий из ПКМ традиционно применяются препреговую технологию. На сегодняшний день также широко распространены прямые методы формования – такие как вакуумная инфузия и пропитка под давлением (RTM). Ключевая технологическая операция в этих процессах – пропитка.

Главное преимущество прямых методов формования перед препреговой технологией – низкая себестоимость готового изделия. Главный недостаток прямых методов формования – отсутствие методики контроля качества на этапе пропитки. Невозможно установить качество пропитки до отверждения, что приводит к возникновению дефектов, требует дополнительной оптимизации технологического процесса и повышает себестоимость изготавливаемых деталей. Для оптимизации технологического процесса пропитки, как правило, применяют различные подходы, в основе которых лежат численные методы моделирования. Точность численных методов зависит от степени приближенности исходных данных к реальным значениям параметров моделируемых объектов и процессов. При моделировании пропитки изделий из полимерных композиционных материалов таким определяющим входным параметром является коэффициент проницаемости в плоскости пропитки.

Целью работы является разработка методики, позволяющей проводить экспериментальную оценку значений коэффициентов проницаемости в зависимости от химической природы армирующего материала и его структуры.

Для достижения поставленной цели была разработана и изготовлена установка, позволяющая регистрировать технологические параметры процесса пропитки для применения закона Дарси в одномерной постановке. В качестве прототипа связующего использовано минеральное масло вязкостью  $\eta=0,148$  Па·с, что близко к типичным значениям вязкости связующего.

Согласно решению уравнений Навье-Стокса для ламинарного течения вязкой жидкости в цилиндрическом канале – закону Пуазейля, перепад давлений вдоль канала зависит от геометрических параметров канала, вязкости жидкости и от объемного расхода. Эффекты капиллярной проницаемости, связанные с различиями химической природой выбранной рабочей жидкости и реального связующего, принимаются незначимыми, так как данные эффекты значимо проявляются только при первичном смачивании капилляров, а в расчётах рассматривается установившийся режим пропитки.

В результате проведенных исследований экспериментально оценены проницаемости некоторых материалов. При прочих равных характеристиках (пористость, плотность и тип плетения) стеклянные, базальтовые и углеродные ткани обладают схожей проницаемостью, за исключением углеродной ленты. Полученные результаты экспериментальных исследований могут быть положены в основу базы данных, что позволит создать цифровые паспорта исследованных волокнистых армирующих материалов.

Валидация результатов была проведена путем сравнения времени пропитки образцов, полученного путём обработки показаний датчиков и измеренного с помощью видеозаписи эксперимента. Для сравнения было сделано 5 контрольных замеров. Отклонение расчётного времени пропитки от измеренного в среднем составляет 5,94 %, что говорит о достоверности проведенных расчетов.

УДК 678.067.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА  
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПА-6**

**Мусов Х.В., Слонов А.Л., Тлупов А.Ф., Мусов И.В., Афаунов Ш.А., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.**

*Кабардино-Балкарский Государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*E-mail: hmusov6@gmail.com*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы ,ПА-6, наноразмерный технический углерод ,физико-механические свойства ,износостойкость

Разработка техники нового поколения тесно связана с созданием и использованием полимерных композиционных материалов, которые обладают высокой прочностью, износостойкостью и малым весом в широком диапазоне рабочих температур. Перспективной матрицей для таких композитов является ПА-6, чьи возможности как связующего материала еще не исчерпаны. В данной работе рассмотрены результаты исследования влияния наноразмерного технического углерода (ТУ) на физико-механические свойства ПА-6.

Установлены зависимости физико-механических свойств от содержания наноразмерного ТУ. Добавление ТУ сопровождается сохранением ударной вязкости и прочности, при этом незначительно снижается модуль упругости как при изгибе, так и при растяжении. Вероятно, такие эффекты связаны с использованием данной добавки в виде концентрата на основе полиэтилена (ПЭ), содержащего ТУ. Из-за более низких упруго-прочностных свойств ПЭ приводит к снижению жесткости и твердости, сохраняя при этом пластичность. Значительное снижение абразивного износа при использовании ТУ является примечательным: введение 0,5 % ТУ повышает износостойкость на 23 %, при 3 % она достигает уровня зарубежного аналога, а при введении 5 % абразивный износ снижается на 44 % относительно исходного значения ПА-6, превосходя зарубежный аналог на 14 %. Возможно, что помимо положительного влияния ТУ на исследуемое свойство, определенный вклад в повышение износостойкости вносит и ПЭ, выступая в роли твердого лубриканта.

УДК 54

## АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕЧЕНИЯ ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ В МИКРОКАНАЛАХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОПИТКИ НЕПРЕРЫВНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

**Мыктыбеков Б., Луппов А.А.**

*Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова*

*E-mail: bmyktybekov@ciam.ru*

**Ключевые слова:** композит, леска-препрег, аддитивные технологии.

Проведен обзор зарубежных работ по исследованию закономерностей течения вязких жидкостей в микроканалах для оценки возможности использования в технологиях пропитки непрерывного углеродного волокна вязкими термопластичными связующими. Для оценки эффективного смешения термопласта и филаментов в микроканале были рассмотрены различные подходы, соответствующие концепции «лаборатория на кристалле» (Lab-on-a-chip). В общем эти подходы можно сгруппировать на две группы: активные микроканальные смесители; пассивные микроканальные смесители.

Активные микрожидкостные смесители повышают эффективность перемешивания за счет использования некоторой формы воздействия с использованием внешних источников энергии. Обычно используются акустическое/ультразвуковое, механическое или электрокинетическое воздействие, перепады давления, электрогидродинамические, магнитные или тепловые методы для улучшения характеристик перемешивания. В то же время, пассивные микрожидкостные смесители не содержат движущихся частей и не требуют подвода энергии, кроме напора, используемого для движения потоков жидкости с постоянной скоростью. Из-за присущих микромасштабным потокам ламинарных характеристик смешивание эффективно пассивных микрожидкостных смесителей зависит от эффективности геометрии каналов смешения, в которых реализуется процесс турбулизации потоков, увеличение молекулярной диффузии за счет увеличения площади контакта и времени контакта между компонентами смешивания.

На базе проведенного анализа течения вязких жидкостей в микроканальных смесителях были сформулированы требования для эффективной пропитки филаментов углеродного волокна вязкими термопластичными жидкостями.

УДК 54

## МОРФОЛОГИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛЕНДЕНФТОРИДА С ДОБАВЛЕНИЕМ ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА

**Набиев А.А.<sup>1,2</sup>, Мустафаев И.И.<sup>1</sup>, Нуриев М.А.<sup>1</sup>, Ажибеков А.К.<sup>2,3</sup>, Вершинина Т.Н.<sup>2,4</sup>, Пономарева О.Ю.<sup>2,4</sup>**

<sup>1</sup> МНОАР Институт Радиационных Проблем, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Объединённый институт ядерных исследований

<sup>3</sup> Кызылординский университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан

<sup>4</sup> Государственный университет "Дубна"

E-mail: asifnebi@gmail.com

**Ключевые слова:** Полимерно-матричные наноккомпозиты, кристаллизация, степень кристалличности, межфазные эффекты.

Включение наноматериалов в полимер является эффективным способом разработки превосходных материалов с улучшенными или новыми свойствами, возникающими в результате синергетического эффекта наполнителя и матрицы. Возможность улучшения различных свойств полимеров путем добавления многофункциональных нанонаполнителей привлекает все большее внимание исследователей из различных областей науки и техники. Понимание кристаллизации полимеров обеспечивает эффективный способ прогнозирования и корректировки свойств для адаптации к их применению.

В данной работе при изготовлении композитных пленок с добавлением наночастиц WS<sub>2</sub> мы использовали в качестве полимерной матрицы порошок поливинилиденфторид (PVDF; Sigma Aldrich, США) со средней молекулярной массой  $M_n=534\ 000$ , показателем преломления 1.42, степенью кристалличности ок. 50-60%, температурой стеклования  $T_g = -38\ ^\circ\text{C}$ , температурой плавления  $T_{пл} = 171\ ^\circ\text{C}$ , плотностью 1.74 кг/м<sup>3</sup>. В качестве неорганического наполнителя использовались наночешуйки WS<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, Япония), номер CAS: 12138-09, средний размер частиц 90 нм (SEM), плотность 7.5 г/см<sup>3</sup>. Дисульфид вольфрама WS<sub>2</sub> — перспективный нано-наполнитель, хорошо подходящий для изготовления полимерных композитов благодаря своим превосходным механическим, термическим, электронным и оптическим свойствам. Но в тоже время имеется крайне мало литературных данных по композитам с добавлением наночешуек WS<sub>2</sub>. В данной работе композитные пленки с различным содержанием наночешуйки WS<sub>2</sub> (1-10 мас.%) были изготовлены методом термического прессования под высоким давлением. Сначала смесь PVDF с необходимым количеством наночастиц наполнителя WS<sub>2</sub> готовили путем смешивания сухих порошков с последующим плавлением. Затем смесь подвергли горячему прессованию при температуре 180 °C и давлении 15 МПа. Завершающим этапом была быстрая закалка в ванне с ледяной водой. Все образцы были изготовлены в виде тонких пленок; толщина и диаметр составляли 80-100 мкм и 4 см соответственно.

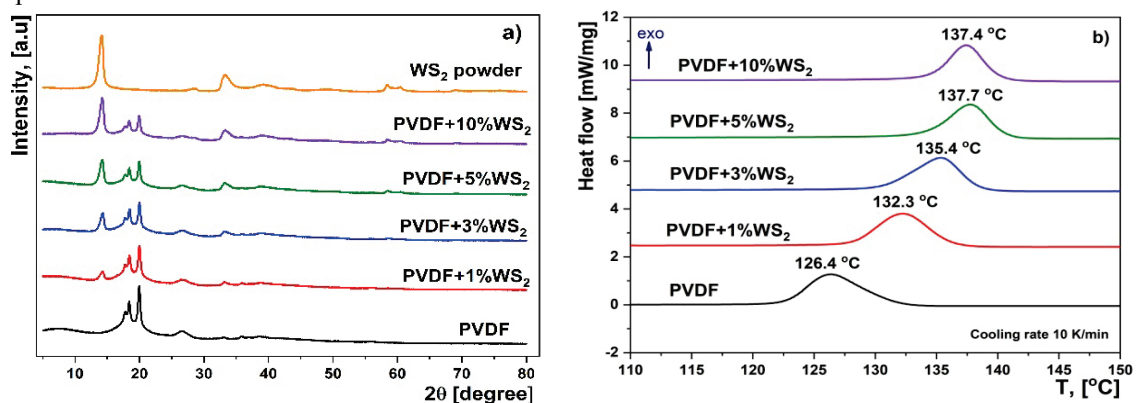


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ДСК-термограммы (б) PVDF/WS<sub>2</sub> наноккомпозитных пленок

Структура полученного композита изучалась методами рентгенофазового анализа (Рисунок 1а). Результаты микроскопии показали, что агрегаты наночастиц WS<sub>2</sub> в целом распределены однородно. С целью изучения влияния наполнителя напo-WS<sub>2</sub> на надмолекулярную структуру и термические свойства пленок PVDF был проведен анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 1б). Результаты показали, что введение наночастиц WS<sub>2</sub> незначительно уменьшает температуру плавления композита и существенно увеличивает температуру кристаллизации.



УДК 547.639.5

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АМИНОКИСЛОТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ  
ПИЛЛАР[5]АРЕНА: ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА САМОСБОРКУ,  
ТОКСИЧНОСТЬ И СВЯЗЫВАНИЕ С РЯДОМ ГЕРБИЦИДОВ**

**Назарова А.А., Стойков И.И.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова  
E-mail: anas7tasia@gmail.com*

**Ключевые слова:** пиллар[5]арен, супрамолекулярная химия, гербициды, ДНК.

Чистая вода является незаменимым и важнейшим природным ресурсом, она играет важную роль в медицине, пищевой и энергетической отраслях. Загрязнение воды в основном связано с недостаточной очисткой промышленных и сельскохозяйственных стоков, способных сделать воду рек и озёр непригодной для живых организмов. Среди загрязнителей наибольшую обеспокоенность вызывают тяжёлые металлы, гербициды, красители и активные фармацевтические субстанции, которые могут накапливаться в пищевых цепях и оказывать негативное влияние на каждого их участника. Применение пестицидов в полевых условиях обычно сопровождается потерями, которые обусловлены их улетучиванием, деградацией и фотоллизом. В связи с этим основная часть пестицидов и удобрений, применяемых в полевых условиях, не достигает сельскохозяйственных культур. Применение достижений супрамолекулярной химии и нанотехнологий в сельском хозяйстве – это одна из стремительно развивающихся концепций, позволяющих решить проблему продовольственной безопасности за счет сокращения используемых пестицидов, снижения потерь питательных веществ и повышения урожайности. Супрамолекулярная химия также позволяет решать проблемы, связанные с вредным воздействием гербицидов на человека и окружающую среду.

Производные пиллар[n]арена представляют значительный интерес среди разнообразия молекул-«хозяев» благодаря их способности включать в макроциклическую полость широкий ряд субстратов. Региоселективная функционализация пиллараренов значительно расширяет возможности их применения за счет предорганизации макроциклической молекулы. Особый интерес представляет создание полифункциональных соединений ввиду их потенциального применения для молекулярного распознавания различных субстратов. Ряд полифункциональных производных пиллар[n]аренов обладает хорошей растворимостью в воде, низкой токсичностью и избирательным связыванием с молекулами-гостями, что позволяет создавать на их основе макроциклические антидоты.

В представленной работе предлагается использовать водорастворимые низкотоксичные производные пиллар[5]арена, содержащие аминокислотные остатки, для связывания ряда гербицидов (глифосат, паракват, пиридат, глюфосинат, 3-(метилфосфинико)пропионовая кислота). Показано влияние заряда заместителя пиллар[5]арена и его самосборки на токсичность синтезированных макроциклов по отношению к клеточным линиям *A549* и *LEK*. Установлена селективность бетаиновых производных пиллар[5]арена по отношению к пиридату, глифосату и параквату. Впервые предложен и реализован подход к применению бетаиновых производных пиллар[5]арена для защиты нуклеиновых кислот (ДНК) от повреждения глифосатом благодаря конкурентному связыванию с макроциклом.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-01087, <https://rscf.ru/project/23-73-01087/>

УДК 544.7+544.023.57

## НАНОКОМПОЗИТЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР И ОКСИДА ГРАФЕНА КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

**Наумкина В.Н., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А.**

*Южный федеральный университет*

*E-mail: v.puzhkina@mail.ru*

**Ключевые слова:** Металлоорганическая каркасная структура, твердофазная экстракция, органические поллютанты, синтез *in situ*.

Твердофазная экстракция – эффективный метод для извлечения, разделения и концентрирования красителей из окружающей среды, при этом металлоорганические каркасы (МОК) являются популярными сорбентами. Они характеризуются высокой химической стойкостью и значительной удельной внутренней поверхностью, которая в сотни раз выше, чем у углеродных материалов (до 10 000 м<sup>2</sup>/г). Однако МОК имеют некоторые ограничения, связанные с низкой селективностью и влагостойкостью, плохо поддаются пост-синтетической функционализации. Для расширения практического применения МОК перспективным направлением является создание их композитов с другими материалами, в частности с оксидом графена (ОГ). В таких композитах разделенные и функционализированные графеновые листы усилят дисперсионные взаимодействия, а МОК увеличат объем пор, в которых могут храниться адсорбаты.

Цель данной работы – синтез композитов тримезинат меди/оксид графена (Cu-БТК/ОГ) с 5, 10 и 20% содержанием ОГ, и использование их в качестве сорбентов для твердофазной экстракции широкого ряда красителей.

Композит был синтезирован *in situ* в два этапа: получение ОГ с последующим введением в процедуру синтеза тримезиновой кислоты, гидроксида натрия и соли меди. Полученные композиты были исследованы методами СЭМ, РФА, ИК-спектроскопии, результаты которых согласуются с данными, полученными ранее. Изучена способность синтезированных композитов адсорбировать органические красители различной природы (нейтральные, катионные и анионные): бриллиантовый зелёный (БЗ), малахитовый зелёный (МЗ), индигокармин (ИК), бенгальский розовый (БР), кристаллический фиолетовый (КФ) из водных растворов. Установлено, что адсорбция в значительной степени зависит от содержания ОГ в композитах. Композиты являются эффективными сорбентами для извлечения катионных и нейтральных органических красителей, когда содержание ОГ в нанокompозитах составляет 20% (Cu-БТК/ОГ-20%) от расчетного количества тримезината меди за счет электростатических сил взаимодействия. Для анионных красителей максимальная адсорбция достигается при использовании композита Cu-БТК/ОГ-5% благодаря преобладанию физической сорбции.

Исследована зависимость твердофазной экстракции от массы сорбента, начальной концентрации красителя, температуры и времени контакта. Образец Cu-БТК/ОГ-20% демонстрирует наилучшую сорбцию поллютантов по сравнению с композитами с 5% и 10% ОГ, которые обладают близкой сорбционной активностью. Наибольшая степень адсорбции наблюдается при самой высокой начальной концентрации красителей, при этом сорбент эффективен даже при введении его минимальных количеств. Максимальное время для установления равновесия заняло не более 180 мин, в то время как основная масса поллютанта была сорбирована в течение первых 60 мин. При снижении температуры с 308 до 278 К требуемое время контакта уменьшается. Данные по равновесной адсорбции проанализированы с использованием двух моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что процесс адсорбции наиболее точно описывается уравнением изотермы Фрейндлиха. Полученные в ходе эксперимента значения термодинамических параметров ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ) свидетельствуют о самопроизвольном и слабоэкзотермическом процессе. Небольшие значения энергии Гиббса указывают на протекание физической адсорбции.

С помощью хроматографического анализа было определено наличие красителя в элюенте и рассчитана адсорбционная емкость, равная 393 мг г<sup>-1</sup>. При пропускании растворов красителей через колонку с сорбентом на выходе получили прозрачный раствор. Синтезированные композиты обладают высокой стабильностью, что позволяет их повторно использовать в течение 5 циклов.

### **Благодарность**

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00260).

УДК 678

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНОГО УГЛЕПЛАСТИКА

**Начаркина А.В., Валуева М.И., Зеленина И.В.**

*НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ*

*E-mail: nacharkina-av@mail.ru*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы (ПКМ), высокотемпературный полиимидный углепластик (ВУП), эксплуатационные факторы, термовлажностное воздействие, термическое старение, структура, свойства.

В процессе эксплуатации материалов в конструкции на них оказывает воздействие большое количество внешних факторов. Несмотря на то, что конструкционные материалы, как правило, применяют в комплексе с различными защитными покрытиями, необходимо оценить возможное влияние максимально широкого спектра данных факторов на характеристики исходных материалов. Подобные исследования проводят с применением лабораторного имитирования предполагаемых условий эксплуатации материала.

Начиная с 1970-х гг. в НИИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проводится разработка высокотемпературных углепластиков. Одной из разработок в данном направлении являются углепластики на основе полиимидного связующего и равнопрочных углеродных тканей, с рабочей температурой 280 – 320 °С, изготовленные из препрегов, получаемых по расплавной технологии. Температура стеклования ВУП  $\geq 350$  °С, а сохранение упруго-прочностных характеристик при повышенной температуре испытаний 320 °С составляет от 75 до 95 % (в зависимости от вида испытаний). Анализируя данные по сохранению прочности и потере массы при термоокислительной деструкции ВУП в процессе термического старения, а также исследуя микроструктуру термосостаренных ВУП, определено, что на термостойкость ВУП влияют не только температура экспозиции и ее продолжительность, но и используемое в качестве армирующего наполнителя углеродное волокно.

Известно, что наиболее существенное влияние при эксплуатации узлов и деталей из ПКМ, в том числе углепластиков, оказывают такие факторы внешней среды, как вода и влага. А учитывая склонность полиимидов как класса полимеров к гидролизу и омылению при действии влаги, особенно при повышении температуры, актуальным является определение характеристик ВУП после экспонирования в условиях воздействия разнообразных климатических факторов. Проведенные микроструктурные исследования позволили выявить увеличение размеров дисперсных частиц матрицы в процессе экспозиции в различных температурно-влажностных условиях. Разница между размерами дисперсных частиц в микрофазовой структуре матрицы, после экспозиции в различных температурно-влажностных условиях составляет 5 – 7 %. Высокий уровень (75 – 100 %) сохранения свойств ВУП после воздействия воды в различных условиях (водо- и влагонасыщение, ускоренное старение в климатической камере и камере тропического климата), а также низкое водо- (1,31% за 2 мес.) и влагопоглощение (за 2 мес. при  $(23 \pm 2)$  °С и  $\phi = (97 \pm 3)$  % – 0,99 %, при 60 °С и  $\phi = 85$  % – 0,67 %) подтверждают устойчивость ВУП к длительному воздействию факторов окружающей среды.

Одним из важных и интересных исследований является изучение микробиологической стойкости материалов при воздействии плесневых грибов. Развитие микроорганизмов может происходить из-за внешних загрязнений материала или за счет его компонентов, при этом благоприятная внешняя среда (повышенная влажность, температура) будет способствовать развитию микроорганизмов, что иллюстрируется развитым мицелием и спороношением на поверхности образцов. Исследования ВУП показали, что независимо от метода испытания на грибостойкость и степени обрастания грибами сохранение прочности при статическом изгибе составляет 79 – 92 %. ВУП демонстрирует высокие характеристики пожаробезопасности, относится к категории огнестойких, огнестойких, трудностгорающих и практически не выделяющих дыма, имеет низкую концентрацию токсичных газов при горении, значение кислородного индекса 76 %. Таким образом, ВУП является перспективным материалом для изготовления теплонагруженных элементов конструкций авиационно-космической техники.

УДК 577.322

## ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНИЗОВАННОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА I ТИПА МЕТОДОМ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФОКУСИРОВКИ НА ПЛАНАРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

**Нашекин А.В.<sup>1</sup>, Лихачев А.И.<sup>1</sup>, Марков Д.П.<sup>1</sup>, Нашекина Ю.А.<sup>1,2</sup>, Павлов С.И.<sup>1</sup>, Сироткина М.Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе

<sup>2</sup> Институт цитологии РАН

E-mail: nashchekin@mail.ioffe.ru

**Ключевые слова:** изоэлектрическая фокусировка белков, коллаген I типа, структурирование коллагена, фибриллярная форма коллагена.

По данным ВОЗ более 12 миллионов человек в мире страдают от потери зрения, вызванной повреждением роговицы. При обширных дефектах единственным доступным методом восстановления зрения является трансплантация донорской роговицы, т.е. материала умершего человека. Это влечет проблему непредсказуемого отторжения роговицы, поэтому в мире существует серьезная проблема недостатка безопасной, качественной ткани роговицы. Несмотря на предпринимаемые попытки использования синтетических материалов в качестве протезов роговицы, было показано, что материалы из естественных макромолекул внеклеточного матрикса (ВКМ) обладают заведомо лучшей биосовместимостью.

В состав роговицы входит коллаген – основной белок ВКМ, отвечающий за механическую и структурную целостность большинства тканей организма. Фибриллярная (нативная) форма коллагена, при которой отдельные молекулы связаны в нитевидные структуры (фибриллы), формирующие в свою очередь ткань в виде параллельно расположенных пластин (ламелей), и составляют роговицу. Клетки роговицы синтезируют необходимый им коллаген I и V типов, формируя из них наноструктурированный композит.

Цель работы: формирование тканеподобной структуры на основе коллагена I типа, имеющей нативную структуру и приемлемые оптические характеристики, и изучение их биосовместимости на примере клеток роговицы глаза кролика (SIRC).

Коллаген I типа в молекулярной форме был экстрагирован из сухожилий крыс. Структура и чистота коллагена подтверждались методами ИК спектроскопии и электрофореза. Молекулярная масса белка была определена методом вискозиметрии и составила 300 кДа.

Ранее нами была показана возможность формирования нативных волокон коллагена методом электрохимического структурирования диализованного раствора коллагена в электрическом поле между двумя проволочными электродами. В результате образования протонов водорода и отрицательно заряженных гидроксил ионов между электродами формируется градиент pH. Являясь амфолитами, молекулы коллагена вблизи электродов принимают одноименный с электродами заряд. Под действием электростатических сил молекулы, отталкиваясь от соответствующего электрода, движутся в поле градиента pH и концентрируются в изоэлектрической точке, формируя нативные волокна коллагена.

В данной работе конфигурация электродов была изменена на трехмерную. Методом 3D печати была изготовлена жидкостная ячейка, обеспечивающая размещение проволочного электрода над плоским электродом на расстоянии 3 мм. В очищенном стерильном растворе коллагена I типа с концентрацией 5.9 мг/мл удаляли концевые телопептиды путем пепсинизации с целью исключения спонтанного фибриллогенеза, а затем диализовали против воды.

Раствор коллагена объемом 200 мкл добавляли в ячейку между электродами, после чего прикладывали напряжение 3В в течение 1, 4 и 8 минут. Процесс формирования фибрилл наблюдали с помощью поляризационного микроскопа. Далее с помощью буфера Нерес производили фиксацию межмолекулярных связей сформированных фибрилл, тщательно промывали водой и сушили.

Полученные тканеподобные образцы анализировали методами ИК-Фурье спектроскопии в режиме НПВО, атомно-силовой, растровой электронной, а также оптической микроскопии на просвет.

Было показано, что разработанная методика позволяет формировать тонкие пленки структурированного коллагена I типа, обладающего структурными свойствами, близкими нативному коллагену. ИК-Фурье спектроскопия демонстрирует появление пиков, характерных для фибриллярной формы коллагена, в частности:  $1083\text{ см}^{-1}$ . Спектры пропускания в видимой части спектра демонстрируют высокий процент пропускания до 86%, имеются следы незначительной желтоватой окраски. Растровая электронная микроскопия позволила выявить нативную структуру коллагена с характерным размером межсоединений около 67 нм, толщина полученных пленок составила 80, 120 и 150 мкм, при 1, 4 и 8 минутах синтеза.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение No. 21-74-20120).

УДК 577.322

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАНИЯ КОЛЛАГЕНА I ТИПА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ДЛЯ ЗАДАЧ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

**Нащечкина Ю.А.<sup>1,2</sup>, Сироткина М.Ю.<sup>1</sup>, Вырезкова Е.В.<sup>1</sup>, Чабина А.С.<sup>1</sup>, Марков Д.П.<sup>2</sup>,  
Нащечкин А.В.<sup>2</sup>, Михайлова Н.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт цитологии РАН

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе

E-mail: nashchekina.yu@mail.ru

**Ключевые слова:** коллаген I типа, фибриллярная структура, ориентирование, мезенхимные стромальные клетки.

Коллаген I типа – один из основных структурных компонентов внеклеточного матрикса. Данный биополимер структурируется в организованные фибриллы из молекул на поверхности клетки. В зависимости от типа ткани и ее функциональной роли в организме коллагеновые фибриллы ориентируются в определенном направлении и порядке. Механизм структурирования коллагеновых фибрилл в организме, а также влияние внешних параметров, все еще недостаточно изучены. Однако уже неоднократно показано, что структура и ориентирование коллагеновых фибрилл играет важную роль в функционировании тканей. Коллаген I типа в виде молекул и фибрилл находит широкое применение в тканевой инженерии в качестве матриц для культивирования и трансплантации клеток. Как правило, данный полимер *in vitro* структурируется спонтанно и формирует хаотичную структуру, которая не является нативной для культивируемых клеток.

Благодаря заряду молекулы коллагена возможно ориентировать под действием разных внешних сил, в частности, в электрическом поле. В литературе есть данные по таким структурам, однако механизм и параметры, регулирующие ориентирование коллагена в организованные структуры все еще не достаточно изучены. Целью данного исследования является изучение влияния концентрации и молекулярной массы коллагена в растворе на способность организовывать ориентированные фибриллярные структуры под действием электрического поля, а также оценка влияния степени ориентирования коллагена на свойства культивируемых на нем мезенхимных стромальных клеток человека.

Коллаген I типа с разной молекулярной массой был экстрагирован из тканей животных. Структура и чистота коллагена подтверждены методами ИК-Фурье спектроскопии и электрофореза. Молекулярные массы полученных белков определены методом вискозиметрии, и составили 300 и 430 кДа, соответственно. Для визуализации процесса дрейфа под действием внешнего электрического поля к молекулам белка пришивались флуоресцентные метки. Связывание коллагена с флуоресцентной меткой подтверждено методом флуоресцентной спектроскопии. Варьируя напряжение и силу электрического поля получали ориентированные коллагеновые волокна разной толщины, что подтверждено методами конфокальной и сканирующей электронной микроскопией. Методом конфокальной микроскопии было продемонстрировано, что под действием электрического поля лучше ориентируются молекулы коллагена с меньшей молекулярной массой. В то же время, скорость ориентирования молекул коллагена не зависит от молекулярной массы, также как и от концентрации раствора белка. Методами поляризационной и конфокальной микроскопий показали, что оптимальные по толщине и ориентации коллагеновые волокна формируются при воздействии электрического поля в течение 8-10 минут. Методом сканирующей электронной микроскопии были выявлены закономерности влияния молекулярной массы на толщину фибрилл коллагена, формирующих волокно. Чем меньше молекулярная масса коллагена, тем больше толщина фибрилл. Нативную, характерную для фибрилл коллагена структуру, выявили во всех образцах, независимо от молекулярной массы коллагена или концентрации раствора белка.

На коллагеновых волокнах с разной степенью ориентирования культивировали мезенхимные стромальные клетки человека. Было показано, что в зависимости от степени структурирования клетки ориентируются вдоль волокна. Степень адгезии и пролиферации не зависят от ориентации волокон. Однако скорость миграции клеток на ориентированных волокнах отличалась от скорости их миграции на хаотичных самоорганизованных коллагеновых структурах.

В результате исследований были изучены параметры, влияющие на способность коллагена ориентироваться под действием электрического поля. Полученные структуры идентичны по своему строению нативной ткани и могут быть использованы для формирования тканеинженерных конструкций.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Соглашение No. 21-74-20120).



УДК 66.081.6-278

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ МЯГКИХ ОСАДИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ ПАН

Балынин А.В., Небеская А.П., Юшкин А.А.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

E-mail: [nebeskaya@ips.ac.ru](mailto:nebeskaya@ips.ac.ru)

Ключевые слова: полиакрилонитрил, мембрана, ультрафильтрация, размер пор, NIPS.

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность относятся к наиболее ресурсоемким и сложным отраслям. Развитие данных областей требует постоянного совершенствования методов разделения и очистки задействованных в процессе жидкостей и продуктов переработки. Одним из направлений развития и повышения эффективности процесса является использование баромембранного разделения. Процессы мембранного разделения получили широкое распространения в промышленности и при решении ряда бытовых разделительных задач благодаря простоте и высокой экологичности таких процессов, их энергетической эффективности и практически неограниченным возможностям масштабирования. В процессах нефтехимии существует ряд задач, сопряженных с выделением растворённых веществ и примесей с молекулярной массой 1000-5000 г/моль: выделение катализаторов нефтехимического синтеза из продуктов реакции, асфальтенов из нефти и нефтепродуктов. Для таких задач необходимы мембраны с величиной молекулярного веса отсека (MWCO) в диапазоне 1000-3000 г/моль.

Среди широкого разнообразия материалов для изготовления мембран, наибольшее распространение получили полимерные материалы, такие как полисульфон, полипропилен, полиимид, полиакрилонитрил (ПАН) и другие. Популярность полимерных материалов связана с сравнительно низкой стоимостью большинства полимеров, удобством и технологичностью процесса получения мембран и, как следствие, низкой стоимостью мембранных элементов. При создании ультрафильтрационных мембран заслуженно высокой популярностью пользуется ПАН. Данный материал отличается высокой химической стойкостью к органическим растворителям, что позволяет использовать мембраны из него не только для разделения водных сред, но и для органических сред. К преимуществам мембран из ПАН также относятся низкая стоимость, механическая прочность и устойчивость к загрязнению органическими соединениями. Это делает мембраны из ПАН наиболее подходящим для применения в процессах нефтехимии. Однако в случае ПАН преимущественно получают мембраны с величиной MWCO более 10000 г/моль. Одним из путей снижения размера пор является использование летучих растворителей, таких как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран. Однако данные вещества являются мягкими осадителями для ПАН, что ограничивает возможность их введение в формовочный раствор для получения мембран. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния добавки мягких осадителей в формовочный раствор на характеристики и структуру мембран из ПАН, получаемых методом инверсии фаз индуцированной осадителем (NIPS) и использование данных мембран для выделения асфальтенов из растворов нефти в толуоле.

Кинетика осаждения была исследована с применением метода ограниченного слоя, позволяющего в режиме реального времени наблюдать формирование пористой структуры мембран. Мембраны из ПАН были получены методом инверсии фаз индуцированной осадителем с использованием формовочных растворов, содержащих различное количество ацетона, тетрагидрофурана или 1,4-диоксана. В качестве растворителей использовали ДМСО и НМП, которые являются хорошими растворителями для ПАН. Показано, что добавление мягких осадителей приводит к сильному снижению вязкости формовочного раствора. Максимальное, трехкратное, снижение достигается при содержании ацетона 40-50 мас.%. Снижение вязкости приводит к формированию на поверхности мембраны более выраженного плотного слоя, с меньшим размером пор. С одной стороны, это приводит к снижению проницаемости мембраны, однако существенно улучшает разделительную способность мембран, снижая величину MWCO. В случае 15% растворов ПАН в смеси НМП/ацетон проницаемость по воде снизилась с 468 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) для мембран, полученных без добавления ацетона, до 145 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) для мембран с 30% содержанием ацетона. При концентрации ПАН 20% наблюдалось аналогичное падение проницаемости со 158 до 38 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм). В случае НМП размер пор монотонно уменьшался от 28 и 19,6 нм для 15 и 20% растворов ПАН без ацетона до 17 и 10,8 нм при добавлении ацетона в соотношении к растворителю 40/60. Для мембран из растворов в ДМСО минимальные размеры пор составили 12,8 нм и 3,7 нм при соотношении ДМСО/ацетон 50/50. При определении величины MWCO с использованием водных растворов полиэтиленгликолей данные мембраны задерживали более 90% веществ с молекулярной массой от 1,8 кг/моль. При использовании таких мембран для выделения асфальтенов из растворов нефти в толуоле, мембраны показали проницаемость 4,2 л/(м<sup>2</sup>·ч·атм) при этом задерживая 99,6% от содержащихся в растворе асфальтенов.

### Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 24-29-00851.

УДК 66.081.63

**РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ  
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА  
Небесская А.П.<sup>1</sup>, Шворобей Ю.В.<sup>1</sup>, Маркелов А.В.<sup>1,2</sup>, Юшкин А.А.<sup>1</sup>, Волков А.В.<sup>1</sup>, Волков В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

<sup>2</sup> Ярославский государственный технический университет

E-mail: nebenskaya@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** ультрафильтрация, отработанное моторное масло, мембрана, полиакрилонитрил, регенерация.

Последние десятилетия внимание ученых направлено на разработку способов повторного использования различных отходов в качестве сырья в новых производствах. Весьма амбициозной задачей является регенерация отработанных масел, загрязненных токсичными примесями, такими как, например, полициклические ароматические углеводороды, и соединениями тяжелых металлов, которые могут привести к серьезным проблемам загрязнения окружающей среды. В связи с развитием промышленности и автомобилестроения в настоящее время, по различным оценкам, во всем мире утилизируется около 40-45 миллионов тонн в год отработанного моторного масла (ОММ), при этом утилизация 60% отходов не соответствует экологическим нормам. При неправильной утилизации происходит загрязнение почвы, водоемов и воздуха, что приводит к множеству заболеваний у людей и животных. В РФ ежегодный объем потребления моторных масел составляет примерно 1 850 тыс. тонн, только лишь 5% отработанного моторного масла подвергается квалифицированной переработке, при этом зачастую под переработкой подразумевается его использование в качестве печного топлива. Так как традиционные методы переработки имеют существенные недостатки, научное сообщество пытается найти альтернативные пути регенерации отработанных масел. Повышенный интерес представляют мембранные методы очистки, благодаря своей простоте, масштабируемости, экологичности и энергетической эффективности. Баромембранные процессы, в которых разделение происходит при прохождении через мембраны под действием приложенного трансмембранного давления, позволяют в непрерывном режиме в относительно мягких условиях разделять жидкие системы с меньшими энергозатратами по сравнению с дистилляционными процессами.

В рамках данной работы проводилось исследование процесса ультрафильтрации отработанного моторного масла на мембранах из полиакрилонитрила (ПАН). Для получения мембран использовался формовочный раствор 13% ПАН в ДМСО. Мембраны получали методом инверсии фаз, индуцированной жидким осадителем (NIPS). По данным жидкостной порометрии средний размер пор мембраны составил 23,1 нм. В качестве фильтруемой смеси использовали раствор ОММ в толуоле с концентрацией масла 100 г/л, разбавление толуолом необходимо для снижения вязкости масла. Проницаемость мембран по воде и толуолу составляла 20,34 и 13,15 л/м<sup>2</sup>·ч·атм, при этом проницаемость раствора ОММ в толуоле 100 г/л достигала 0,65 л/м<sup>2</sup>·ч·атм. Для изучения эффективности баромембранного процесса проводили исследования состава и физико-химических свойств отработанного масла и продуктов фильтрации (пермеат и ретентат). Групповой углеводородный состав образцов изучали по масс-спектрам электронного удара, который показал увеличение доли насыщенных углеводородов и уменьшение пентациклических нафтенных в пермеате, что говорит об улучшении качества пермеата. В ходе фильтрации происходит отделение продуктов окисления и детрукции масла, что подтверждает анализ физико-химических показателей отработанного масла, пермеата и ретентата. По цветности образцов было установлено, что пермеат красный и прозрачный, что соответствует 5.5 по шкале цветности, а ОММ и ретентат темный и непрозрачный, что соответствует 6.5 по шкале цветности. Это говорит о том, что в процессе фильтрации на ПАН мембране возможно эффективно удалять большинство загрязнений. Значения показателей динамической вязкости, оптической плотности и кислотного числа также отличаются в пермеате по сравнению с исходным отработанным маслом и ретентатом. Динамическая вязкость отработанного моторного масла составляла 59 мПа·с, пермеата – 49 мПа·с, ретентата – 61 мПа·с. Задерживающая способность мембраны, рассчитанная по оптической плотности образцов, составляет 35,3 %. Снижение динамической вязкости и оптической плотности указывает на задерживание различных твердых частиц и продуктов уплотнения и полимеризации в ходе ультрафильтрации отработанного масла. Кислотное число также уменьшается в пермеате, что доказывает удерживание в процессе фильтрации ПАН мембраной продуктов окисления в ретентате. Элементный анализ металлов показывает, что в процессе баромембранного разделения происходит уменьшения содержания таких металлов, как Cr, Cu, Na, Pb и Zn, в целевом продукте. Таким образом, результаты проведенного исследования доказывают, что мембранная фильтрация на мембранах из ПАН является перспективной технологией для улучшения качества отработанного моторного масла и может быть использована в качестве альтернативного метода переработки масла.

**Благодарность:**

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 24-63-00026.

УДК 678.4

## ТОМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМООБРАБОТАННЫХ СВМПЭ ВОЛОКОН

**Некрасов И.К.**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Казанский федеральный университет

<sup>2</sup> ООО «Плазма-ВСТ»

E-mail: igor05071997@mail.ru

**Ключевые слова:** СВМПЭ, плазма, плазменная обработка.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен имеет уникальную комбинацию физико-механических свойств по сравнению с другими синтетическими полимерами. Высокая удельная прочность и износостойкость нивелируются низкой адгезией СВМПЭ ко всем известным полимерным матрицам. Одним из известных методов модификации СВМПЭ с целью увеличения адгезии поверхности последнего является метод обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления. Достигая увеличения поверхностной энергии СВМПЭ с помощью данного метода, удается сохранить физико-механические характеристики полимера. Межфиламентное пространство играет важную роль в процессе интегрирования наполнителя пропитывающей матрицей в композиционном материале. Представляет интерес в исследовании структуры межфиламентного пространства после обработки потоком низкоэнергетических ионов.

Рентгеновская компьютерная томография (КТ) – метод, позволяющий проводить регистрацию и анализ внутренней структуры объекта без нарушения его строения, и целостности, был предложен в 1972 г. Годфри Хаунсфилдом и Алланом Кормаком, удостоенными за эту разработку Нобелевской премии. На протяжении последних 10 лет технологии микрофокусной рентгенографии и компьютерной томографии быстро развивались и получили статус метрологических. Промышленные рентгеновские системы компьютерной томографии обеспечивают высокую точность и возможность измерения внутренних и внешних габаритов исследуемого образца без его разрушения, позволяя при этом получать сведения о плотности.

Для проведения исследования использовалась микро и нанофокусная исследовательская рентгеновская система для компьютерной томографии General Electric V|tome|X S 240. Единичный срез, толщиной в один воксел, называется слайс. Разрешение – величина, определяющая количество вокселей на единицу длины. Для микротомографических исследований пород разрешение съемки для всех образцов составило 5,2 мкм.

Методом рентгеновской компьютерной томографии было проведено изучение двух образцов пучков волокон. Для проведения исследования из центральных частей каждой полученной 3D модели ткани были вырезаны области 100×100×500 вокселей. Для каждой изученной области получены рентгеномографические срезы образца в трех плоскостях пространства и трехмерная визуализация структуры волокон, общий объем волокон, объемную долю сплетенных пучков волокон в общем объеме образца, площадь поверхности волокон и удельную площадь поверхности волокон.

Объем волокон (мм<sup>3</sup>) представляет собой объемную меру всего объема волокон. Объемная доля волокон в общем объеме образца (д.е.)— это соотношение объема волокон к общему объему изученного образца, включающего в себя межволоконное пространство. Площадь поверхности (мм<sup>2</sup>) — это мера площади общей поверхности внешних границ волокон, которая находится на контакте с воздухом (в пределах разрешения микротомографии). Удельная площадь поверхности пор (мм<sup>-1</sup>) представляет собой соотношение площади поверхности волокон к объему образца.

В результате исследований получены следующие характеристики для контрольного и обработанного образцов (таблица 1):

Таблица 1 – Полученные значения для изученных образцов ткани

Название образца	Объем волокон, мм <sup>3</sup>	Объемная доля волокон, д.е.	Площадь поверхности волокон, мм <sup>2</sup>	Удельная площадь поверхности волокон, мм <sup>-1</sup>
Контрольный	0.1605	0.2336	25.1024	156.3665
Обработанный	0.0972	0.1414	15.8191	162.7619

Исследование пучков волокон с использованием рентгеновской компьютерной томографии позволило получить данные о структуре образцов. Сравнение контрольного и обработанного образцов показало, что обработанный образец имеет меньший объем волокон и меньшую площадь поверхности волокон (в контрольном объеме 100×100×500 вокселей) и большую удельную площадь поверхности волокон по сравнению с контрольным образцом, т.е. образец имеет большую поверхность при том же объеме. Эти изменения могут быть результатом воздействия обработки на структуру волокон.

УДК 615.461:616-77+ 616-007.274

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ

Салохединова Р.Р., Новикова С.П., Орлова А.А., Голухова Е.З.

Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева  
Минздрава России

E-mail: rrsalokhedanova@bakulev.ru

**Ключевые слова:** полимерное покрытие, медицинские изделия для сердечно-сосудистой хирургии, устойчивость к инфицированию, тромборезистентность, гемосовместимость, нулевая хирургическая пористость.

Имплантируемые изделия для сердечно-сосудистой хирургии: синтетические клапаносодержащие кондуиты, протезы кровеносных сосудов, кардиохирургические заплаты и др. помимо биосовместимости должны обладать целым комплексом функциональных свойств: герметичность (нулевая порозность), антимикробность, устойчивость к тромбообразованию на поверхности инородного материала, долгосрочная функциональность, которая позволит избежать частых повторных операций. Поиск вариантов совершенствования свойств медицинских изделий ведется по двум основным направлениям - разработка новых материалов с варьированием их свойств на стадиях технологических процессов; совершенствование свойств путем химического модифицирования поверхности уже готовых изделий.

Цель данного исследования – показать опыт НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева в разработке полимерных полифункциональных покрытий для медицинских изделий, в том числе для сложных изделий, состоящих из составных частей из разных материалов (например, синтетический кондуит с механическим протезом аортального клапана сердца).

В НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева разрабатываются и совершенствуются технологии модифицирования поверхности медицинских изделий разной сложности/конструкции/конфигурации из разных материалов (полимеры: сосудистые протезы, синтетические кондуиты (трубчатая часть кондуита), протезы-заплаты, катетеры и др., изделия из биологических материалов, металла: стенты, кава-фильтры) веществами с заданной способностью влиять на процессы тромбообразования в нужном направлении - антикоагулянтами, антиагрегантами тромбоцитов, антимикробными препаратами. Для придания медицинским изделиям нулевой порозности в качестве полимерной матрицы для иммобилизации таких веществ применяются природные полимеры, характеризующиеся высокой биосовместимостью, способностью разлагаться до нетоксичных для организма веществ, возможностью служить матрицей для лекарственных препаратов, доступностью. Покрытия полислоистые, композитные, биodeградируемые. Условия технологического процесса модифицирования зависят от назначения, конфигурации, состава изделий.

В основе разрабатываемых нами методов модифицирования лежит известная способность природных поверхностно-активных веществ – белков необратимо адсорбироваться на любых материалах и образовывать комплексы с веществами различной природы. В результате модифицирования на поверхности материала формируется тройной интерполимерный комплекс: «белок – антикоагулянт – антиагрегант», обеспечивающий сочетание антиадгезионных, антикоагулянтных и антиагрегационных свойств, гидрогелевое покрытие на основе коллагена/желатина в сочетании с лекарственными препаратами антимикробного, антикоагулянтного, антиагрегантного действия обеспечивает нулевую хирургическую пористость, пролонгированное выделение иммобилизованных лекарственных препаратов, антимикробные свойства, устойчивую тромборезистентность. Следует отметить, что иммобилизованные лекарственные препараты не предназначены для системного антимикробного, антикоагулянтного действия на весь организм. Действие препаратов осуществляется локально, в приповерхностном слое в пределах конкретного протеза с целью предотвращения инфицирования, тромбообразования инородного материала. Для придания герметизирующих свойств текстильным изделиям разной конструкции: тканые, вязаные (синтетические клапансодержащие кондуиты, сосудистые протезы, заплаты) требуется различное количество модифицирующего биополимера, которое пропорционально исходной водопроницаемости текстильной основы.

Создать идеальные протезы, идентичные нативным органам пока никому не удалось. Модифицирование поверхности изделий, предназначенных для контакта с кровью, полифункциональными покрытиями эффективно решает проблему тромбообразования, инфицирования искусственных материалов, снижает риск геморрагических и других осложнений.



УДК УДК 616-007.274

## РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ БИОАКТИВНЫХ ПЛАСТИН ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ПОСЛЕОПЕРАЦИОННЫХ СПАЕК

Салохединова Р.Р., Орлова А.А., Новикова С.П., Голухова Е.З.

Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева  
Минздрава России

E-mail: rrsalokhedanova@bakulev.ru

**Ключевые слова:** биodeградируемые природные полимеры, лекарственные препараты, спайки.

В одном ряду с такими тяжелыми интра- и послеоперационными осложнениями, как тромбозы, инфекции, кровотечения и др. стоит спаечная болезнь. Образование спаек является естественным неизбежным физиологическим процессом, происходящим во время пролиферации и регенерации поврежденных тканей. Однако осложнения, вызываемые спайками, часто носят жизнеугрожающий характер. При этом повторные вмешательства связаны со сложностью проведения хирургических процедур, риском непреднамеренных травм, тяжелых кровотечений. Подобные вмешательства вызывают дополнительные раны, которые могут вновь провоцировать спайки. Основные методы профилактики спаек основаны на уменьшении хирургической травмы, создании искусственного барьера между тканями, использовании лекарственных средств. Материал, демонстрирующий высокую эффективность в борьбе со спайками, до сих пор не найден. Большая часть работ остается на уровне экспериментальных и лабораторных исследований.

Цель данного исследования – показать опыт НИИЦ ССХ им. А.Н.Бакулева в разработке материалов для профилактики послеоперационных спаек.

Противоспаечные изделия должны быть биосовместимы, безопасны, инертны, не должны быть очагом воспаления, инфекции, фиброза, не должны инкапсулироваться, стимулировать прорастание сосудов, должны обладать хорошими манипуляционными и адгезионными свойствами, легко прикрепляться к тканям/органам неправильной формы, быть биodeградируемыми, оставаться эффективными на протяжении процесса заживления, выдерживать механические нагрузки, возникающие во время движений тела. При создании противоспаечного средства предпочтение следует отдавать именно природным биodeградируемым материалам, т.к. синтетические нерассасывающиеся материалы могут вызвать более сильный воспалительный ответ, образование большего количества фиброзной ткани, инфицирование. Применение пленочных барьерных материалов в сочетании с лекарственными препаратами направленного действия представляет собой наиболее успешную клиническую стратегию предотвращения послеоперационного спаечного процесса.

В 2018 г. в НИИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева было зарегистрировано медицинское изделие «АНТИ-СПАЙ-ЛАБ» - пленочный барьерный материал на основе природного полимера - желатина. В настоящее время продолжают работу по созданию и сравнительной оценке материалов на основе биополимера желатина в сочетании с препаратами природного происхождения с противовоспалительными, фибринолитическими, противомикробными свойствами - колхицин, гепарин, прополис, ротокан. Количество вводимого лекарственного препарата рассчитывается исходя из разовой терапевтической дозы для человека массой 60 кг.

Образцы получали в виде пористых пластин толщиной 200-300 мкм методом полива вспененного раствора на полипропиленовую подложку. Пластины получали со средним размером пор от 20 до 100 мкм, средняя пористость составляла  $70 \pm 10\%$ . Сушку проводили при комнатной температуре в течение не более 72 часов. Стерилизация полимерных композиций проводили окисью этилена при  $37^\circ\text{C}$ .

Оценивали сроки гидролитической деструкции, степень набухания в физиологическом растворе, выделение лекарственных препаратов из желатиновой матрицы.

Сроки гидролитической деструкции полученных образцов составляли в среднем 20 дней, что является достаточным и оптимальным для барьерных противоспаечных материалов. Средняя степень набухания образцов пластин составила  $637 \pm 45\%$ . Материалы с такой способностью к набуханию демонстрируют быстрое высвобождение из них лекарственных средств. Активное выделение лекарств из пластин наблюдается в первые 3-5 часов (прополис – 50%, колхицин – 70%, ротокан – 40%, гепарин – 55%), что имеет положительное значение, т.к. основной терапевтический эффект обеспечивается в первые часы после операции, а затем длительно сохраняется в поддерживающих дозах.

Представляется перспективным дальнейшее исследование биodeградируемых биоактивных пластин в качестве противоспаечных материалов.



УДК 691.175.2

## ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЬЕЗОСТИМУЛИРОВАННОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОД

**Оруджев Ф.Ф.**

*Дагестанский государственный университет*

*E-mail: farid1stkha@gmail.com*

**Ключевые слова:** фотокатализ, пьезокатализ, умные катализаторы, ультразвук, окисление, поливинилиденфторид, феррит висмута,  $\text{BiFeO}_3$ .

Создание чувствительных к стимулам «умных» катализаторов, способных с высокой эффективностью разлагать органические красители, является важнейшей задачей в экологии. Одним из очень перспективных для использования в качестве умного катализатора материалов является  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) мультиферроик, обладающий спонтанной поляризацией, магнитоэлектрической связью, ферромагнетизмом и узкой шириной запрещенной зоны. Однако, сложность переработки наночастиц и их повторного использования ограничивает их практическое применение. Объединение преимуществ фотоактивных пьезоэлектрических наноматериалов и сегнетоэлектрических полимеров позволяет эффективно решить эту проблему и усилить каталитическую активность за счет сбора механических колебаний и энергии света. Среди полимерных сегнетоэлектриков поливинилиденфторид (ПВДФ) является отличным выбором в качестве матрицы для BFO.

Композитные мембраны на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и BFO с различным количеством наполнителя (5 и 10 мас.%) были приготовлены совмещенным методом термоиндуцированной инверсии фаз и инверсии фаз из нерастворителя на основе техники рагельного ножа (NIPS-TIPS). При этом методе синтеза формируется высокопористая мембрана ПВДФ с субмикронными порами, а включение наполнителя способствует уменьшению размеров пор. Образцы исследованы методами сканирующей электронной, атомно- и пьезо-силовой микроскопии (СЭМ, АСМ, ПСМ), рентгенофазового анализа (РФА), ИК-Фурье спектроскопии, УФ-видимой оптической спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и вибрационной магнитометрии. Из результатов РФА и ИК-Фурье спектроскопии установлено, что как в чистом, так и композитных мембранах формируется преимущественно электроактивная полярная фаза (более 90%). Наполнитель при этом способствует дополнительной поляризации полимера. Исследование химического состояния поверхности методом РФЭС по характерным для ПВДФ областям C1s и F1s, показало, что включение наполнителя приводит к межфазному взаимодействию между диполями полимера и поверхностью наночастиц. Показано, что добавка наполнителя приводит к уменьшению кристалличности от 48% для чистого ПВДФ до 38% для композита. Причем количество наполнителя не влияет на кристалличность. Из спектров УФ-видимого поглощения установлено, что ширина запрещенной зоны ПВДФ уменьшается от 3 до 2 эВ при включении наночастиц BFO в структуру. ПСМ показала, что введение BFO привело к изменению электромеханического поведения ПВДФ. В частности, средние значения пьезоэлектрического отклика указывают на присутствие дипольного момента во всех образцах и BFO ведет к росту значений в композитах.

Каталитическую активность исследовали при разложении модельного органического красителя метиленового синего (МС) под воздействием УФ-Видимого света (фотокатализ) и ультразвуковой стимуляции (пьезокатализ). В фотокаталитическом эксперименте процент разложения МС составил для чистого ПВДФ 82 %, тогда как для композитов ПВДФ/BFO5% и ПВДФ/BFO10% составил 97 % и 95%. Результаты пьезокаталитической активности образцов под воздействием УЗ в темноте показали, что степень разложения МС составила 76, 79 и 83% для ПВДФ, ПВДФ/BFO5% и ПВДФ/BFO10% соответственно.

С использованием комплексного подхода, включающего эксперименты по улавливанию активных форм кислорода и других реактивных «частиц» в сочетании с методом идентификации продуктов с привлечением масс-спектрометрии и квантово-химических расчетов предложен возможный механизм деструкции МС.

### **Благодарность**

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10091).

УДК 620.172.222

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИОЛЬНОГО СОСТАВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Соколова В.В., Осокина Д.О., Апаева Н.С.

Компания ХОМА

E-mail: osokina-d@homa.ru

**Ключевые слова:** эластичный пенополиуретан (ППУ), прочность, относительное удлинение, сложный полиол, простой полиол.

В настоящее время пенополиуретаны используются в быту, промышленности и медицине, благодаря их долговечности и универсальности. По этим причинам использование ППУ растет с каждым годом.

Пенополиуретан – это материал с пористой структурой, состоящий из открытых или закрытых ячеек, заполненных газом. Огромная область применения пенополиуретана обусловлена широким спектром свойств, которые можно получить при модификациях состава. Для этого регулируют природу и количество следующих основных компонентов состава - полиолов, изоцианатов, катализаторов, удлинителей цепи, вспенивающих агентов и добавок – поверхностно активных веществ, наполнителей, загустителей, диспергаторов. Немаловажным является умение регулировать технологию производства пенополиуретанов.

В данной работе рассмотрели влияние простых и сложных полиолов с разной функциональностью и молекулярной массой на конечные свойства эластичного пенополиуретана. В качестве отвердителя использовали полиметилендифенилдиизоцианат (PMDI).

Влияние компонентов на характеристики пенополиуретана, оценивали посредством анализа относительного удлинения и прочности при разрыве полимерных пленок при испытании на разрывной машине по внутренним методикам исследования компании ХОМА, основанных на российских и европейских стандартах. Пленки наносили при помощи аппликатора 200 мкм, выдерживали 1 сутки при  $T=23\pm 2^\circ\text{C}$  и  $\phi=50\pm 5\%$ .

Анализируемые составы собирали с фиксированными количествами всех составляющих в компоненте А, менялся только тип полиола. Количество компонента «В» пересчитывали в зависимости от гидроксильного числа используемого полиола. Так же анализировали составы со смесью нескольких полиолов.

В результате обнаружено, что высокие относительное удлинение и прочность получаются при наличии в компоненте А нескольких полиолов при обязательном содержании удлинителей цепи.

Благодаря полученной в ходе исследований информации в производство были выведены новые продукты - вспенивающиеся двухкомпонентные полиуретановые системы для уплотнительных кромок (homaprom 7322 2K PU) и воздушных фильтров автомобилей (homaprom 7330 2K PU).

УДК 547.639.5

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАКАЛИКСАРЕНА: СИНТЕЗ,  
САМОСБОРКА И ИНГИБИРОВАНИЕ ФИБРИЛЛЯЦИИ ЛИЗОЦИМА**

**Падня П.Л., Назарова А.А., Шиабиев И.Э., Шиабаева К.С., Стойков И.И.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова*

*E-mail: padnya.ksu@gmail.com*

Ключевые слова: тиакаликсарены, лизоцим, фибрилляция, ингибирование, самосборка.

Амилоидоз – группа заболеваний, характеризующаяся отложением в тканях и органах фибриллярного гликопротеина амилоида. Образование амилоидных структур обусловлено неправильным сворачиванием глобулярных белков и их последующей агрегацией в нерастворимые фибриллы, которые характеризуются высоким содержанием  $\beta$ -листов во вторичной структуре. В настоящее время показано, что ряд нейродегенеративных заболеваний (например, болезни Альцгеймера и Паркинсона, диабет второго типа) связан с образованием амилоидных фибрилл. Отложение амилоидных структур на сердечной мышце приводит к ее повреждению и, как следствие, к сердечной недостаточности и аритмии. Лизоцим яичного белка курицы широко используется в качестве модельного белка для изучения процессов формирования амилоидных фибрилл благодаря его коммерческой доступности и структурному сходству с лизоцимом человека.

Одним из подходов к борьбе с амилоидозом является ингибирование образования фибриллярных агрегатов. Для этого обычно используются малотоксичные органические производные, такие как гетероциклические соединения, синтетические и природные полимеры, дендримеры. В последние годы использование макроциклических соединений, таких как циклодекстрины, порфирины, (тиа)каликсарены и пилларарены, в биомедицинских приложениях приобретает все большую популярность. Это объясняется высокими рецепторными свойствами макроциклов по отношению к высокомолекулярным субстратам, в частности белкам, благодаря многоточечному взаимодействию большого числа функциональных групп. Производные (тиа)каликсаренов являются одними из наиболее изученных соединений, способных эффективно связывать белки. Однако существует лишь небольшое число работ, посвященных влиянию производных каликсаренов, замещенных по верхнему ободу и содержащих карбоксилатные и сульфонатные группы, на фибрилляцию белков. В то же время в литературе отсутствуют примеры изучения влияния тиакаликсаренов, замещенных по нижнему и/или верхнему ободу, а также каликсаренов, замещенных по нижнему ободу, на формирование белковых фибрилл. Поэтому исследования по синтезу и антиамилоидогенной активности новых производных (тиа)каликсаренов являются актуальными.

В этой работе впервые было продемонстрировано использование водорастворимых полифункциональных карбоксильных производных тиакаликс[4]арена для ингибирования формирования фибрилл лизоцима за счет образования комплекса «макроцикл-белок» и сохранения вторичной структуры белка. Была синтезирована серия водорастворимых карбоксильных производных тиакаликс[4]арена в различных стереоизомерных формах (*конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*). Показано, что синтезированные соединения являются нетоксичными для клеточной линии A549 в диапазоне 0.5–250 мкг/мл. Взаимодействие и агрегация полученных соединений с лизоцимом изучены методами УФ и КД-спектроскопии, динамического светорассеяния и электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ), показано их влияние на формирование фибрилл. Связывание лизоцима синтезированными тиакаликс[4]аренами ( $\lg K_a = 5.05\text{--}5.13$ , стехиометрия 1:1) приводило к образованию устойчивых супрамолекулярных систем, способных стабилизировать структуру белка и защищать его от фибрилляции на 29–45%. Полученные результаты открывают перспективы в создании новых путей профилактики нейродегенеративных заболеваний.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10134, <https://rscf.ru/project/19-73-10134>.

УДК 547.995.15

## ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЕЙ ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ

**Панов А.А., Смагина В.В., Кусков А.Н.**

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

E-mail: [andr.alex.panov@gmail.com](mailto:andr.alex.panov@gmail.com)

**Ключевые слова:** гиалуронат натрия, реология, биополимеры.

Реологические свойства гелей гиалуроната натрия (ГН) играют решающую роль в определении их пригодности для широкого спектра биомедицинских применений, включая тканевую инженерию, доставку лекарственных препаратов и косметических средств [1, 2].

В данной работе было рассмотрено влияние введения ГН с молекулярной массой 1200-1800 кДа (среднемолекулярный ГН) и 1800-2400 кДа (высокомолекулярный ГН) на реологические характеристики, параметры адгезии и когезии (Табл. 1). Использовался прибор Kinexus PRO с измерительной геометрией плоскость-конус диаметром верхнего конуса 40 мм и углом конуса 4° и диаметром нижней плоскости 55 мм. Температура при измерении - 25°C, программное обеспечение – rSpace.

Таблица 1. Реологические характеристики, расчетной адгезии и когезии гелей гиалуроната натрия

Гель	Частота вращения конуса, Гц	Комплексный модуль сдвига, Па	Модуль накопления (упругости), Па	Модуль потерь, Па	Комплексная вязкость, Па×с	Значение когезии $W_a$ , Па	Значение адгезии $W_k$ , Па
1	10.0	68.07	56.21	38.39	1.08	221	1465
	1.0	26.91	17.08	20.8	4.28		
2	10.0	63.605	52.4	36.025	1.02	1477	1549
	1.0	21.525	12.88	17.22	3.42		
3	10.0	59.42	42.6	41.43	0.95	1622	1700
	1.0	16.19	7.28	14.46	2.58		
4	10.0	48.92	48.92	45.61	1.07	1.54	1890
	1.0	16.98	16.98	14.84	3.59		
5	10.0	49.53	37.55	32.29	0.79	0.38	2155
	1.0	15.52	12.58	9.09	2.47		

Содержание среднемолекулярного и высокомолекулярного ГН в образцах гелей составило соответственно: 0.0 и 1.2 % (Гель 1); 0.3 и 0.9 % (Гель 2); 0.6 и 0.6 % (Гель 3); 0.9 и 0.3 % (Гель 4); 1.2 и 0.0 % (Гель 5).

Для гелей (1-2) с высоким содержанием высокомолекулярного ГН получено максимальное значение модуля накопления (56.21 Па). Гели 4-5 (среднемолекулярный ГН) характеризуются наибольшим значением адгезии (1890 и 2155 Па), при этом имея минимальные значения когезии (1.54 и 0.38 Па).

Все гели ГН псевдопластичны, что выражается в падении комплексной вязкости с увеличением частоты вращения конуса и обуславливается полимерной природой гликозаминогликана.

УДК 678

## БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИСАХАРИДОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Пантюхов П.В.<sup>1,2</sup>, Иванушкина Н.Е.<sup>1,3</sup>, Самойлова Н.А.<sup>1,4</sup>, Рыжманова Я.В.<sup>3</sup>, Алексанян К.В.<sup>1,5</sup>**

<sup>1</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

<sup>3</sup>ФИЦ Пуцинский научный центр биологических исследований РАН, Обособленное подразделение  
Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН

<sup>4</sup>Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>5</sup>ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

E-mail: [aleksanyan.kristine@gmail.com](mailto:aleksanyan.kristine@gmail.com)

**Ключевые слова:** полилактид, серебро, наночастицы, биокomпозиты, полисахариды.

Полилактид (ПЛА) – полимер молочной кислоты, уже давно используется для изготовления упаковки, филаментов для 3D-печати, и даже для изготовления изделий медицинского назначения. ПЛА считается биоразлагаемым полимером, однако для начала его гидролиза под воздействием ферментов почвенных микроорганизмов требуется температура не ниже 60 °С. ПЛА стоек к воздействию кислорода воздуха, и даже при нагреве не подвергается окислению, в отличие, например, от полиолефинов. Единственный фактор, способствующий физической деструкции пленок из ПЛА – воздействие света. На свету ПЛА охрупчивается и фрагментируется [DOI: 10.1063/1.5013854]. Как правило, фрагментированный материал быстрее разрушается в окружающей среде при микробиологическом воздействии. Поэтому при использовании ПЛА в качестве упаковочного материала, после выхода из эксплуатации он имеет возможность разрушиться под воздействием солнечного излучения, а затем разложится биологическим путем. Однако, если ПЛА используется для изготовления шовных нитей или имплантов, то при эксплуатации он не подвергается воздействию света, и как следствие, медленно разлагается в организме. Иногда эту скорость нужно регулировать. Для ускорения биоразложения ПЛА в организме можно создавать биокomпозиты на его основе, вводя в матрицу ПЛА чистые полисахариды (крахмал, целлюлоза, хитин). При этом, желательно иметь период индукции, во время которого материал остается стабильным. Для создания биоразлагаемых материалов с периодом индукции можно вводить частицы, обладающие бактерицидным воздействием. В предыдущей работе в ПЛА вводили стабилизирующие частицы тетрафенил-парфериона марганца [DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112176]. Аналогичного эффекта можно добиться путем введения частиц серебра. Таким образом, вводя в ПЛА одновременно полисахарид и частицы серебра, можно точно задавать период биоразложения изделия в живом организме, имея контролируемый период индукции.

В данной работе перспективным представлялось создание новых биокomпозитов на основе пластифицированного полилактида с введением стабилизированных наночастиц серебра, а также тройных систем с введением второго полимера природного происхождения – полисахарида. Данные биокomпозиты были получены в условиях совместного воздействия на материал давления и сдвиговых деформаций при различном соотношении компонентов. Для всесторонней оценки свойств данных биокomпозитов, изучались их механические и термические свойства, водопоглощение, способность к биодеструкции, а также бактерицидность. Была выведена зависимость данных показателей от соотношения компонентов и их природы. Полученные данные позволяют оценить возможные потенциальные области применения этих систем.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-00076.



УДК 537.8;535.4

## ДИАГНОСТИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРОПИТКИ АРМИРУЮЩИХ НИТЕЙ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

**Паньков А.А., Воронков А.А.**

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия  
E-mail: a\_a\_pankov@mail.ru*

**Ключевые слова:** полимерный композит, оптоволокно, брэгговская решетка, дефектоскопия, численное моделирование.

Сложность многоуровневых иерархических структур современных полимерных композиционных «материал-конструкций» и многообразие технологий их изготовления, различные виды используемых при этом препрегов и методов их формования обуславливают многообразие и сложность диагностирования возникающих внутри конструкций дефектов в виде расслоений, непроклеев, локальной пористости, трещин и зон неполного отверждения связующего, подмятий, искривлений, разрывов и дефектов пропитки армирующих волокон при формовании. Выявление дефектов структуры особенно актуально для современных высоконагруженных полимерных композиционных конструкций авиационного назначения.

Для достижения высоких и стабильных значений характеристик свойств полимерных композиционных материалов и конструкций особое внимание уделяется выявлению, локации, идентификации и уточненному диагностированию разнообразных технологических дефектов, в частности пор, существенным образом влияющих (даже при их малой объемной доле) на стабильность свойств материалов. Актуальность решения проблемы непрерывного мониторинга состояния ответственных высоконагруженных полимерных композиционных конструкций обусловила появление и развитие встроенных систем неразрушающего контроля. Разработана математическая модель однонаправленного волокнистого полимерного композиционного материала со встроенным в армирующее волокно (нить из элементарных волокон) оптоволоконным датчиком с распределенной брэгговской решеткой с целью диагностирования дефектов пропитки нити – нахождения вероятности дефекта пропитки как относительной длины локальных участков нити без пропитки, т.е. без заполнения связующим пространства между ее элементарными волокнами. Использована методика цифровой обработки спектра отражения по решению интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода с целью нахождения искомой информативной функции плотности распределения осевых деформаций по длине чувствительного участка оптоволоконного датчика.

Подход предполагает, что оптоволоконный датчик внедрен в композиционный материал на этапе его изготовления, при этом слабоотражательный характер чувствительного участка оптоволоконного датчика позволяет осуществить линейное суммирование коэффициентов отражения от его различных локальных участков вне зависимости от их взаимных расположений. Разработан алгоритм численной обработки функции плотности распределения деформаций для нахождения искомой вероятности наличия дефектов пропитки по длине нити. Выявлено, что функция плотности распределения имеет ярко выраженные информативные импульсы, по расположению и величине которых могут быть найдены искомые значения вероятности наличия дефектов пропитки по длине нити. Представлены результаты диагностирования различных значений искомой вероятности наличия дефекта пропитки нити по результатам численного моделирования измеряемых спектров отражения и искомой функции плотности распределения деформаций по длине чувствительного участка оптоволоконного датчика при различных значениях объемной доли нитей, сочетаниях поперечной и продольной нагрузок представительной области однонаправленного волокнистого композиционного материала в сравнении с графиками для случая без нагрузки.

### **Благодарность**

Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2023-0006).

УДК 539.3

## ДЕФОРМАЦИОННАЯ АНИЗОТРОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАЧАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ И МАКСВЕЛЛ-ВАГНЕРОВСКОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Паньков А.А.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*E-mail: a\_a\_pankov@mail.ru*

**Ключевые слова:** полимерный композит, эффективные свойства, пьезоэффект, магнитострикция, начальное напряженное состояние, деформационная анизотропия, электромагнитоупругость, численное моделирование.

Получено численно-аналитическое решение задачи «эффективного модуля» статистической механики пьезокомпозиатов с учетом наличия начального напряженного электромагнитоупругого состояния нерегулярной структуры с эллипсоидальными неоднородностями. Численно-аналитическое решение связанной стохастической краевой задачи электромагнитоупругости для микронеоднородной представительной области композита со случайной структурой осуществлено по методу функций Грина (через решение системы интегро-дифференциальных уравнений) в обобщенном сингулярном приближении теории случайных функций. Новые решения подтверждены сравнением с известным асимптотическим решением для случая упругого слоистого композита при наличии начального напряженного состояния слоев.

Представлены результаты численного анализа влияния начального напряженного состояния на эффективные свойства упругих двухфазных композитов со слоистой, однонаправленно-волокнистой и гранулированной структурами. Для композита со сферическими включениями выявлено появление на макроуровне «наведенной» анизотропии, обусловленной наличием начального напряженного состояния структуры. Дан численный анализ влияния осесимметричного макроуровневого начального напряженного состояния на эффективные трансверсально-изотропные электроупругие свойства композита PZT-4/фторопласт с однонаправленными пьезоэлектрическими волокнами. Выявлены эффективные характеристики пьезокомпозиата, на которые начальное напряженное состояние оказывает существенное значение.

Дан численный анализ влияния начального нагружения (деформирования) электромагнетиков на поправки «деформационной анизотропии» их эффективных электромагнитоупругих свойств при последующем нагружении, в частности, электромагнетиков типа «пьезоэлектрик/феррит», пористых пьезоэлектриков при вариации геометрической формы (эллипсоидальной, сферической, дисковой, волокнистой) неоднородностей – включений или пористости. Выявлены случаи, при которых начальное осесимметричное нагружение (продольное и/или в трансверсальной плоскости изотропии) увеличивает значения рабочих характеристик трансверсально-изотропного пьезоэлектрика или электромагнетика, таких как эффективные коэффициенты электромагнитной и магнитоэлектрической связанности, пьезоэлектрические коэффициенты и диэлектрические проницаемости в зависимости от объемной доли и формы неоднородностей с учетом максвелл-вагнеровской релаксации электрических полей.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке Пермского края и Российского научного фонда, проект № 24-21-20026.

УДК 537.8;535.4

## ИНДИКАТОРНОЕ ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ

Паньков А.А.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*E-mail: a\_a\_pankov@mail.ru*

**Ключевые слова:** полимерное покрытие, датчик, оптоволокно, пьезоэлектролюминесценция, численное моделирование.

В области измерительной техники актуальной остается задача совершенствования сенсорных индикаторных и тактильных покрытий (систем) для индикации, локализации внешних воздействий (удара), диагностирования геометрических, упругих и трибологических характеристик контактирующих с покрытием тел. Гибкие полимерные сенсорные покрытия используют в системах «очувствления» робототехнических устройств, в индикаторных полимерных покрытиях для регистрации ударных внешних воздействий. Разработана математическая модель функционирования индикаторного полимерного покрытия со встроенным в виде плоской спирали оптоволоконным пьезоэлектролюминесцентным (PEL) датчиком для диагностирования внешних силовых воздействий. Информативные световые сигналы возникают внутри датчика в силу механико-люминесцентного эффекта, вызванного взаимодействием его пьезоэлектрического и электролюминесцентного слоев - покрытий световода. Индикаторное полимерное покрытие включает в себя «тактильный слой» и «измерительный слой» со встроенным оптоволоконным PEL-датчиком. Тактильный слой выполнен в виде слоя с гладкой тактильной поверхностью или с прикрепленными к его внешней поверхности однотипными тактильными «вибриссами» - упругими стержневыми элементами консольного типа, в частности, с цилиндрической формой поперечного сечения, при этом свободные торцы вибрисс являются рабочими «контактными» поверхностями. Использование вибрисс приводит к повышению точности локализации внешнего воздействия от каждой из вибрисс в результате снижения «паразитных» влияний на регистрируемый информативный сигнал деформационных полей от других «соседних» тактильных элементов (вibrисс). Вибриссы могут быть объединены во внешнюю непрерывную полимерную тактильную спираль с полуэллипсоидальным сечением, диагональ которого – основание тактильной спирали присоединено к измерительному слою. Тактильная спираль расположена над спиралью встроенного в измерительный слой оптоволоконного PEL-датчика внутрь, в частности, для нахождения анизотропных коэффициентов трения диагностируемой поверхности о тактильную поверхность. PEL-датчик может работать в резонансном режиме диагностирования при вынужденных колебаниях под воздействием переменного электрического напряжения на управляющих электродах для нахождения, в частности, температурного поля диагностируемой поверхности или поля микрозазоров между тактильной контактной поверхностью и диагностируемой поверхностью тела с использованием известных зависимостей резонансной частоты колебаний от температуры или от величины зазора между колеблющейся (тактильной) и ограничивающей эти колебания (диагностируемой) поверхностями. Подложка - основание индикаторного покрытия может быть выполнена в виде слоя из «интеллектуальных» функциональных материалов, в частности, магнитоуправляемого низко модульного «магнитоэластомера» с изменяемой геометрией (управляемой и/или самоадаптирующейся к особенностям диагностируемой поверхности), в частности, с функцией поворота (в плоскости контакта) тактильного слоя и изменения главных кривизн контактной поверхности тактильного слоя, в частности, в виде фрагмента поверхности второго порядка, например, эллипсоидальной поверхности; при этом может быть использована обратная связь «интеллектуального» слоя с подсистемой регистрации деформационных характеристик тактильных элементов. Подложка может иметь пьезоэлектрический и/или магнитоэлектрический слой с функцией пьезоактюатора для обеспечения вибрационных нормальных и тангенциальных (к диагностируемой поверхности тела) смещений и контактных усилий на рабочей тактильной (контактной) поверхности.

### **Благодарность**

Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2023-0006).

УДК 539.3; 531.787.5

## МОДАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИНДИКАТОРНОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

**Паньков А.А., Писарев П.В., Баяндин С.Р.**

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*E-mail: a\_a\_pankov@mail.ru*

**Ключевые слова:** полимерное покрытие, датчик, оптоволокно, пьезоэлектролюминесценция, численное моделирование.

Осуществлен модальный анализ и получены численные решения (ANSYS) для амплитудно-частотных характеристик, собственных форм и резонансных частот установившихся гармонических колебаний оптоволоконного пьезоэлектролюминесцентного (PEL) датчика. Динамические характеристики оптоволоконного PEL-датчика рассчитаны для различных вариантов его устройства в зависимости от его назначения и интегрирования с диагностируемой конструкцией, в частности, при установке его на поверхности или встраивании в объем полимерной композитной конструкции как элемента электромеханических систем типа «фрагмент конструкции/поверхностный датчик», «фрагмент конструкции/встроенный датчик», «фрагмент конструкции/покрытие/датчик», «фрагмент конструкции/покрытие/датчик/слой льда» с учетом электрической проводимости элементов датчика и, как следствие, наличием энергетических потерь.

Рассмотрены различные случаи установившихся пространственных вынужденных гармонических колебаний таких электромеханических систем, в частности, обусловленных действием переменного управляющего электрического напряжения на электродах датчика с целью нахождения комплексных значений управляющих передаточных коэффициентов датчика и вида амплитудно-частотных характеристик датчика для осуществления резонансного диагностирования распределения концентраций химических веществ, температур по длине оптоволоконного PEL-датчика и резонансной самоочистки поверхности покрытия от присоединенного слоя льда.

Разработаны новые математические модели функционирования индикаторного полимерного покрытия, алгоритмы численной обработки измеряемой информативной интенсивности светового потока на выходе из оптического волокна встроенного PEL-датчика по решениям интегральных уравнений Фредгольма для диагностирования спектров распределений внешних квазистатических механических воздействий, таких как сил вдавливания или низкоскоростных ударных импульсов жестких шаровых частиц по поверхности покрытия.

### **Благодарность**

Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2023-0006).

УДК 541.64:547.241

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ

**Пашева Е.Ю., Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В., Никитина К.М., Онучин Д.В.**

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

*E-mail: pashevaliza@gmail.com*

**Ключевые слова:** Эпоксидная смола, композиции, арилоксициклотрифосфазены, отверждение.

Эпоксидные смолы, характеризующиеся наличием более чем одного трехчленного оксиранового цикла, представляют собой универсальный класс полимерных материалов. Из-за их превосходных механических свойств, низкой усадки при отверждении, высокой адгезии ко многим подложкам, хороших электрических свойств, а также хорошей термической и химической стойкости они нашли широкое применение во многих сферах человеческой деятельности. Эти эксплуатационные характеристики позволяют использовать эпоксидные смолы в качестве матриц композиционных материалов, клеев, высокопроизводительных покрытий и инкапсулирующих материалов. Однако данные материалы не лишены недостатков и требуют добавления различных модификаторов, повышающих их термо- и теплостойкость, устойчивость к горению, механические свойства. Поэтому поиск модификаторов для эпоксидных смол и композиций на их основе является актуальным и перспективным направлением исследования в полимерной химии.

В качестве модификаторов эпоксидных смол можно использовать фосфазены, а именно функциональные арилоксициклофосфазены. Введение различных производных фосфазенов в эпоксидную матрицу способствует повышению термо- и огнестойкости, что обусловлено синергитическим эффектом атомов фосфора и азота в фосфазеновом кольце. Также можно наблюдать увеличение скорости отверждения и улучшение некоторых физико-механических параметров эпоксидных композиций. Наличие реакционноспособных групп в арилоксициклофосфазенах способствует лучшему распределению модификатора в эпоксидной матрице. Однако есть некоторые ограничения использования данных соединений, связанные с отсутствием единых эффективных методик синтеза функциональных фосфазенов.

В настоящей работе с целью получения фосфазеносодержащих композиций (ФК) был осуществлен синтез смешанных арилоксициклофосфазенов, содержащих эпоксидные и карбоксильные функциональные группы: трис-(4-эпокси-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)-циклотрифосфазен (I), трис-(4-карбоксифенокси)-(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотрифосфазен (II), фосфазеносодержащий эпоксидный олигомер на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина (III). В качестве исходного фосфазена выбран наиболее известный из представителей этого класса – гексахлорциклотрифосфазен, поскольку он в значительной степени содержится в смеси хлорфосфазенов, его возможно получать в лабораторных условиях и подвергать дальнейшей очистке. Метил-4-гидроксibenзоат (метилпарабен), обладающий стабильностью и консервирующей способностью, и 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол), дифенилолпропан (бисфенол-А), который является ключевым компонентом при синтезе эпоксиосодержащих соединений, были выбраны в качестве заместителей исходного фосфазена. Выбор данных заместителей в первую очередь обусловлен дальнейшей модификацией содержащихся в них функциональных групп (двойная связь, гидрокси-, метилкарбоксо-группа) для получения желаемых (эпокси-, карбоксо-группа).

В качестве фосфазеносодержащих материалов были рассмотрены композиции на основе смолы ЭД-20 и II, I + II, III + II. Рассматриваемые ФК были отверждены при 200°C в течение 4-6 часов. Отверждение происходит за счет взаимодействия карбоксильных групп фосфазенового олигомера и эпоксидных групп смолы ЭД-20 или эпоксидных групп фосфазенового производного. Нарастание количества гель-фракции происходит быстрее в системах двух арилоксициклофосфазенов, нежели в смеси ЭД-20 и карбокси-производного. Это обусловлено, вероятнее всего, более сильным межмолекулярным взаимодействием одинаковых по природе фосфазеновых компонентов. Отверждение контролировали также методами ТГА и ДСК. Отверждение систем на основе ЭД-20 и II, III + II сопровождается незначительными экзотермическими эффектами со значением  $\Delta H$  не более 50 Дж/г. В соответствии с данными ДСК температурный интервал отверждения этих систем от 125-140 °C до 210-220 °C. При этом потеря массы в указанном интервале незначительная, что свидетельствует о минимальных побочных превращениях, в частности, об отсутствии декарбоксилирования. Иная ситуация обстоит в случае смеси двух фосфазеновых компонентов I + II, отверждение которой сопровождается эндотермическим тепловым эффектом –  $\Delta H \sim 6$  Дж/г.

### Благодарность

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.



УДК 541.6

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ ОЛИГОЭФИРЫ НА ОСНОВЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ, БУТАНДИОЛА-1,4 И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

**Паштова Л.Р., Борукаев Т.А., Тхакахов Р.Б., Бесланева З.Л., Шокумова М.У.**

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

*E-mail: boruk-chemical@mail.ru*

Ключевые слова: функциональные олигоэфиры, синтез, кислотное число, гидроксильное число, свойства.

Получение реакционноспособных олигоэфиров с заданными характеристиками является сложным и длительным процессом. Их реакционноспособность обусловлена наличием функциональных групп, которые позволяют получать на их основе полиуретаны, применяемые в различных отраслях промышленности. Функциональные олигоэфиры синтезируют методом равновесной поликонденсации в расплаве. Процесс проводят при высокой температуре в токе инертного газа. Однако его можно успешно провести в более мягких температурных условиях в присутствии различных катализаторов. Но следует отметить, что некоторые катализаторы оказывают неблагоприятное побочное воздействие, и требуют дополнительной очистки полученного продукта, что следует учитывать при выборе этих соединений. Для получения олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами необходимо вводить избыток гликолей по отношению к дикарбоновым кислотам. При этом избыток гликоля и побочные продукты реакции удаляют на последней стадии процесса вакуумированием или продуванием системы инертным газом. На практике в основном применяют сложные олигоэфиры на основе адипиновой кислоты и различных гликолей (этилен-, пропилен-, бутилен-, диэтиленгликоли). При этом в процессе получения олигоэфиров возможно химическое изменение функциональных групп исходных веществ – адипиновой кислоты и гликолей. Это делает их неспособными в дальнейшем участвовать в процессах роста цепи макромолекул. Наиболее важными реакциями этого типа являются дегидратация, приводящая к потере спиртовых групп у диолов, декарбоксилирование дикарбоновых кислот, реакции циклизации. Кроме того, гликоли в процессе поликонденсации могут превращаться с отщеплением воды в простые эфиры, а также изомеризоваться.

В работе, функциональный олигоэфир – олигоэтиленбутиленгликольадипинат, получали поликонденсацией этиленгликоля, 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты при температуре  $200 \pm 5$  °С и в течение 16 ч. с заданной молекулярной массой (1700-2000) и выходом 85-95%. Значение молекулярной массы функциональных олигоэфиров контролировали с помощью определения в ходе реакции кислотного (КЧ) и гидроксильного чисел (ГЧ) (КЧ не более 1,7-2 мг·КОН/г и ГЧ =  $60 \pm 3$  мг·КОН/г). При этом молярное соотношение этиленгликоля и 1,4-бутандиола варьировали в определенных значениях.

Целью работы являлась получение жидких олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами, что нам и удалось. Для получения жидких олигоэфиров, в структуру полимерной цепи для нарушения ее регулярности, вводили 1,4-бутандиол, который позволяет заметно уменьшить возможность и степень кристаллизации олигоэфира.

Строение олигоэфиров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии (концевые гидроксильные группы на спектре проявлялись в виде полосы поглощения в области  $3453 \text{ см}^{-1}$ ).

Для сокращения продолжительности реакции синтеза функциональных олигоэфиров, в работе была протестирована органомодифицированная глина. При этом обнаружено, что в присутствии органоглины в количестве 2-7 % наблюдается резкое снижение КЧ в процессе синтеза. Причем это снижение наблюдается в течение всего процесса полиэтерификации. Снижение значений КЧ и в случае синтеза полиээфиров без органоглины и в присутствии 1 % органоглины тоже наблюдаются. Однако скорость снижения значений КЧ в процессе синтеза полиээфиров при содержании органоглины в количестве 2-7 % выше, т.е. глубина превращений в процессе полиэтерификации значительно больше в присутствии 2-7% органоглины. В конечном итоге, эти процессы приводят к сокращению продолжительности всего процесса получения олигоэфиров на 6-9 ч. Это существенная экономия энергии и времени процесса полиэтерификации.

Таким образом, получены функциональные алифатические олигоэфиры на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и бутандиола-1,4 с заданными характеристиками. При этом использование в процессе синтеза олигоэфиров органомодифицированного алкилбензилдиметиламмоний хлоридом монтмориллонита в количестве 1-7%, позволяет существенно сократить время реакции, необходимое для достижения требуемых значений кислотного и гидроксильного чисел олигомером. Это показывает каталитическое действие органоглины на процесс получения функциональных олигоэфиров.

УДК54

## СУПЕРАБСОРБИРУЮЩИЕ ПЕНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ КУРДЛАН ХИТОЗАН С БИО-АКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ЗАЖИВЛЕНИЯ РАН

**Пермякова Е.С.<sup>1</sup>, Соловьева А.О.<sup>2</sup>, Штанский Д.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Университет науки и технологий МИСИС

<sup>2</sup> НИИ клинической и экспериментальной лимфологии СО РАМН

E-mail: permyakova.es@misis.ru

**Ключевые слова:** курдлан, хитозан, наночастицы Ag, алое вера, гентамицин, диабет 2-го типа, тесты *in vivo*.

Заживление ожогов и ран - одна из самых распространенных проблем здравоохранения. Метаболические и физиологические нарушения (гипертония, злокачественные опухоли, заболевания почек, диабет, ожирение и т.д.) влияют на нормальный процесс репарации кожи, приводя к язвам, пролежням, ампутициям и вызывая смерть во всем мире. Согласно медицинским данным, 1-2% населения Земли страдает от хронических ран.

Экссудат, образующийся во время заживления ран, является естественной реакцией организма на повреждение кожи. Для успешного заживления необходимо задерживать избыток экссудата, обеспечивая хорошее кислородное питание, влажную среду и стерильность. Полисахариды широко используются для получения суперабсорбирующих материалов, способных удерживать водные растворы в сотни раз больше собственного сухого веса. Хитозан - хорошо известный углеводный полимер, который имеет множество потенциальных клинических применений благодаря своим антибактериальным, антикоагулянтным, противоопухолевым и гемостатическим свойствам.  $\beta$ -глюканы обычно положительно влияют на иммунную систему человека, оказывая противоопухолевое и антимикробное действие [14]. Курдлан представляет собой гомополисахарид, состоящий полностью из глюкозосомномеров, соединенных  $\beta$ -1,3 гликозидными связями. Варьируя температуру, время нагрева и концентрацию курдана, можно получать биоматериалы различной прочности.

В данной работе были получены суперабсорбирующие пены с различными биоактивными добавками: алое вера (10%), антибиотик гентамицин (1%), наночастицы серебра (1%), а также смесь всех биоактивных компонент. Полученные образцы были исследованы на антибактериальную активность в отношении штаммов с множественной лекарственной устойчивостью. Результаты представлены в Табл.1.

Таблица 1. Ширина зоны ингибирования роста бактериальных и грибного штаммов образцами волокнистого материала на основе курдлан/хитозана в аэробных условиях

Штамм	Диаметр зоны ингибирования, мм				
	Без добавок	Ag	Алое вера	Гентамицин	смесь
<i>E. coli</i> U20	0	4-5	9-10	3	9-10
<i>P. aeruginosa</i> 2074/23	0	2-3	10	3-4	10-11
<i>A. baumannii</i> C66627/23	0	3-4	0	0	2-3
<i>K. pneumoniae</i> C324/23	0	3	12-13	9-10	12-13
<i>S. aureus</i> CSA154	1-2	3	10	8-9	9-11
<i>C. auris</i> KA10	0	2-3	0	0	3-4

Полученные материалы были протестированы *in vivo* для заживления полнотолщинных ран на мышах с генетически обусловленным гепатитом 2-го типа. Было показано, что смесь биоактивных добавок в матрице курдлан-хитозан значительно ускоряет заживление, способствуя формированию здоровой ткани.

### Благодарность

Данная работа была поддержана Российским научным фондом (грант №20-19- 00120-П).

УДК 678

## ПОЛИУРЕТАНЫ ДЛЯ КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

**Петренко А.А., Петренко Д.С., Клушин В.А.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платов*

*E-mail: ALiNaZeLeNs@yandex.ru*

**Ключевые слова:** возобновляемое сырье, биомасса, 2,5-бигидроксиметилфуран, полиуретаны, полиуретановые клеи.

Полиуретаны нашли широкое распространение в промышленности за счет разнообразия свойств, таких как долговечность, надежность, износостойкость, высокая прочность, диэлектрическая проницаемость, эластичность, стойкость к агрессивным средам и т.д. Полиуретаны используются в качестве покрытий, эластомеров, пенопластов, клеев и герметиков, поскольку они могут быть как термопластами, так и реактопластами. Как правило, они синтезируются в результате реакций полиприсоединения между молекулами диизоцианата и полиола.

В данной работе особое внимание было уделено клеевым полиуретановым композициям. Клеи на основе полиуретана применяются для склеивания между собой самых разных материалов. Они обладают высокими адгезионными и водоотталкивающими свойствами. Благодаря этому полиуретановые клеи нашли широкое распространение как на производстве, так и в быту.

В качестве замены получаемых из нефтепродуктов полиолов может послужить 2,5-бигидроксиметилфуран (БГМФ), который является продуктом восстановления 5-гидроксиметилфура (5-ГМФ), полученного из возобновляемого растительного сырья.

Полиуретаны получали синтезом в растворе, в качестве диизоцианатов использовались толуиленидиизоцианат (ТДИ) и метиленидифенилдиизоцианат (МДИ). После окончания реакции раствор полиуретана упаривали на роторном испарителе для удаления лишнего растворителя. По достижении необходимой вязкости полученный полиуретановый клей наносили на заранее подготовленные пластины и склеивали их, для определения прочности на сдвиг. Часть раствора полиуретана высушивали до сухого остатка, после чего измеряли твердость по Шору.

Полученные данные показывают, что синтезированные полиуретаны являются довольно эластичными и обладают хорошими адгезивными свойствами. При сравнении прочности на сдвиг, клеевое соединение обладает более высокой прочностью в сравнении с коммерческим клеем момент “Кристалл”.

### **Благодарность:**

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов со специальными свойствами» в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

УДК 678

## ПОЛИЭФИР-УРЕТАНАКРИЛАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Петренко Д.С., Петренко А.А., Клушин В.А.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова  
e-mail: DmitryPetrenko1998@yandex.ru*

**Ключевые слова:** возобновляемое сырье, биомасса, 2,5-фурандикарбоновая кислота, ненасыщенные полиэфирные смолы, полимерные матрицы, композиционные материалы.

Современное общество постоянно развивается, в связи с чем возникают потребности в более прочных и современных материалах, способных заменить компоненты и конструкции из уже привычных, таких как металл и керамика. Таковыми являются композиционные материалы (слоистые пластики) сочетающие в себе высокие физико-механические характеристики, стойкость к коррозии и агрессивным средам, малую плотность изделий, простоту и дешевизну производства, долговечность, а также возможность создания материалов с заданными уникальными и специальными свойствами. Однако, переработка и утилизация таких материалов довольно затруднительна и, что немаловажно, вредит экологии.

Нами давно исследуется тема создания экологичных композиционных материалов нового поколения. Первоначально велись исследования по созданию новой НПС на основе ФДКК, по уже известным методикам синтеза коммерческих полиэфирмалеинатных смол (ПЭМ). Позже была разработана принципиально новая методика синтеза непердельной полиэфируретан-акрилатной смолы (ПЭУА) на основе ФДКК. В этой смоле в качестве источника изоцианатных групп был использован толуленидиизоцианат (ТДИ), имеющий одно бензольное кольцо. Однако, на производствах в большей степени распространен метиленидифенилдиизоцианат (МДИ), поскольку с ним легче работать, и он обладает пониженной токсичностью в сравнении с ТДИ. Поэтому было принято решение заменить ТДИ на МДИ при синтезе ПЭУА.

Полученная после этого смола была использована в качестве матрицы для композиционных материалов. У композитов исследовались физико-механические свойства, такие как прочность при разрыве и изгибе. Полученные данные свидетельствуют о том, что композиты со связующим на основе МДИ немного уступают по прочности на разрыв аналогичным со связующим на основе ТДИ, однако у них увеличилась эластичность, что способствовало увеличению прочности на изгиб композитов на их основе.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов со специальными свойствами» в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

УДК 667.613

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИАКРИЛОВОГО ОЛИГОМЕРА

**Петров Н.С.**

«ТД Хайлон-Рус»

E-mail: rnd\_chemist@mail.ru

**Ключевые слова:** эпоксиакрилат, термомеханика, стеклование, размягчение, масса межузлового фрагмента цепи, плотность сшивки.

Методом термомеханических кривых (ТМК) проведено исследование термомеханических свойств синтезированного эпоксиакрилового олигомера [1] и олигомерных композиций на его основе для прогнозирования потенциальных условий эксплуатации готовых изделий, а также изучения влияния систем отверждения и мономерного состава композиции на температуру стеклования ( $T_g$ ), массу межузлового фрагмента цепи ( $M_c$ ). Температура стеклования является важным параметром полимеров, определяющим их теплостойкость, а также параметры процессов переработки в изделия и верхнюю температурную границу эксплуатации конструкционных материалов.

Термомеханические исследования образцов отверждённых эпоксиакриловых композиций с различным составом и системой отверждения проводили с использованием консисометра Хепплера. Результаты были представлены в виде графиков в координатах зависимости деформации от температуры ( $\lambda - T$ ). По результатам исследований определяли основные температуры фазовых переходов, молекулярную межузловую массу ( $M_c$ ) и плотность сшитой структурной сетки ( $N_c$ ).

Таблица 1. Состав отверждаемых эпоксиакриловых композиций

№	Инициатор, % масс.	Активный разбавитель, % масс.
1	1.1%-МЕКП, 0.9-Со	25%-Стирол
2	1.1%-МЕКП, 0.6%-Со, 0.75%-ДМА	25%-Стирол
3	1.1%-МЕКП, 0.6%-Со, 0.75%-ДМА	25%-Метилметакрилат
4	1.1%-МЕКП, 0.6%-Со, 0.75%-ДМА	25%-Бутилакрилат

Таблица 2. Термомеханические параметры эпоксиакриловых композиций

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
$T$ размягчения, °С	63	65	43	55
$T$ стеклования, °С	92	95	85	78
$T$ перехода в высокоэластичное состояние, °С	106	116	101	95
$T$ начала инверсии деформации, °С	126	137	113	157
$M_c$ , г/моль	245	213	286	355
$N_c$ , моль/см <sup>3</sup>	4,4	4,69	3,50	2,81

ТМК эпоксиакрилатов соответствуют ТМК как густосетчатых реактопластов, так и на них присутствует плато перехода в высокоэластичное состояние, как у аморфных термопластов. Вид кривых остаётся неизменным, в независимости от типа и количества активного разбавителя и системы отверждения. Активный разбавитель и система отверждения влияют непосредственно на значения  $M_c$ ,  $N_c$  и температур фазовых переходов. Показано, что разные типы активных разбавителей, вшиваясь в матрицу, регулируют значение  $M_c$ , оказывают стерический эффект, затрудняя молекулярную подвижность полимерной матрицы, таким образом, варьируя ее жесткость и температуры перехода. За счет использования разбавителей с более короткими цепями, происходит увеличения плотности сшивки, уменьшение значения  $M_c$ , затрудняется подвижность полимерной матрицы, при этом увеличивается плотность упаковки и температур всех фазовых переходов. Использование отвердителей, обеспечивающих отверждения по дополнительным реакциям кроме радикальной полимеризации по двойным связям, приводят к образованию дополнительных узлов и более плотной сшивке, что в конечном итоге приводит к уменьшению значений  $M_c$  и соответствующему увеличению  $T_c$ , позволяя создавать материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками, что было подтверждено определением физико-механических свойств образцов.



УДК 539.3/6:678.742.2:620.193.21

## ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПЭНД В УСЛОВИЯХ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)

**Петухова Е.С., Федоров А.Л., Аргунова А.Г.**

ФИЦ ЯНЦ СО РАН, обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН

E-mail: evgspar@rambler.ru

**Ключевые слова:** полиэтилен низкого давления, стабилизирующие добавки, климатическая стойкость, Республика Саха (Якутия).

Эксплуатация изделий из полимерных материалов на открытом воздухе под воздействием естественных климатических факторов приводит к инициации и протеканию в материале химических радикальных процессов, вызывающих их деградацию и быстрый выход изделий из строя. Территория Республики Саха (Якутия) (РС(Я)) характеризуются чрезвычайно сложными природно-климатическими условиями с годовыми перепадами температур, превышающими 100 °С, суточными перепадами 20 °С и высоким уровнем солнечной радиации, в связи с чем для оценки срока службы изделий из полимерных материалов требуется проведения комплексных климатических исследований стойкости полимерных материалов к воздействию естественных факторов окружающей среды.

Многие годы на полигоне климатических испытаний «Якутск», созданном при Институте проблем нефти и газа СО РАН, ведутся испытания различных полимерных и строительных материалов, включая материалы из полиэтилена низкого давления (ПЭНД).

Испытания ПЭНД марки 273-83 (ПАО «Казаньоргсинтез»), проведенные в период с июля 2017 г по июль 2019 г, показали, что стандартная неокрашенная марка ПЭНД при непрерывном воздействии климатических факторов заданной территории охрупчивается после экспонирования в течение 9 мес. Показано, что введение в состав ПЭНД серосодержащих бифункциональных стабилизирующих добавок марки СО-3 и СО-4 (Новосибирский институт органической химии им. Ворожцова Н.Н. СО РАН) в количестве 0,3-05 мас.%, увеличивает стойкость ПЭНД на 25%.

Исследования влияния концентрации стабилизирующей добавки марки СО-4 (исследования проводились в диапазоне концентраций 0,5-5,0 мас.%) на свойства саженосодержащего ПЭНД марки ПЭНТ11 (ПАО «Казаньоргсинтез») и неокрашенной марки 273-83 были проведены в период с июля 2021 г по июль 2023 г. Установлено, что саженосодержащая марка ПЭНТ11 без стабилизаторов проявляет достаточно высокую стойкость к воздействию факторов окружающей среды, однако введение стабилизирующих добавок обеспечивает полимеру большую стабильность деформационных характеристик, сопровождающуюся некоторым пластифицирующим эффектом, нарастающим с увеличением концентрации СО-4. Исследование стабилизированных материалов на основе ПЭНД марки 273-83 в зависимости от концентрации наполнителя и продолжительности экспонирования показало, что наилучшим комплексом свойств характеризуется материал, содержащий 1,0 мас.% СО-4.

ПЭНД марок 273-83 и ПЭНТ11 являются промышленными марками, в составе которых изначально содержатся добавки различного функционального назначения, что не позволяет разделить вклад имеющихся и введенных добавок в стойкость ПЭНД при климатическом старении. В настоящее время иницированы исследования климатической стойкости ПЭНД марки Снолен ЕР 0.26/51N (Газпром Нефтехим Салават) без промышленных добавок. Для повышения климатической стойкости данного полимерного материала использовали стабилизаторы марок СО-3, СО-4, У-меркаптан, Каликсарен и Стафен (Новосибирский институт органической химии им. Ворожцова Н.Н. СО РАН). Данные стабилизирующие вещества представляют собой пространственно-затрудненные фенолы, имеющие различную химическую структуру, расположение о-алкильных групп и характер п-заместителя. Данные исследования иницированы в июле 2023 г и продолжаются по настоящее время. На данном этапе показано, что наибольшую стойкость проявляют материалы, содержащие стабилизатор СО-4, а наименьшую – Каликсарен.

Таким образом, климатические исследования стабилизированных ПЭНД различных марок показывают, что для бесперебойной эксплуатации на открытом воздухе в условиях РС(Я) в состав полимера следует вводить стабилизирующие добавки, что будет повышать срок службы изделий. В общем случае, следует избегать длительного воздействия на сырье и изделия солнечного излучения, УФ часть которого наиболее губительно влияющего на свойства полимерного материал, вызывая протекание необратимых химических изменений.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. № 122011100162-9) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

УДК 668.44:637.652:569.114

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ БИВНЕЙ МАМОНТА III-IV СОРТА

**Петухова Е.С., Ботвин Г.В., Чириков А.А., Петров В.В., Исакова Т.А., Павлова В.В., Хабаров Д.Р.**

*ФИЦ "Якутский научный центр Сибирского отделения РАН"*

*E-mail: evgspar@rambler.ru*

**Ключевые слова:** бивень мамонта, полимерные смолы, пропитывание, стабилизация, фрезерование.

Бивень мамонта (БМ) – косторезное сырье с уникальными эстетическими свойствами. Однако условия залегания и высвобождения данного вида сырья из вмещающих пород предопределяют особенности их сохранения. В зависимости от состояния БМ и их фрагменты разделяют на 4 сорта, каждый из которых отличается линейными размерами и степенью растрескивания. Мастера-косторезы заинтересованы в изготовлении продукции из сырья I-II сорта, тогда как фрагменты более низкого качества используются для изготовления мелких сувенирных изделий или при декорировании составных художественных композиций. По аналогии с подходами, применяющимися при деревообработке, в данной работе рассмотрены возможности пропитывания и стабилизации БМ III-IV сорта с использованием различных полимерных смол и различных технологий пропитывания.

В качестве объектов исследования использовали фрагменты БМ III-IV сортов. Для пропитывания использовали двухкомпонентный эпоксидный состав "Элакор-ЭД" (ТэоХим, Россия), ортофталевую полиэфирную смолу "196РА СМОЛА CRYSTIC" (Scott Bader, Великобритания), средство для стабилизации натуральных материалов (смесь жидких термоотверждаемых полимеров) 100ТЕРМ (Gagarin Composite, Россия) и окрашивающие средства – пигментную пасту для эпоксидной смолы Artline PST-00-010-WHT (Artline Creativity, Россия) и краситель ResinArt (Россия, ТУ 2312-015-18891264-2011).

Для стабилизации образцов использовали 3 подхода:

- 1) пропитывание под вакуумом с последующей термообработкой;
- 2) чередование стадий вакуумирования и выдержки под давлением;
- 3) чередование стадий вакуумирования и выдержки под давлением с последующей термообработкой.

Для осуществления указанных технологических операций была собрана установка, состоящая из вакуумного насоса, вакуумной камеры с усиленной крышкой и воздушного компрессора. Для оценки качества полученных заготовок из пропитанных фрагментов БМ получали плоскорельефные и объемные изделия методом фрезерования на пятиосевом фрезерном станке с числовым программным управлением, согласно методике, разработанной в Лаборатории технологий добычи и переработки сырья мамонтовой фауны Якутского научного центра СО РАН.

Апробация указанных методик и составов для стабилизации БМ III-IV сортов показала, что наиболее перспективным составом для формирования монолитных заготовок, пригодных для изготовления изделий методом фрезерования является ортофталевая полиэфирная смола "196РА СМОЛА CRYSTIC". Установлено, что пропитывание под вакуумом (подход 1) не позволяет получить бездефектные заготовки, пригодные для получения сувенирных изделий. Подход 2, заключающийся в чередовании выдержки образцов в вакууме и под давлением, позволяет получить качественные заготовки для фрезерования плоскорельефных и объемных изделий из фрагментов БМ III сорта, однако рекомендовано избегать фрезерование тонкостенных изделий и изделий с мелкими выступающими деталями. Подход 3 с дополнительной термообработкой заготовок после пропитывания следует применять при наличии большого объема заполняемого смолой пространства, т.е. при наличии крупных трещин, кольцевом растрескивании фрагментов БМ и т. д. для наиболее полного застывания полимерного состава. Полученные таким образом заготовки пригодны для изготовления плоскорельефных изделий из фрагментов БМ IV сорта. Подбор полимерных составов, обеспечивающих наилучшее пропитывание изучаемого объекта и высокий уровень адгезии на границе раздела БМ/полимерная смола, в настоящее время продолжается.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ НИОКТР № 122042000008-5. Выражаем благодарность ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН за возможность проведения исследований на научном оборудовании Центра.

УДК 537.868.4

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ FDM 3D ПЕЧАТИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТГц ДИАПАЗОНЕ

**Пидотова Д.А., Бадьин А.В., Дорожкин К.В., Бердюгин А.И., Фролова Д.А., Трофимов Е.А.**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет*

*E-mail: diana.nov.15@mail.ru*

**Ключевые слова:** 3D печать, аддитивная технология, ТГц, полимеры, диэлектрическая проницаемость.

В настоящее время наблюдается интерес к использованию аддитивных технологий для производства сложнопрофильных изделий и элементов высокочастотной аппаратуры, диапазон работы которой все дальше продвигается в крайневисокочастотный и терагерцовый диапазоны. Сегодня разработано множество различных методов аддитивного производства. Среди них наибольшее распространение получили методы, основанные на экструзии материалов, особенно методом послойного наплавления полимеров (FDM). Широко применение в производстве получили такие термопласты, как полилактид (PLA), акрил-бутадиенстирол (ABS), полиэтилентерефталат-гликоль (PETG), стирол-бутадиен-стирольный каучук (SBS), термопластичный эластомер (TPU) и др. Исследования материалов для FDM 3D печати направлены на создание функциональных полимерных композитов с заданными механическими и электрофизическими свойствами на основе микрокристаллических порошков сегнетоэлектриков, ферромагнетиков, металлов, наноразмерных углеродных структур. При этом на механические и электрофизические свойства получаемого изделия оказывают влияние параметры 3D-печати.

Целью данного исследования является установление функциональных связей размера диаметра сопла при 3D печати полимерных материалов на основе PLA, ABS, PETG, SBS, TPU с электрофизическими параметрами материалов.

В представленной работе осуществлялся процесс FDM 3D-печати серии образцов стандартных пластиков (ABS, PLA, PETG, SBS, TPU) на 3D-принтере Prusa i3 при различных значениях диаметра сопла (400-1000 мкм), а также TPU с различным содержанием BaFe12O19. Коэффициенты прохождения, диэлектрическая проницаемость, проводимость образцов исследовались с использованием метода импульсной терагерцовой спектроскопии. Достоверность полученных результатов подтверждалась измерением электрофизических свойств на квазиоптическом спектрометре с частотным разрешением СТД-21.

Полученные результаты представляют интерес для полимерной и радиоэлектронной промышленности для расширения функциональных возможностей полимерных материалов и создания элементов КВЧ и ТГц систем дефектоскопии композиционных материалов в аддитивном производстве.

### **Благодарность**

Научное исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-29-00895, <https://rscf.ru/project/23-29-00895/>.

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ НОВЫХ (СО)ПОЛИИМИДОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ДИАМИНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Пичугин А.М., Фархутдинова Е.И., Коновалов А.П., Попов К.Р., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет*

*E-mail: alexandr.5420@yandex.ru*

**Ключевые слова:** полиимиды, оптическая прозрачность, диэлектрические свойства, квантово-химические расчёты, КПЗ.

Полиимиды (ПИ), обладающие комплексом ценных эксплуатационных свойств, широко востребованы в высокотехнологичных отраслях промышленности, среди которых: космическая, микро- и оптоэлектроника и др. Известно, что особенностью ароматических ПИ является наличие ярко-выраженной окраски. Многие авторы связывают появление окраски ПИ, а также иные их свойства с межцепными взаимодействиями, возникающими в результате образования комплекса с переносом заряда (КПЗ) в ПИ. Эффективность применения бесцветных полиимидов (СРІ) в качестве оптически прозрачных материалов с хорошими диэлектрическими свойствами определяется наличием знаний о влиянии условий синтеза и строения мономеров на конечные характеристики изделия.

В связи с этим, одним из ключевых направлений в области синтеза СРІ является исследование влияния параметров синтеза и структуры полимеров на образование различных КПЗ, а, следовательно, на их свойства, что неразрывно связано с не менее актуальной проблемой создания новых материалов, обладающих более высокими качественными показателями, чем уже известные.

Известно, что стабильность КПЗ напрямую связана со структурой и геометрией молекулярных орбиталей и природой растворителя, поэтому на предварительном этапе были проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности с учетом растворителя.

Далее был синтезирован ряд (со)полиимидов на основе адамантансодержащих диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот одностадийным и двустадийным методом. В качестве растворителя в двухстадийной схеме использовали ДМФА, а одностадийную полициклизацию проводили в следующих растворителях: 1,2-дихлорбензол (ДХБ)-толуол (80:20 % об.), сульфолан-толуол (80:20 % об.), 1,2-дихлорбензол (ДХБ)-сульфолан-толуол (60:20:20 % об.) с азеотропной отгонкой воды.

После этого из синтезированных полиимидов были получены плёнки методом полива и изучены их свойства: физико-механические, термоокислительные, оптические и диэлектрические. Кроме того, для учёта влияния КПЗ с растворителем на оптические свойства плёнок был проведён ИК-Фурье спектральный анализ в термостатируемой ячейке и сняты электронные спектры поглощения в УФ и видимой областях.

В результате исследований было показано влияние межмолекулярного КПЗ и КПЗ с растворителем на свойства синтезированного ПИ. Введение в структуру ПИ объёмного адамантанового диамина в качестве сомономера уменьшает межмолекулярные взаимодействия, что подтверждается рентгенодифракционным анализом, а использование в качестве растворителя в одностадийном методе получения 1,2-ДХБ позволяет избежать КПЗ между полимерным звеном и растворителем. Все это способствует получению (со)полиимидов с лучшими оптическими свойствами ( $T_{\text{dcp}}$  до 89%), при сохранении прочих свойств полиимидов на должном уровне для использования в оптоэлектронике.

### **Благодарность**

Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ по проекту № 17/633-24.

УДК 537.226

## МЕТОД РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МАТЕРИАЛА С ПЕРИОДИЧЕСКИ РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ

**Платонов Р.А., Алтынников А.Г., Комлев А.Е., Цымбалюк А.А., Кудрявцева Д.А.**

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)*

*E-mail: raplatonov@etu.ru*

**Ключевые слова:** эффективная диэлектрическая проницаемость, моделирование, эквивалентные цепи, 3D печать, полимер, СВЧ.

В объеме материалов, применяемых в СВЧ диапазоне возможно формирование структурных неоднородностей соразмерных с длиной волны, которые определяют дисперсионные характеристики устройств на основе таких структур. Одним из наиболее широко распространенных примеров являются «фотонные кристаллы», представляющие собой, как правило, однородный материал с периодически распределенными в объеме воздушными полостями. Изменение размера и периода неоднородностей определяют величину эффективной диэлектрической проницаемости (ЭДП). Одним из способов получения подобных структур/материалов является трехмерная печать, в частности FDM и SLA/DLP. SLA/DLP печать обладает более высокой точностью изготовления по сравнению с FDM, однако большинство фотополимерных смол уступают термопластикам по уровню диэлектрических потерь. Стоит отметить недавнее появление на рынке фотополимерных смол нового материала Radix, уровень потерь которого на несколько порядков ниже, чем у аналогов. Однако на данный момент Radix является дорогим материалом недоступным к покупке в РФ.

Использование воздушных полостей для формирования необходимой ЭДП и частотной дисперсии является предпочтительным ввиду снижения массы итогового изделия, а также снижения влияния диэлектрических потерь фотополимера. Численное моделирование методом конечных элементов (МКЭ) является наиболее универсальным и точным методом расчета ЭДП, однако, требует существенной квалификации для разработки программного обеспечения (ПО) реализующего МКЭ, либо использования лицензированного ПО, отличающегося высокой стоимостью.

В данной работе предлагается способ расчета ЭДП на основе электрической эквивалентной цепи (ЭЭЦ) элементарной ячейки материала. Элементарная ячейка представляет собой выделенный объем материала, содержащий неоднородность, в частности воздушную полость цилиндрической формы. Элементарная ячейка может быть представлена как набор плоскопараллельных конденсаторов, каждый из которых заполнен либо основным материалом ( $\epsilon_{\text{мат}}$ ), либо воздухом ( $\epsilon_{\text{воз}}$ ). Так как все плоскопараллельные конденсаторы имеют одинаковые геометрические размеры, определяющиеся шагом дискретизации элементарной ячейки, тривиальные преобразования ЭЭЦ позволяют получить соотношения для расчета величины ЭДП.

Для экспериментального исследования были изготовлены образцы с различным диаметром цилиндрической воздушной полости. Печать образцов осуществлялась фотополимерным 3-D принтером Anycubic Photon Mono X. В качестве материала образцов была выбрана фотополимерная смола Anycubic Basic. Измерения ЭДП образцов осуществлялись с помощью резонансной методики. Сравнение результатов показало высокую сходимость результатов (отклонение не более 5%). Простота реализации предложенного способа расчета и низкие требования к вычислительной мощности наряду с отсутствием существенных ограничений на форму неоднородности, позволяют считать метод расчета ЭДП на основе ЭЭЦ перспективным при разработке и проектировании пористых структур и покрытий, диэлектрических линзовых структур нерезонансного типа, а также композитных диэлектриков.

### **Благодарность**

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-01438-22-07 от 28 октября 2022 года (FSEE-2022-0019).



УДК 544.02; 544.03

## ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО КОМПОНЕНТА НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТРИЦЫ ПОЛИЛАКТИДА

**Подзорова М. В.<sup>1,2</sup>, Тертышная Ю. В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

<sup>2</sup> *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

*E-mail: mariapdz@mail.ru*

**Ключевые слова:** полилактид, поликапролактон, натуральный каучук, структура, биодegradация.

Ежегодно по всему миру утилизируются тонны синтетических пластиков, что создает экологические проблемы. Деятельность по переработке и утилизации отходов в полимерной отрасли по-прежнему очень ограничена, и это делает свалки и полигоны конечным пунктом назначения для большинства использованных предметов, таких как упаковка, бутылки и формованные изделия.

Рассматривая актуальные решения проблем с пластиковыми отходами, многие эксперты отмечают, что применение биоразлагаемых полиэфиров, например, полилактид, поликапролактон, полибутиленадипинаттерефталат, может улучшить ситуацию. Полилактид (ПЛА) обладает определенной хрупкостью, поэтому важной задачей является улучшение механических свойств ПЛА. Смешивание биоразлагаемых полимеров может быть подходом к преодолению некоторых ограничений, связанных с их хрупкостью, низкой жесткостью и ударной вязкостью.

В данном исследовании изучались пленочные композиционные материалы на основе полилактида и поликапролактона (ПКЛ), полилактида и натурального каучука (НК). Содержание ПКЛ составляло 10-30 мас. % и содержание натурального каучука (НК) в смеси составляло 10-20 мас. %. Натуральный каучук - это биоразлагаемый эластомер, обладающий превосходной эластичностью и пластичностью. Поэтому он считается идеальным кандидатом для улучшения свойств ПЛА. Как правило, материал на основе ПЛА с добавкой эластомера, может заметно повысить ударную вязкость, но это улучшение сопровождается потерей механической прочности и модуля упругости. В процессе изучения композиций использовались такие методы исследования, как дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия.

Анализ ИК-спектра исходного ПЛА показал наличие двух отчетливых пика 2994 и 2944 см<sup>-1</sup>, которые относятся к асимметричным и симметричным колебаниям группы -CH<sub>3</sub> соответственно, а также так называемой «пятипалости» в области 1500-1000 см<sup>-1</sup>, наблюдающейся в сложнэфирных соединениях. Два характеристических пика 754 и 867 см<sup>-1</sup> относятся к C-C- вибрации кристаллических и аморфных структур в ПЛА соответственно. ИК-спектр ПКЛ характеризуется C-O и C-C в аморфной фазы 1167 см<sup>-1</sup>, кристаллической фазой 1294 см<sup>-1</sup>, симметричным/асимметричным -CH<sub>2</sub>- 2846/2943 см<sup>-1</sup>, пик 1721 см<sup>-1</sup>, который также относится к колебаниям C=O.

Рассматривая структуру смесей ПЛА/ПКЛ, отмечается, что при содержании ПКЛ до 30 мас.% образуются однородно диспергированные капли ПКЛ почти сферической формы в качестве дисперсной фазы. В литературе отмечается, что с увеличением содержания ПКЛ размер капель увеличивается из-за коалесценции. Четкая граница раздела между двумя фазами указывает на высокую несмешиваемость этой системы. При увеличении содержания ПКЛ выше 50 мас.% морфология начинает изменяться в непрерывную структуру. Изменение морфологии вызвано значительным увеличением коалесценции капель ПКЛ. В смесях ПЛА/НК отсутствует межфазная адгезия между непрерывной фазой ПЛА и каплями НК. Исходя из литературных данных СЭМ-анализа и анализа реологических свойств, можно заключить, что совместимость смесей улучшается при предварительном горячем измельчении НК в течение длительного времени, вследствие чего НК равномерно распределяется в матрице ПЛА.

Немало важным фактором для материалов на основе полилактида является биодegradация. Но только в условиях компостирования биоразложение полилактида происходит за 180 дней. В почве данный процесс происходит гораздо медленнее, поэтому добавка поликапролактона и натурального каучука позволяет ускорить процесс даже в почвенном грунте, поскольку поликапролактон и натуральный каучук подвергаются эффективной биодegradации. В настоящем исследовании показано, что за 28 дней инкубации в почве черноземного типа в лабораторных условиях при поддержании температуры 22±2 °C и влажности 60-70% пленка на основе полилактида помутнела, что говорит о начале гидролиза. Образец с преобладанием ПКЛ подвергается разрушению более эффективно, заметно наличие мицелия на поверхности образца, появление дыр и дефектов. Таким образом, добавки ПКЛ и НК в матрицу полилактида влияют не только на структуру и свойства, но и на подверженность факторам окружающей среды. Способность композитов на основе ПЛА к биодegradации зависит от наличия межфазных взаимодействий, которые провоцируют более активную деструкцию полимерных материалов.

УДК 54

## ПОЛИМЕРЫ И ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ТРИАЗИН-ТРИАЗОЛОВ

Подрезов Г.А.<sup>1,2</sup>, Петров А.О.<sup>2</sup>, Карпов С. В.<sup>2</sup>, Малков Г.В.<sup>2</sup>, Черняев Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>ФИЦ проблем физической химии и медицинской химии РАН

E-mail: georgepodrezov@gmail.com

**Ключевые слова:** Сверхразветвлённый полимер, СРП, ионная жидкость, ИЖ, полимерная ионная жидкость, бифункциональные мономеры, АВ<sub>2</sub> мономеры.

1,3,5-триазин и 1,2,3-триазол — это шести- и пятичленные гетероциклы, соответственно, содержащие в кольце три атома азота. Они обладают рядом уникальных свойств, которые подпитывают интерес химиков, особенно в последние годы и благодаря которым эти структуры активно исследуются и оказываются применимы в самых разных областях: биохимия, конденсированные энергоёмкие системы, катализ и др. Благодаря большому значению энтальпии образования, термической и химической стабильности, соединения на основе данных гетероциклов обладают большой перспективой использования их в качестве компонентов конденсированных энергетических систем. В тоже время N-метелированные 1,2,3-триазолы являются ионными жидкостями, которые могут быть применены в качестве уникальных растворителей, абсорбентов и энергоёмких солей. Такой большой спектр прикладных задач, решаемых с использованием соединений, содержащих в своей структуре триазиновые и триазольные циклы, вызывает интерес к исследованию соединений данного класса.

Ранее были получены сверхразветвленные полимеры на основе триазин-триазолов. Данный класс полимеров обладает высокой энтальпией образования и химической стабильностью и перспективой использования в качестве энергоёмкой модифицирующей добавки к пластифицирующим полиуретанам. Недостатком данных полимеров является ограниченная растворимость в сильнополярных растворителях (ДМСО, ДМФА и т.д.) и их совместимость с рядом широко используемых полимеров. Преобразование полимеров в ионные соли позволит увеличить их растворимость в полярных растворителях и совместимость с полимерами различного класса. Кроме того, выбор противоиона в получаемых полимерных ионных жидкостях позволит варьировать свойства получаемых продуктов и открывает новые области применения полимеров.

В данной работе был произведён синтез азидо-пропаргилокси мономеров типа АВ<sub>2</sub>, получены сверхразветвлённые полимеры различными методиками, проведено метилирование полученных полимеров с образованием полимерных ионных жидкостей. Получаемые вещества анализировались методом ЯМР спектроскопии, СРП также проанализированы на содержание меди при помощи атомно-адсорбционной спектроскопии, ионные жидкости проверены на проводимость в присутствии воды, проведён термогравиметрический анализ СРП и полимерных ионных жидкостей.

УДК 661.174:678.01

## ВКЛАД ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ В ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Полонский В.А.<sup>1,2</sup>, Зайцев С.Д.<sup>1</sup>, Печников А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup> ООО НПФ «Лаборатория огнезащиты»

E-mail: metrik.vlad@gmail.com

**Ключевые слова:** огнезащитные, вспучивающиеся и лакокрасочные покрытия, водная дисперсия, винилацетат, винилверсатат, коэффициент вспучивания, интумесцентные составы.

Огнезащита строительных конструкций – это обязательный этап в процессе строительства, направленный на обеспечение пожарной безопасности зданий и сооружений. Сегодня наиболее перспективными методами огнезащиты металлических и деревянных конструкций являются обработка специальными вспучивающимися (интумесцентными) лакокрасочными материалами, которые при нагревании образуют защитную пену: при достижении определённой температуры происходит «вспучивание» композиции – пенококсообразование (Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. Обзор литературы. // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – т.19, №8 – С. 11-58). Главным отличием огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных материалов является содержание интумесцентной системы, которая отвечает за процесс образования пенококка. На рынке представлено множество огнезащитных составов интумесцентного типа на органической и водной основах. Технологии не стоят на месте: в мире появляется множество различных водных дисперсий с разными свойствами. Поэтому сейчас активно разрабатываются огнезащитные материалы на водной основе (Балакин В.М., Селезнев А.М., Белоногов К.В. Первичная оценка огнезащитных свойств вспучивающихся покрытий на основе различных водных дисперсий // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – т. 19, №6 – С. 14-19).

В настоящей работе представлена сравнительная оценка огнезащитных интумесцентных составов, полученные на основе различных водных дисперсий. В качестве водных дисперсий были выбраны: поливинилацетатная (ПВА), стирол-акриловая (СА), сополимеры винилацетата и винилверсатата (ВАВВ), винилацетата и этилена (ВАЭ). Покрытия содержали следующие компоненты: водная дисперсия 20-30% масс., оксид титана  $TiO_2$  5-7% масс., пеногаситель 0,3-0,5% масс., диспергатор 0,3-0,5% масс., загуститель 0,3-0,5% масс., меламин 10-15% масс., пентаэритрит 10-15% масс., полифосфат аммония 30-40% масс., дистиллированная вода 10-20% масс.

В ходе испытаний измерялось предельное время огнезащиты при стандартном пожаре  $t_{500^\circ C}$ , за которое испытываемая поверхность достигает температуры  $500^\circ C$  (согласно ГОСТ Р 53295). При достижении этой температуры металл теряет способность выдерживать нагрузки. Также определялся коэффициент вспучивания ( $k$ ). Для этого на металлическую пластинку  $150 \times 80 \times 2,2$  мм предварительно нанесли огнезащитное покрытие толщиной не более 1,2-1,5 мм и высушивали не менее 24 ч. Далее пластины, обработанные огнезащитным интумесцентным покрытием, помещали в специальную установку, которая состоит из подвижного корпуса с торцовым отверстием, держателя образца (пластины) и терморпары, и приближали к муфельной печи. По ходу испытания снимали параметры температуры в режиме реального времени. По окончании испытания пластинку выгружали из установки, измеряли высоту полученного пенококка в мм. Затем определяли предельное время огнезащиты интумесцентного покрытия и рассчитывали коэффициент вспучивания ( $k$ ).

В ходе испытаний было установлено, что наиболее эффективными оказались составы на основе ВАВВ и ВАЭ дисперсий. Также сравнивали морфологию образовавшегося пенококка, где образцы ВАВВ и ВАЭ показали мелко ячеистую структуру. Это привело к снижению теплопроводности и увеличению предельного времени, т.к. перенос тепла непосредственно связан с диаметром образованных ячеек в пенококсе. Такие свойства связаны с пластифицирующим действием винилверсатата и этилена в сополимере с винилацетатом.

### **Благодарность:**

Авторы благодарят сотрудников, принимавших участие в работе: Коробова Н.А., Коршунов А.Е.

УДК 661.174:678

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Полонский В.А.<sup>1,2</sup>, Зайцев С.Д.<sup>1</sup>, Печников А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup> ООО НПФ «Лаборатория огнезащиты»

E-mail: metrik.vlad@gmail.com

**Ключевые слова:** огнезащитные, вспучивающиеся и лакокрасочные покрытия, стирол, стирол-акриловый, сополимер, коэффициент вспучивания, интумесцентные составы.

Большинство строительных материалов не выдерживают воздействия высоких температур и открытого огня. Некоторые из них при пожаре сгорают полностью, например, деревянные и полимерные. Другие, такие как железобетонные и металлические, теряют свою несущую способность через несколько десятков минут после нагрева до критических температур. Один из способов повысить огнестойкость строительных конструкций — обработка поверхностей вспучивающимися (интумесцентными) лакокрасочными материалами (Zybina O., Gravit M. Intumescent coatings for fire protection of building structures and materials. // Springer Nature Switzerland. – 2020 – С. 2-3). Огнезащитная эффективность таких материалов заключается в том, что на поверхности защищаемой конструкции образуется углеродно-фосфатный пенококс с очень низкой теплопроводностью, низкой проницаемостью для газопламенных потоков и высоким теплоизолирующим свойством. Способ получения таких композиций является введение в полимерную матрицу специальных антипиреновых наполнителей: меламин, пентаэритрит, полифосфат аммония и т.д. Кроме наполнителей, большое значение для огнезащитных свойств покрытия имеет природа и свойства полимерного связующего (Кузнецова Д.А., Яшин Н.В. Исследование влияния молекулярной массы полимерного связующего на огнезащитную эффективность терморасширяющихся полифосфатных материалов // Полимерные материалы пониженной горючести. – 2023. – С. 111-114). Оно служит первичной матрицей при термолитизе покрытия, влияя на вязкость расплава, структуру и целостность пенококка. Целью данной работы являлась изучение влияния молекулярной массы полимерного компонента на огнезащитные свойства интумесцентной системы. Объектом исследования являлись сополимер стирола и акриловой кислоты и функциональных наполнителей: меламин, пентаэритрит, полифосфат аммония.

Стирол-акриловый сополимер разной молекулярной массы получали методом радикальной полимеризации в растворе. Молекулярную массу ( $M_w$ ) определяли с использованием гель-проникающей хроматографии. Состав интумесцентной композиции содержал следующие компоненты: стирол акриловый сополимер 25-35% масс., оксид титана  $TiO_2$  5-7% масс., пеногаситель 0,3-0,5% масс., диспергатор 0,3-0,5% масс., загуститель 0,3-0,5% масс., меламин 10-15% масс., пентаэритрит 10-15% масс., полифосфат аммония 30-40% масс., толуол 5-10% масс.

Согласно ГОСТ Р 53295, в ходе испытаний измерялось предельное время огнезащиты образцов при стандартном пожаре  $t_{500^\circ C}$ , за которое испытываемая поверхность достигает температуры  $500^\circ C$ , т.к. при достижении данной температуры металл теряет свою несущую способность. Также определялся коэффициент вспучивания ( $k$ ). Для этого на металлическую пластинку  $150 \times 80 \times 2,2$  мм предварительно наносили огнезащитное покрытие толщиной не более 1,2-1,5 мм и высушивали не менее 24 ч. Далее пластины, обработанные огнезащитным интумесцентным покрытием, помещали в специальную установку, которая состоит из подвижного корпуса с торцовым отверстием, держателя образца (пластины) и термопары, и приближали к муфельной печи. По ходу испытания снимали параметры температуры в режиме реального времени. По окончании испытания пластинку выгружали из установки, измеряли высоту полученного пенококка в мм. Затем определяли предельное время огнезащиты интумесцентного покрытия и рассчитывали коэффициент вспучивания ( $k$ ).

Согласно полученным результатам установлено, что увеличение молекулярной массы  $M_w$  стирол-акрилового сополимера повышает время огнезащиты интумесцентной композиции. При низких значениях молекулярных масс образовавшийся пенококк стекал с металлической пластины. Это связано с тем, что полимерная матрица переходила в состояние расплава еще до разложения антипиренов. Таким образом, для интумесцентной системы, содержащей функциональные антипирены, на основе стирол-акрилового сополимера оптимальное значение  $M_w$  составляет порядка 120000 г/моль.

### Благодарность:

Авторы благодарят сотрудников, принимавших участие в работе: Коробова Н.А., Коршунов А.Е.

УДК 544.77.051.13+691.175

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПЕНОПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ФОРПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ГИБКИМИ СЕГМЕНТАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО ДИАМИНА

Полотнянщиков К.С., Светличный В.М., Ваганов Г.В., Иванов А.Г., Иванькова Е.М.,

Камалов А.М., Попова Е.Н., Юдин В.Е.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН*

*E-mail: konstantin.polotn@gmail.com*

**Ключевые слова:** пенообразующие композиции, пенополиимиды, морфология, термические свойства, механические свойства, эластичность.

Развивающаяся аэрокосмическая и авиационная промышленность требуют новых перспективных материалов с улучшенными свойствами, важнейшими из которых являются высокая термостойкость и изоляционные свойства при низкой массе, что может быть достигнуто благодаря использованию легких наполнителей, таких как пеноматериалы. В последние десятилетия пенопласты на основе полиимидов все чаще используются в качестве легких наполнителей авиационных панелей. Благодаря уникальным характеристикам пенополиимидные изделия демонстрируют превосходные механические свойства, высокую термостойкость, сохранение механических свойств при низких температурах и т.д.

На сегодняшний день разработан ряд новых методов получения полиимидных материалов и пенополиимидов, таких как 3D-печать и сублимационная сушка. Другим методом синтеза пенополиимидов является приготовление пенообразующего форполимера, состоящее из двух стадий. На первом этапе синтезируются диэфиры тетракарбонных кислот (реакцией диангидридов с алифатическими спиртами), после чего диэфиры реагируют с ароматическими диаминами в спиртовом растворе. Затем спирт удаляют и получают твердый продукт. Синтезированные форполимеры, содержащие сложноэфирные и аминные группы, являются реакционноспособными олигомерами. На втором этапе проводится термическая обработка форполимеров; в ходе такой обработки происходит их поликонденсация и образуются пенополиимиды. Следовые количества этанола и выделяющаяся вода действуют как пенообразователи. При этом, имеется возможность модификации пенополиимидов путем введения в ароматическую цепь алифатических фрагментов, что позволяет варьировать свойства пеноматериалов и удешевить их производство. В данной работе для получения пенополиимидов использованы пенообразующие композиции, в состав которых входят диангидрид 4,4'-оксидифталевой кислоты, 1,6-гексаметилендиамин (ГМДА), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ), этиловый спирт.

На основе пенообразующих композиций с различным содержанием ГМДА (от 0 до 40% по отношению к ДАДФЭ) получены образцы пенополиимидов, их строение подтверждено методом ИК-спектроскопии. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология полученных образцов пеноматериала. Показано влияние количества вводимого ГМДА наряду с ДАДФЭ в пенообразующую композицию на структуру, термические и механические свойства образующихся пенополиимидов. Показана возможность получения эластичных полиимидных пеноматериалов при введении до 30% ГМДА в пенообразующую композицию.

### **Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-20001, <https://rscf.ru/project/23-13-20001> и регионального гранта Санкт-Петербургского научного фонда.



УДК 546.26-162; 66.094.3;661.66

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТЕПРОДУКТАМ

**Полякова О.Ю., Прудченко А.П., Протасевич Ю.С.**

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко*

*E-mail: oksi-polyakova@mail.ru*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, металлоксидные катализаторы, CCVD-синтез, адсорбция, нефтепродукты.

Углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря особенностям строения, обладают довольно высокой удельной поверхностью и представляют огромный интерес в качестве компонентов сорбентов различной природы. Гидрофобная поверхность многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) позволяет хорошо адсорбировать различные нефтепродукты, поэтому МУНТ рассматривают как потенциально новый тип адсорбентов для очистки природных и сточных вод.

В работе получены образцы МУНТ, обладающие высокой сорбционной емкостью, которые могут быть использованы в качестве наполнителей сорбентов на основе полимерных композиционных материалов при очистке воды от нефтепродуктов. Исследование сорбционной емкости многостенных углеродных нанотрубок по отношению к нерастворимым и малорастворимым веществам было целью данной работы.

Многостенные углеродные нанотрубки были синтезированы нами ранее методом каталитического химического осаждения углерода из газовой фазы (CCVD) с использованием нанесенных металлоксидных катализаторов (МОК). Морфология поверхности полученного углеродного наноматериала исследована методом просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (рис. 1). Продукты синтеза представляют собой клубки многостенных углеродных нанотрубок диаметром 15-40нм.

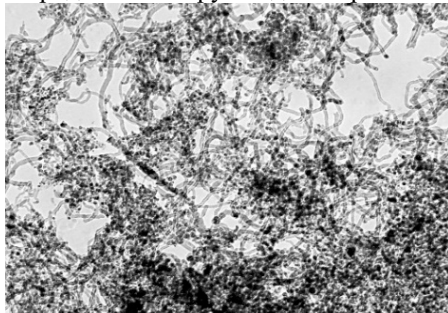


Рисунок 1. ПЭМ изображение многостенных углеродных нанотрубок

Для определения сорбционной емкости МУНТ по отношению к нерастворимым и малорастворимым веществам использовали гравиметрический метод исследования. Для исследования были использованы: бензол класса «химически чистый», нефть сырая техническая (ГОСТ 9965-62), масло машинное отработанное, масло вакуумное марки ВМ-5. Сорбционную емкость МУНТ ( $A$ , г/г<sub>сорбента</sub>) определяли по формуле:

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

где  $m_1$  – масса МУНТ, насыщенных загрязняющим веществом, г;  $m_0$  – масса МУНТ, г.

Результаты исследования представлены в таблице 1

Таблица 1. Сорбционная емкость МУНТ относительно нерастворимых и малорастворимых веществ при их поглощении с водной поверхности

Наименование загрязняющего вещества	Бензол	Нефть	Машинное масло отработанное	Вакуумное масло
Сорбционная емкость г/г <sub>сорбента</sub>	5,83	4,26	8,94	15,34

В ходе исследования установлено, что многостенные углеродные нанотрубки обладают высокой сорбционной емкостью и могут быть использованы в качестве наполнителей для полимерных композиционных материалов при очистке воды от нерастворимых и малорастворимых веществ.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

УДК 54.057

## НОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Пономарева П.Ф., Локьяева З.А., Платонова Е.О.

Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана  
E-mail: [ponomareva.p.f@gmail.com](mailto:ponomareva.p.f@gmail.com)

**Ключевые слова:** самовосстановление, полиуретаны, реакция Дильса-Альдера.

Реакция Дильса-Альдера (ДА) - термически обратимое циклоприсоединение [4+2] с участием диена (фуран) и диенофила (малеимид), которое часто используется для создания самовосстанавливающихся полимеров. Введение ДА-аддуктов в структуру полимера позволяет производить многократное восстановление повреждений с помощью термодублирования. Однако самовосстановлению часто препятствует недоступность фурановых групп, которые как правило сосредоточены в жестком блоке полимера, для малеимидов. Чтобы решить эту проблему, предлагается использовать метод "подобное растворяется в подобном".

В данной работе представлен синтез и исследование свойств самовосстанавливающихся по ДА-реакции полиуретанов, полученных из малеимид-терминированного преформа и серии новых фурануретановых мономеров (Рис.1). Для усиления сродства между преполимером и мономером был синтезирован ряд фурансодержащих удлинителей цепи на основе известных изоцианатов (2,4-толуилеандиизоцианат, 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат и гексаметилендиизоцианат) и фурановых производных (фурфуриламмин, дифурфуриламмин и фурфуриловый спирт). Также для сравнения по известной (классической) методике были получены полиуретаны из фуран-терминированных преполимеров (на основе моно- и дифурфуриламинов, а также фурфурилового спирта) и часто используемого бисмалеимида (1,1'-(метиленид-4,1-фенилен)бисмалеимид).

Было выяснено, что все образцы на основе производных фурфурилового спирта являлись мало прочными, вследствие чего для них механические испытания не проводились. Физико-механические свойства и эффективность их самовосстановления у классических образцов были ниже, чем у модифицированных образцов. Визуальные тесты с использованием метода СЭМ показали, что повреждения на модифицированных материалах заживают более полно, чем на "классических".

Таким образом, было доказано, что предложенный нами дизайн самовосстанавливающихся ПУ на основе фурансодержащих агентов позволил достичь повышения эффективности самовосстановления за счёт большей доступности фурановых и малеимидных групп для ДА-реакции и дополнительно упрочнить полученные материалы.

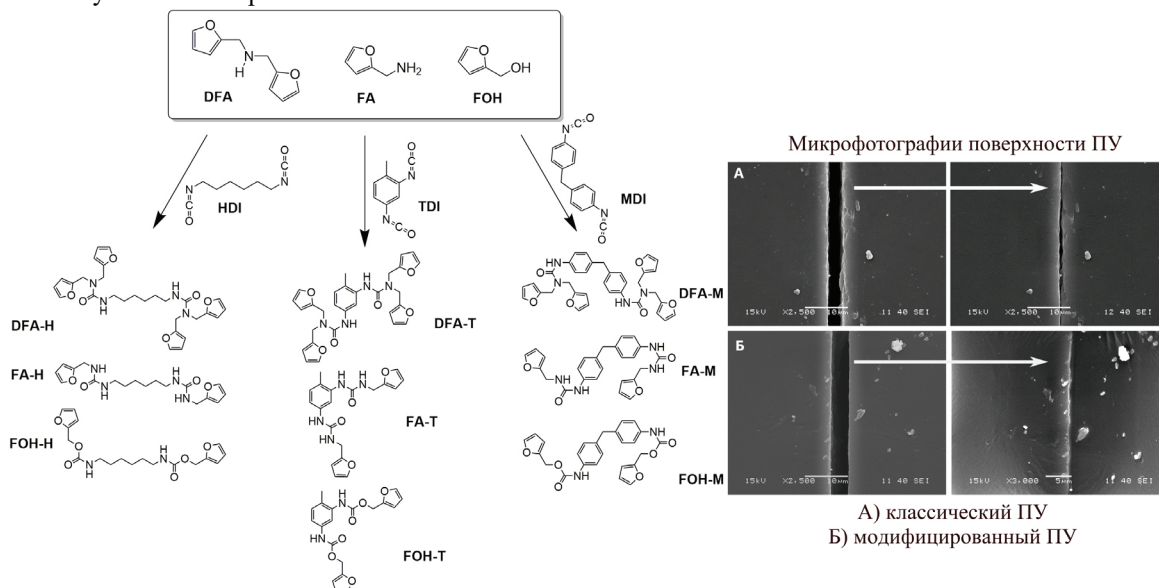


Рисунок 1. Фурансодержащие уретаны и микрофотографии поверхности ПУ до и после залечивания

### Благодарность

Данная работа проводилась в рамках программы государственной поддержки центра Национальной технологической инициативы (НТИ) на базе образовательных учреждений высшего образования и научных организаций (Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им.Н.Э. Баумана).

УДК 620.181.5:678.742.23

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**  
**Попова Е.И., Карезин К.И., Лазарева О.Л., Зотова Е.А., Невский Р.Е., Соковишин А.В.**  
*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова*  
*E-mail: mailbox75@vniia.ru*

**Ключевые слова:** термоанализ, ДСК, период индукции окисления, ПИО, полиэтилен, стабилизатор.

Процедура определения периода индукции окисления (ПИО) стабилизированных полиолефинов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) заключается в определении времени, в течение которого стабилизатор, присутствующий в испытываемом образце, препятствует окислению при выдержке образца в окислительной среде при заданной фиксированной температуре. Как только стабилизатор израсходуется, начинается автокаталитический процесс окисления полимера, что приводит к резкому скачку тепловыделения и регистрируется на термограмме, записываемой прибором. ПИО, таким образом, определяется как временной интервал от начала выдержки пробы при заданной температуре в атмосфере воздуха или кислорода до начала экзотермического окисления материала. Кроме содержания стабилизатора в образце, на значение ПИО оказывают влияние температура, при которой проводятся испытания, геометрия пробы и газовая среда, в которой идет процесс окисления.

Процедура определения ПИО является стандартизированной и входит в перечни стандартов ведущих мировых организаций в области стандартизации – ASTM и ISO. В России для определения ПИО разработан ГОСТ Р 56756-2015 (на основе ISO 11357-6:2018), в котором этот параметр назван временем окислительной индукции. Цель настоящей работы – адаптация данного стандарта для определения ПИО кабельного полиэтилена, широко используемого в электротехнической продукции, разрабатываемой и выпускаемой во ВНИИА им Н.Л. Духова. Все эксперименты выполнены на калориметре теплового потока.

Основная задача разработки состояла в выборе оптимальных условий выполнения анализа. Параметр ПИО не является константой, характеризующей исследуемый материал. ГОСТ 16336-2013 на композиции полиэтилена для кабельной промышленности не регламентирует тип и количество вводимой стабилизирующей добавки, определяющей стойкость материала к окислению. Исследования проводили на образцах полиэтилена марки 153-01К, содержащих два наиболее распространенных в промышленности стабилизатора – фенольного и аминного типа (Ирганокс 1010 и Диафен НН соответственно).

ГОСТ Р 56756-2015 рекомендует выбирать параметры эксперимента таким образом, чтобы значение ПИО находилось в пределах 10-60 минут. На первом этапе работ исследовали зависимость ПИО от температуры выдержки в окислительной среде. Для этого провели серию экспериментов в среде кислорода при температурах от 180 до 220 °С. Построили логарифмические зависимости значений ПИО от обратной температуры. Применимым для измерений считали диапазон с линейным характером зависимостей.

На втором этапе работ изучали влияние реакционной среды на величину ПИО. ГОСТ Р 56756-2015 допускает применение кислорода и воздуха. При прочих равных кислород предпочтителен, поскольку позволяет проводить эксперимент измерения ПИО при более низких температурах, где вклад нецелевых процессов (десорбции и деструкции стабилизатора) меньше. Однако использование кислорода не всегда организационно возможно (в том числе и с точки зрения пожаровзрывобезопасности). Образцы кабельного полиэтилена марки 153-01К, стабилизированного аминным стабилизатором Диафеном НН, были испытаны в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 200 до 220 °С. Значение энергии активации процесса расходования стабилизатора, определенное в эксперименте с продувкой сжатым воздухом, совпало со значением, полученным ранее в эксперименте с кислородом, однако характеризовалось существенно большей ошибкой определения.

Для выбранных условий эксперимента (продувка – воздух, температура изотермической выдержки 210 °С) была оценена сходимости результатов анализа. Для этого было проведено 20 параллельных измерений на образце кабельного полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором фенольного типа. Среднее значение ПИО составило 27,6 мин при относительном среднеквадратичном отклонении 6,6 %.

Разработанная методика является универсальной и планируется к применению в рамках входного параметрического контроля при закупке кабельного полиэтилена и для оценки долгосрочной стабильности свойств полиэтилена. Может быть использована при расчетах надежности и долговечности электротехнических устройств, использующих в своем составе полиэтиленовую изоляцию.

УДК 50.501

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЩЕТОК С ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ НАНОКОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ: ПРИБЛИЖЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Попова Т.О.<sup>1,2</sup>, Лактионов М.Ю.<sup>2</sup>, Жулина Е.Б.<sup>1</sup>, Борисов О.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>2</sup> Университет ИТМО

E-mail: [salamatovat170301@gmail.com](mailto:salamatovat170301@gmail.com)

**Ключевые слова:** абсорбция полиамфолитов, полиэлектролитные щетки, слабый полиэлектролит, приближение Пуассона-Больцмана, электростатические взаимодействия, ионная сила.

Исследование взаимодействий коллоидных полиэлектролитных (ПЭ) наноструктур с глобулярными белками представляет значительный научный интерес, поскольку такие системы имеют множество практических приложений, в частности, адресная доставка лекарств в организме, селективное разделение и очистка белков, создание коллоидных бионанореакторов. Более того, взаимодействия белков с внеклеточными структурами сильно заряженных природных полиэлектролитов играют ключевую роль во многих биологических процессах. Также полиэлектролитные щетки демонстрируют стабилизирующий эффект, предотвращающий агрегацию белков. Следовательно, ПЭ щетки представляют отдельный класс коллоидных наноструктур, подходящих для эффективной иммобилизации белков.

В настоящей работе изучается взаимодействие между плоской щеткой, образованной pH-чувствительным анионным полиэлектролитом и модельным белком (полиамфолитным нанокolloидом), на поверхности которого расположены pH-чувствительные катионные, анионные и не несущие заряд группы. Примечательно, что абсорбция полиамфолита ПЭ щетками может происходить на «неправильной» стороне изoeлектрической точки (ИЭТ), т. е. когда полиамфолит и щетка заряжены одноименно. Такое поведение системы позволяет сохранить ее коллоидную стабильность, а также ферментативные свойства абсорбируемых белков. Источником движущей силы абсорбции является перезарядка катионных и анионных групп на поверхности полиамфолита, которая вызвана его взаимодействием с электростатическим полем, создаваемым щеткой. Изучение описанной системы проводилось в рамках приближения самосогласованного поля Пуассона – Больцмана. В результате теоретического моделирования был проведен анализ влияния (i) внешних условий среды, (ii) параметров полиамфолита (соотношение катионных/анионных групп на поверхности, константы ионизации катионных/анионных групп), (iii) архитектуры щетки и ее константы ионизации на взаимодействие ПЭ щетки с модельными белками. Показано, что путем изменения указанных параметров возможно контролировать абсорбцию на «неправильной» стороне ИЭТ. Интересно, что закономерности абсорбции полиамфолитов щеткой, образованной pH-чувствительным ПЭ качественно могут отличаться от абсорбции щеткой, образованной сильным (не pH-чувствительным) ПЭ, поскольку степень ионизации мономерных звеньев и суммарный заряд на цепях щетки, а следовательно, распределение электростатического потенциала в щетке оказываются зависящими от pH. В связи с этим, электростатическое поле в щетке образованной pH-чувствительным ПЭ имеет более сложное распределение. Кроме того, на абсорбцию полиамфолита щеткой pH-чувствительного полиэлектролита дополнительное влияние оказывает соотношение между константами ионизации ( $pK_a$ ) основных групп на поверхности белка и отрицательно заряженных мономерных звеньев щетки. В зависимости от этого выделяют следующие случаи: (i)  $pK_{a \text{ щетки}} \cong pK_{a \text{ белка}}$ , (ii)  $pK_{a \text{ щетки}} \ll pK_{a \text{ белка}}$ , (iii)  $pK_{a \text{ щетки}} \gg pK_{a \text{ белка}}$ . Таким образом, абсорбция полиамфолитов щеткой слабого ПЭ, зависящая от большего количества параметров, имеет более сложную картину в отличие от щетки сильного ПЭ.

В результате работы разработана модель для прогнозирования характера взаимодействия модельных белков со щетками, образованными слабыми полиэлектролитами. Показано, что pH-чувствительная щетка отличается от не pH-чувствительной способностью реагировать на изменение pH буферного раствора, изменяя свою конформацию и заряд, что влияет на абсорбцию белков.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 23–13–00174.

УДК 691.175.2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Попок В.Н.**

*МИРЭА - Российский технологический университет*

*E-mail: vnpopok@mail.ru*

**Ключевые слова:** кинетическая зависимость, аппроксимация, линеаризация, энергия активации, предэкспоненциальный множитель, компенсационная зависимость, пикриновая кислота, композиции.

Рассматривается подход к непосредственному анализу сложных первичных кинетических данных с получением необходимой кинетической информации на примере данных по термическому разложению пикриновой кислоты, широко применяемой в композиционных энергетических материалах, в том числе полимерных. Доминирование характеристик термического разложения пикриновой кислоты, как энергоемкого компонента, определяет важные свойства композиций на ее основе (целевые характеристики, эксплуатационный ресурс, характеристики теплового взрыва и другие), а также определяет необходимость решения методических вопросов кинетического анализа.

Использование методов «формальной» кинетики для анализа сложных кинетических зависимостей термического разложения пикриновой кислоты и композиций на ее основе в изотермических и неизотермических условиях сталкивается с рядом проблем: невозможность трансформации данных для всей области определения или на отдельных участках к единой зависимости; сильная зависимость получаемых значений кинетических констант от степени превращения или стадий реакции и других факторов. Это приводит к некорректности операций интегрирования дифференциальной формы кинетического уравнения в разделяющихся переменных.

Ранее нами рассмотрен метод аппроксимации и линеаризации двухпараметрическими функциями нелинейных и немонотонных зависимостей, с получением, в том числе, инвариантных зависимостей для характеристик термического разложения, горения и механических характеристик веществ и композиционных материалов.

Сложные кинетические данные по разложению пикриновой кислоты в изотермических (манометрический метод) и неизотермических (методы термогравиметрического анализа – ТГА, дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК) аппроксимируются двухпараметрическими степенной и экспоненциальной (уравнение Аррениуса) функциями с последующим представлением данных в виде линейных (практически во всей области определения кинетических зависимостей) регрессионных уравнений связи параметров аппроксимирующих функций. Это позволяет определить значения энергии активации и предэкспоненциального множителя кинетики термического разложения пикриновой кислоты, определенной в изотермических или в неизотермических – при использовании реперных температур (для данных ДСК) и уравнения Киссинджера, условиях. В общем случае, обработка данных, полученных в неизотермических условиях ТГА, ДСК, приводит к компенсационной зависимости.

Показано, что полученные результаты анализа первичных кинетических данных термического разложения пикриновой кислоты (кинетические константы и компенсационная зависимость) и композиций различных классов хорошо согласуются с имеющимися литературными данными и подтверждают эффективность рассматриваемого метода – без использования дифференциальной формы кинетического уравнения.



УДК 544.015.3

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД – ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД – ВОДА: НОВАЯ ТОПОЛОГИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА

**Почивалов К.В.<sup>1</sup>, Баско А.В.<sup>1</sup>, Лебедева Т.Н.<sup>1</sup>, Ильясова А.Н.<sup>1</sup>, Бронников С.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: pkv@isc-ras.ru

**Ключевые слова:** диаграмма состояния, частично кристаллический полимер, поливинилиденфторид, набухание, индуцированный осадителем фазовый распад, структурообразование.

При разработке новых технологий получения широко используемых в различных отраслях промышленности полимерных мембран методом осаждения путем погружения необходимо располагать данными о фазовом поведении трехкомпонентных смесей полимер – растворитель – осадитель при фиксированных температурах. Такие данные дают треугольные диаграммы состояния. Опубликованные в литературе за последние ~40 лет диаграммы состояния смесей частично кристаллический (ЧК) полимер – растворитель – осадитель можно разделить на три основных типа. Диаграммы состояния первого типа содержат лишь одну пограничную линию, отделяющую область существования смесей в гомогенном состоянии от области, в которой смеси неоднородны. Очевидно, что диаграммы состояния такого типа являются неполными. На диаграммах состояния второго типа присутствуют две линии: кристаллизации полимера и бинадаль жидкостного равновесия. Однако их расположение друг относительно друга свидетельствует о неверной топологии таких диаграмм состояния. Это связано с тем, что одну из линий на диаграмме состояния получают экспериментально, а вторую либо рассчитывают с использованием теории Флори-Хаггинса, либо получают экспериментально с использованием аморфного аналога используемого ЧК полимера. Наконец, на диаграммах состояния третьего типа линия кристаллизации полимера и бинадаль жидкостного равновесия пересекаются, а их топология подобна топологии диаграмм состояния смесей ЧК полимера с плохим растворителем в координатах температура – состав. Однако, до настоящего времени диаграммы состояния трехкомпонентных смесей с такой топологией экспериментально не были построены и в литературе приводятся исключительно в виде схем.

В данной работе нами была разработана методика, обеспечивающая построение квазиравновесных диаграмм состояния любых трехкомпонентных систем ЧК полимер – растворитель – нерастворитель. Эта методика основана на определении точек пересечения пограничных линий на диаграммах состояния псевдобинарных смесей ЧК полимер – соразтворитель (смеси растворителя и осадителя различного состава) с изотермой при требуемой температуре и построении по координатам этих точек диаграммы состояния трехкомпонентной системы. Эта методика была апробирована на примере построения диаграммы состояния широко используемой для приговления мембран смеси поливинилиденфторида (ПВДФ) с диметилацетамидом (ДМАА) и водой. Полученная диаграмма содержит бинадаль жидкостного равновесия, линию плавления/кристаллизации полимера и линию набухания, характеризующую зависимость степени набухания ЧК ПВДФ от соотношения низкомолекулярных жидкостей в трехкомпонентной смеси. Указанные линии ограничивают на поле диаграммы состояния четыре области: область гомогенных трехкомпонентных смесей, область сосуществования двух жидкостей, отличающихся концентрацией полимера, область однородных на макроуровне метастабильных гелей – набухших в смеси низкомолекулярных жидкостей ЧК ПВДФ и область сосуществования таких гелей с практически не содержащей полимера смесью растворителя и осадителя.

В докладе будут подробно представлен термодинамический анализ впервые построенных в координатах температура – состав диаграмм состояния псевдобинарных смесей ПВДФ с ДМАА и ПВДФ с соразтворителями, состоящими из различных количеств ДМАА и воды; дана термодинамическая трактовка построенной с использованием этих данных диаграммы состояния трехкомпонентной смеси ПВДФ – ДМАА – вода с новой топологией; обсуждены основанные на анализе полученной диаграммы состояния новые представления о механизме структурообразования в гомогенных смесях ПВДФ с ДМАА различного состава при их погружении в воду; рассмотрено влияние технологических параметров процесса на морфологию и свойства получаемых таким методом мембран. Отдельная часть доклада будет посвящена образующимся в смесях ПВДФ с ДМАА полимерным сокристаллам, впервые обнаруженным нами по данным дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №23-29-00220.

УДК 577.112

## ИМПРИНТИРОВАННЫЕ БЕЛКИ: ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МАТРИЧНОГО БЕЛКА НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЕМПЛАТА

**Пресняков К.Ю., Ильичева П.М., Куприянова В.Л., Ленивая А.А., Бурмистрова Н.А.**

*Саратовский университет*

*E-mail: kirillpresnyakov1999@ya.ru*

**Ключевые слова:** молекулярный импринтинг, импринтированные белки, глюкозооксидаза, бычий сывороточный альбумин, зеараленон, кумарин, 4-гидроксикумарин.

Антитела являются наиболее используемыми природными рецепторными системами при проведении иммуноанализа и иммуноаффинной хроматографии. Однако, существует ряд ограничивающих факторов при производстве и использовании антител, что обуславливает необходимость разработки искусственных рецепторных элементов. Один из основных подходов — модификация природных биополимеров для повышения их стабильности, усиления ферментативной активности и придания распознающих свойств. Проведение модификации возможно с использованием физических, химических и физико-химических методов, в частности молекулярного импринтинга — технологии получения импринтированных белков (ИБ).

Белки являются одними из перспективных природных биополимеров для получения рецепторных элементов — ИБ, поскольку обладают необходимым набором функций для молекулярного распознавания. Уникальность структуры белков заключается в наличии гибкой высокоорганизованной аминокислотной последовательности, содержащей полости, щели и функциональные группы, способные взаимодействовать с небольшими лигандами, биополимерами и некоторыми видами поверхностей. Получение ИБ включает несколько основных стадий: протонирование белковой молекулы; добавление молекул шаблона для образования новой молекулярной конформации; депротонирование; фиксация получившейся конформации; удаление молекул шаблона из белковой матрицы. По сравнению с нативным матричным белком, в ИБ, присутствует один или несколько сайтов связывания, сформированных функциональными группами, способными к селективному взаимодействию с соединениями, аналогичными по строению молекулам шаблона.

Свойства ИБ сочетают достоинства природных и синтетических рецепторных систем: устойчивость, дешевизна, простота получения и биосовместимость, что позволяет применять ИБ при создании высоко-селективных катализаторов, систем анализа и сорбентов. Ещё одним достоинством ИБ является возможность использования подходов молекулярного моделирования для подбора пары белок-лиганд, концентрации шаблонов и оптимальных условий образования комплекса. Выбор матричной белковой молекулы играет ключевую роль при получении ИБ, поскольку количество и доступность сайтов связывания с лигандом связаны с сорбционными свойствами ИБ.

В работе изучены сорбционные свойства ИБ на основе глюкозооксидазы (ГО) и бычьего сывороточного альбумина (БСА) с использованием в качестве молекул шаблона зеараленона и его «фиктивных» аналогов — кумарина и 4-гидроксикумарина. Впервые получены бионеорганические сорбенты на основе ИБ, иммобилизованных на поверхности наночастиц оксида кремния (IV). Наибольшая сорбционная ёмкость и импринтинг фактор для ИБ ГО составили 7,6 мкг/мг и 2,4; для ИБ БСА — 2,2 мкг/мг и 2,5, соответственно. Показана успешность замены зеараленона на «фиктивные» шаблоны без существенного снижения сорбционных свойств.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, в рамках проекта № 22–16–00102.

УДК 678.0; 691; 66.0

## ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА PLA-СВ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПРОПИЛЕНКАРБОНАТОМ

**Прокопович К.В.**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС»

<sup>2</sup>РЭУ им. Г. В. Плеханова

E-mail: Prokopovich.KV@rea.ru

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, электропроводные пластики, полилактид, углеродные наноматериалы, пластификатор, 3D-печать.

Актуальность разработки полимерных проводящих материалов обусловлена потребностью в электропроводящих композициях в различных сферах электроники, радиотехники, авиастроения и других областях техники благодаря их уникальным свойствам.

Для создания электропроводящих композиций в полимеры вводят различные наполнители, такие как графит, технический углерод, графитовые волокна, углеродные нанотрубки или металлы. В данном исследовании в качестве наполнителя была выбрана электропроводная сажа марки «PRINTEX XE-2B» (далее – СВ), которая представляет собой дисперсный аморфный продукт с размерами частиц 30-70 нм с высокой удельной поверхностью (~1000 м<sup>2</sup>/г).

В качестве полимерной матрицы был выбран полилактид марки 4043D (далее – PLA), полученный из возобновляемых источников сырья, который в настоящее время рассматриваются как многообещающая альтернатива традиционным нефтеполимерам. Также PLA является одним из самых популярных полимерных материалов для трехмерной печати. Он обладает хорошей адгезией, низкой температурой экструзии и низким коэффициентом усадки при остывании и отлично подходит для создания деталей сложной конфигурации. Но так как сам полилактид является хрупким и достаточно жестким материалом, для улучшения его деформационно-прочностных свойств предлагается введение пластификатора – пропиленкарбоната (далее – РС).

Композит PLA-СВ-РС был получен смешением компонентов в расплаве полимера с помощью миксера, подключенного к реометру крутящего момента Plasti-Corder (Brabender, Германия) при температуре смешения 174 °С в течение 10 минут. Предварительно пластификатор наносили на сажу по методике, воспроизводящей ГОСТ 7885-86. Содержание сажи было постоянным – 10 масс.%, менялось соотношение пластификатора к полимерной матрице – от 0 до 35 масс.%.

Деформационно-прочностные характеристики полученных образцов измеряли с помощью универсальной испытательной машины GP UG 5 DLC-0,5 DVT (DEVOTRANS, Турция) при скорости движения траверсы 50 мм/мин. Образцы вырубались по типу 3 согласно ГОСТ 11262 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Результаты проведения испытаний представлены в таблице 1. Предположительно, при введении в сажу 15 масс.% РС и более, часть пластификатора мигрирует в матрицу, что приводит к повышению удлинения (до 59%) и снижению модуля упругости (до 290 МПа). У образцов с 35 масс.% РС механика снижается критически и получить воспроизводимые образцы не удастся.

Таблица 1. Механические характеристики образцов

Наименование образца	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа
PLA+10%СВ+0%РС	30,05	2,81	2900,30
PLA +10%СВ+5%РС	32,68	3,20	2872,50
PLA +10%СВ+10%РС	38,63	3,79	2011,00
PLA +10%СВ+15%РС	13,99	57,50	405,17
PLA +10%СВ+20%РС	10,71	58,33	289,22
PLA +10%СВ+25%РС	10,59	48,57	265,29
PLA +10%СВ+30%РС	11,83	12,26	575,54

Количественной оценкой электропроводности материала является  $\rho$  – удельное сопротивление [Ом×м]. Сопротивление полученных композитов определяли 4-точечным методом на установке Jandel RM3000 (Jandel Engineering Ltd., Linslade, Beds., UK) по ГОСТ 24392-80. Испытания показали, что при повышении концентрации РС с 0 до 30 масс.% удельное сопротивление уменьшается с 0,049 до 0,022 Ом×м соответственно. Но введение пропиленкарбоната свыше 30 масс.% снижает вязкость расплава полилактида до критического значения, когда снова начинают образовываться агрегаты сажи в объеме полимерной матрицы, что приводит к росту удельного сопротивления. Полученные композиты по уровню электропроводности можно отнести к полупроводниковым материалам.

УДК 54

## ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

**Прядезников Б.Ю.<sup>1</sup>, Прядезникова А.А.<sup>1</sup>, Шульгин А.В.<sup>1</sup>, Молоканова (Москалюк) О.А.<sup>1</sup>,  
Солонин С.А.<sup>2</sup>, Сычев А.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Балтийский федеральный университет им. И. Канта

<sup>2</sup> ООО «Микскап»

<sup>3</sup> Курский государственный университет

E-mail: [Vpryadeznikov.smartex@yandex.ru](mailto:Vpryadeznikov.smartex@yandex.ru)

**Ключевые слова:** волокна, композиты, термопласты, полимеры, микрокапсула, фазовый переход, МФП, тепловыделение, механические свойства.

Наполнители в виде материалов с фазовым переходом (МФП) способны поглощать и выделять тепловую энергию при переходе из одного агрегатного состояния в другое. Существуют различные виды МФП, например, органические и неорганические. МФП находят широкое применение в различных областях. В строительстве используются в теплоизоляционных материалах, в текстильной промышленности в функциональной спортивной одежде, а также в производстве теплообменников, систем солнечных коллекторов и в автомобильной промышленности для регулирования температуры в салоне автомобиля.

Высокодисперсные наполнители могут либо снижать механические свойства полимерных композитов, выступая в роле дефектов, либо усиливать их за счет формирования более совершенной надмолекулярной структуры или армирования полимерной матрицы.

Цель работы состояла в исследовании влияния высокодисперсных наполнителей в виде МФП на деформационно-прочностные характеристики волоконных полимерных композитов на основе термопластичной полимерной матрицы.

Получение лабораторных образцов волоконных полимерных композитов с МФП проводилось с использованием двухшнекового микросмесителя путем экструзии через фильеру диаметром 0,5 мм. Характер поверхности образцов изучали с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta FEG 650. Анализ энергии фазового перехода проводился с использованием дифференциально сканирующей калориметрии на приборе синхронного термического анализа Setaram LabSys EVO со скоростью нагрева 5 °С/мин в атмосфере аргона. Исследование механических свойств образцов проводилось в режиме одноосного растяжения с записью диаграммы растяжения в режиме реального времени. Для механических испытаний использовалась универсальная испытательная машина Instron 34ТМ-10, скорость раздвижения зажимов составляла 200 мм/мин, зажимная длина 200 мм. На основе диаграмм растяжения были определены прочность при разрыве (МПа) и удлинение при разрыве (%).

Исследуемые образцы волоконных ПКМ имеют ровную гладкую поверхность, диаметр образцов находится в диапазоне от 200 до 250 мкм. На основе данных ДСК установлен температурный диапазон фазового перехода эндотермического процесса ПКМ, который находится в диапазоне от 18 °С до 31 °С. Пик фазового перехода наполнителя внутри композита наблюдается при температуре 24 °С. Энергия фазового перехода наполнителя, находящегося внутри полимерного композита, составляет 3,584 Дж/гр. Установлено, что введение МФП приводит к повышению прочности при разрыве волоконных полимерных композитов на 22% в сравнении с ненаполненным полимером. Сохраняется на уровне незаполненного материала.

В работе показано, что использование МФП в виде высокодисперсных наполнителей дает возможность создавать волоконные композитные материалы с теплорегулирующими и улучшенными прочностными характеристиками. Эти материалы могут быть применены в производстве специализированного технического текстиля, в аэрокосмической промышленности в спортивной одежде, в средствах индивидуальной защиты и в медицине.

### Благодарность

Работа выполнена в лаборатории «Полимерные и композиционные материалы «Smart Textiles» МНИЦ «Когерентная рентгеновская оптика для установок Мегасайенс» БФУ им. И. Канта в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

УДК 541.64: 532.72

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
СОПОЛИИМИДНЫМИ ЩЕТКАМИ, ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ  
ПАРОВ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

**Пулялина А.Ю.<sup>1</sup>, Тяг Н.С.<sup>1</sup>, Файков И.И.<sup>1</sup>, Золотовский К.А.<sup>1</sup>, Полоцкая Г.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: a.pulyalina@spbu.ru

**Ключевые слова:** полимерные композиты, мембраны, газоразделение.

В настоящее время одной из приоритетных задач промышленности является внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий. В связи с этим широкое распространение получили мембранные процессы, позволяющие энерго- и ресурсосберегающе извлекать целевые компоненты из жидких и газовых сред, при этом используя компактное и легко масштабируемое оборудование. Однако одной из причин, ограничивающих область применения мембранной технологии, является недостаточный ассортимент мембранных материалов. В связи с этим целью настоящей работы являлось разработка новых мембран на основе полимерных композитов и их адаптация для промышленных задач мембранного газоразделения. Объектами для разделения являлись газовые смеси, возникающие в процессе добычи природного газа. Наличие в природном газе трудноразделимых компонентов ограничивает его использование для промышленных и бытовых нужд. Для выделения природного газа из сложных многокомпонентных смесей предпочтительным является использование мембранной технологии, поскольку она безотходна и легко масштабируемая. Однако, при добыче природного газа на месторождениях следует учитывать, что такой газ может содержать большое количество паров воды, которые оказывают влияние на эффективность разделения.

Полимерные композиты являются одними из наиболее часто используемыми материалами для изготовления диффузионных мембран для газоразделения. В рамках данной работы в качестве матричного полимера был использован поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО). Он представляет собой коммерчески доступный полимер, демонстрирующий хорошие пленкообразующие способности и зарекомендовавший себя как диффузионный мембранный материал

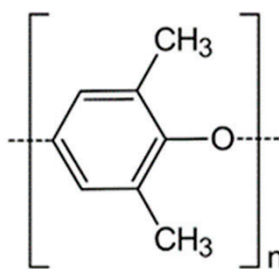


Рисунок 1. Структурная формула ПФО

В настоящей работе проведено исследование транспортных свойств мембран на основе композитов из ПФО, содержащих полиимидные щетки в качестве модификаторов, в процессе газоразделения. Было проведено комплексное исследование структуры и физико-химических свойств композитов. Особое внимание было уделено изучению влияния паров воды, метанола и гексана на проницаемость мембран ПФО по отношению к  $H_2$  и другим сопутствующим газам, в том числе с привлечением моделирования методом молекулярной динамики.

### Благодарность

В рамках работы было использовано оборудование Ресурсных центров (РЦ) СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Криогенный отдел», Образовательный РЦ по направлению Химия, Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии», Вычислительный РЦ.



УДК 678

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ

Пушница А.С.<sup>1</sup>, Власов В. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА-Российский технологический университет

<sup>2</sup> Ярославский государственный технический университет

E-mail: apushnitsa@inbox.ru

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук, термоэластопласт, эластомерные материалы.

Исследования совместимости термодинамически несовместимых полимеров в композиционных материалах ведутся с середины XX века и до сих пор сохраняют свою актуальность. Одним из наиболее распространенных вариантов улучшения совместимости таких смесей - применение агентов сочетания (компатибилизаторов). Благодаря таким бифункциональным соединениям удается получать полимерные композиционные материалы с усовершенствованным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств. Изучение совместимости и прочностных характеристик таких несовместимых смесей, как бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) с высоким содержанием НАК и стирольные блок-сополимеры, а также оценка их эксплуатационных свойств нацелена на создание эластомерных материалов с высокой маслобензостойкостью и морозостойкостью и разработке нового метода повышения морозостойкости материалов на основе полярных каучуков.

В работе представлены результаты исследования совместимости стирольных блок-сополимеров марки СБС-Р и SEBS УН-503 с бутадиен-нитрильным каучуком БНКС-40 АМН. Модельные смеси получали путем смешения на лабораторных вальцах. Влияние содержания стирольных блок-сополимеров в эластомерной матрице БНК на кинетику вулканизации определяли на реометре MDR 300. Вулканизация образцов проводилась в оптимуме вулканизации. Совместимость полученных вулканизатов оценивали по прочностным и низкотемпературным характеристикам, а также по воздействию агрессивных сред, поскольку преимущество эластомерных материалов на основе БНКС-40 АМН заключается в отличной масло-, бензо-стойкости, то совмещение с неполярным блок-сополимером может привести к снижению стойкости к топливу. При этом наличие блок-сополимера с более низкой температурой стеклования в полимерной матрице бутадиен-нитрильного каучука оказывает влияние на коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия.

В результате проведенных испытаний установили, закономерности, приводящие к оптимальному комплексу свойств несовместимых по своей природе полимеров.

УДК 691.175.2

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОВОЛОКОН ПВДФ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Рабданова А.А.<sup>1</sup>, Собола Д.С.<sup>1</sup>, Селимов Д.А.<sup>1,2</sup>, Оруджев Ф.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский Государственный Университет

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН  
E-mail: rabadanova.alinka@mail.ru

**Ключевые слова:** электроформование, поливинилиденфторид (ПВДФ), магнетит, нановолокна.

Создание современных умных материалов с функциональными возможностями является весьма актуальной задачей в области материаловедения. Использование композиционных материалов на основе полимеров, применяемые в виде пленок и являющиеся не токсичными, биосовместимыми и химически инертными, несут прикладной и фундаментальный характер в связи с обширным применением в медицине, электронике, фармацевтике и в других областях. Создание функциональных гибридных двухфазных материалов, сочетающих и комбинирующих в себе свойства 2-3 материалов, является ключевой задачей. Распределение и взаимодействие функциональных групп в гибридных материалах позволяет улучшить их характеристики. В этой связи особый интерес представляет использование биосовместимых пьезоэлектрических композитных полимерных материалов. Одним из наиболее интересных полимеров является полукристаллический сегнетоэлектрик поливинилиденфторид (ПВДФ), благодаря своей хорошей биосовместимости, гибкости, нетоксичности и относительно высокого пьезоэлектрического коэффициента. Полимер имеет около пяти кристаллических форм ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$ ).  $\beta$ -ПВДФ является наиболее предпочтительной пьезоэлектрической фазой.

Природа пьезоэлектрического полимера и магнитострикционных наночастиц (МС) может повысить пьезоотклик за счет изменения магнитострикционной фазы, тем самым приводя к изменению диэлектрической поляризации. Электроспиннинг является одним из наиболее подходящих экспериментальных методов получения магнитоэлектрических композитных каркасов на основе ПВДФ, поскольку этот метод не только улучшает содержание  $\beta$ -фазы за счет процесса полирования *in situ*, но и помогает получить материал с подходящей морфологией и физико-химическими свойствами. Важной особенностью в создании композита связано с влиянием определенного количества введенного допанта в состав полимера, концентрацией как полимера, так и магнитного наполнителя. Изменение различных параметров при синтезе композитов в той или иной степени влияет на все особенности и свойства.

В рамках исследования, была синтезирована серия гибридных нановолоконных мембран на основе пьезоэлектрического материала ПВДФ, допированных Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетитом) кубической структуры, с использованием метода электроформования. Полученные мембраны были проанализированы методами сканирующей микроскопией, инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье. Было исследовано влияние концентрации полимера с различной массовой долей на морфологию полученных композитов. Были исследованы магнитные свойства в полученных мембранах. Для количественной оценки фазового распределения чистого и модифицированного ПВДФ на получены ИК-Фурье спектры в диапазоне 400–1600 см<sup>-1</sup>. Расчеты показали, что в чистом ПВДФ доля  $\alpha$  фазы составила 13.45 %, доля  $\gamma$  фазы 4.03 % и доля  $\beta$  фазы 82.52 % соответственно. Обнаружено, что после добавления Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значительно увеличилась доля  $\gamma$ -фазы для всех образцов и составила 33.1%, 56.5% и 46.5% для 10, 16 и 20% ПВДФ. Доля  $\alpha$ -фазы менее 8 % для всех образцов. Анализ полученных результатов позволяет лучше понять фазовое распределение и взаимодействие компонентов в композите, что важно для дальнейшего усовершенствования материалов с улучшенными характеристиками.

### Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта РФФИ по проекту №22-73-10091.

УДК 544.777

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ  
НА ОСНОВЕ ВИОЛОГЕНОВЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ И КАЗЕИНАТА НАТРИЯ**

**Разуваева Ю.С.<sup>1</sup>, Кашапов Р.Р.<sup>1</sup>, Зиганшина А.Ю.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>,  
Сальников В.В.<sup>2</sup>, Захарова Л.Я.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

<sup>2</sup> Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ Казанский научный центр РАН

E-mail: julianner@mail.ru

**Ключевые слова:** казеин, каликсарен, самосборка, наноконтейнеры, доставка лекарств.

Биополимеры играют важную роль в качестве компонентов систем доставки лекарственных средств благодаря своей биосовместимости, биоразлагаемости и низкой иммуногенности. Казеин – широкодоступный и недорогой молочный белок. Он способен менять свою морфологию в зависимости от условий среды, что позволяет ему выступать в качестве удобного носителя биологически активных субстратов. Одним из перспективных методов функционализации и упорядочения молекул казеина является супрамолекулярная самосборка с амфифильными молекулами.

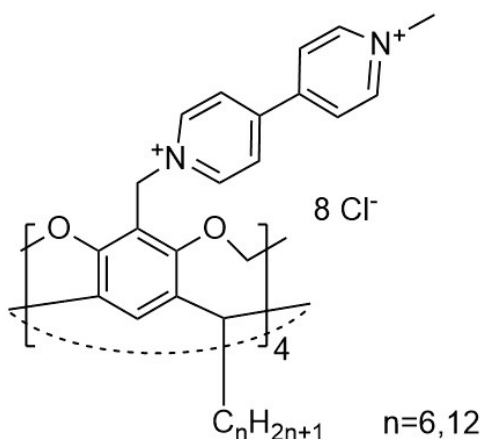


Рисунок 1. Структура виологеновых каликс[4]резорцинов

В данной работе в качестве модифицирующих компонентов для казеината натрия были использованы амфифильные виологеновые каликс[4]резорцины (ВР, рис. 1), содержащие на нижнем ободе алкильные фрагменты различной длины. Широким набором физико-химических методов была изучена агрегация в смешанных системах ВР–казеинат. Показано, что электростатические взаимодействия между противоположно заряженными группами ВР и казеината совместно с гидрофобным эффектом способствуют образованию комплекса ВР–казеинат. Добавление ВР к водным растворам казеината приводит к агрегации при меньших концентрациях полимера. Диаметр смешанных агрегатов в 1.5-2 раза больше, чем у чистого казеината, но в то же время не превышает 200 нм, что является оптимальным для систем доставки лекарств. Полученные наночастицы способны связывать как гидрофобные (кверцетин, олеиновая кислота), так и гидрофильные (гидрохлорид доксорубина) субстраты. Было показано, что инкапсуляция доксорубина в эти наночастицы повышает его цитотоксичность по отношению к опухолевым клеткам. Кроме того, снижение pH ниже изоэлектрической точки белка (pH 4,6) приводит к перезарядке казеината, разрыхлению агрегатов и высвобождению связанного субстрата. pH-зависимое поведение, оптимальный размер и селективность по отношению к раковым клеткам указывают на потенциал использования агрегатов на основе ВР и казеината как эффективной системы доставки лекарств.

**Благодарность:**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050.

УДК 655.59

**ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)**

**Рыжакова Н. В., Коннова Г. Н.**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

*E-mail: izvan@ioc.ac.ru; incoming@ioc.ac.ru*

Ключевые слова: публикации, статьи, журнал «Известия Академии наук. Серия химическая».

Журнал «Известия Академии наук. Серия химическая» — ежемесячное издание Российской академии наук, учредителями журнала являются Российская академия наук и Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. Журнал был основан в 1936 г. и переводится на английский язык с 1952 г. Перевод и издание журнала на английском языке под названием «Russian Chemical Bulletin» осуществляются издательством Springer and Business Media, Inc.

Журнал «Известия Академии наук. Серия химическая» публикует работы (независимо от национальной и ведомственной принадлежности авторов) по всем направлениям химической науки, в том числе по общей и неорганической химии, физической химии, химической физике, органической химии, металлоорганической и координационной химии, химии природных соединений, биоорганической и биомолекулярной химии, химии полимеров, супрамолекулярной химии, нанохимии, химии материалов, а также статьи междисциплинарного характера. Высокое качество публикуемых работ достигается тщательным отбором статей путем двойного рецензирования и научного редактирования в ходе подготовки к публикации.

Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферируется Science Citation Index, Science Citation Index Expanded (SciSearch), Journal Citation Reports/Science Edition, SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, ChemWeb, Current Contents/Physical, Chemical and Earth Sciences, EBSCO Academic Search, Gale, Gale Academic OneFile, Gale InfoTrac, INIS Atomindex, OCLC WorldCat Discovery Service, ProQuest Materials Science & Engineering Database, Reaction Citation Index, Reaxys и другими научными базами данных.

Журнал выходит в печатном и электронном видах. Электронные версии журнала доступны на сайте электронной библиотеки e-library ([www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru), русскоязычная версия) и SpringerLink (<https://link.springer.com/journal/11172/volumes-and-issues>, англоязычная версия, с 1952 г.).

Кроме регулярных выпусков, Журнал «Известия Академии наук. Серия химическая» публикует специальные выпуски, составленные из статей по определенным областям химической науки, выпуски, посвященные юбилеям известных российских ученых, а также серии статей по материалам российских и международных научных конференций.

Бюро Редколлегии журнала «Известия АН. Серия химическая» планирует включить в специализированный выпуск, посвященный исследованиям полимеров, материалы докладов, сделанных на XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Выпуск будет содержать авторские обзоры, обзорно-аналитические и прогнозные статьи, а также статьи, содержащие результаты оригинальных исследований, не опубликованные ранее.

Приглашаем участников конференции принять участие в подготовке этого выпуска. Рукописи следует направлять по адресу: [incoming@ioc.ac.ru](mailto:incoming@ioc.ac.ru).

УДК 66.071.6

### ЭФФЕКТ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO<sub>2</sub> МЕМБРАН СО СМЕШАННЫМИ МАТРИЦАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

Сырцова Д.А.<sup>1</sup>, Алентьев А.Ю.<sup>1</sup>, Николаев А.Ю.<sup>2</sup>, Клетнов Д.А.<sup>2</sup>, Чистякова Д.А.<sup>3</sup>, Никифоров Р.Ю.<sup>1</sup>, Рыжих В.Е.<sup>1</sup>, Sabouri R.<sup>4</sup>, Demirci M.<sup>4</sup>, Yildirim C.<sup>4</sup>, Tantekin-Ersolmaz S.B.<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>3</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

<sup>4</sup> Стамбульский технический университет (Istanbul Technical University)

**Ключевые слова:** мембраны со смешанными матрицами, металлоорганические соединения, сверхкритический CO<sub>2</sub>, газопроницаемость, селективность, диффузия.

В данной работе исследованы газотранспортные параметры композитных мембран на основе полиимидов 6FDA-DETDA и BPDA-DETDA и металл-органических каркасных структур (MOF) ZIF-8 и ZIF-67 до и после обработки ск-CO<sub>2</sub>. Содержание MOF в полимерной матрице составляло 10 и 20 % ZIF-8 и 20 % ZIF-67 для BPDA-DETDA, а также 10 % ZIF-8 для 6FDA-DETDA. Исследовалась проницаемость He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>, а также смеси CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> состава 37/63 % об. Результаты оценки изменений коэффициентов проницаемости индивидуальных газов представлены на рис. 1.

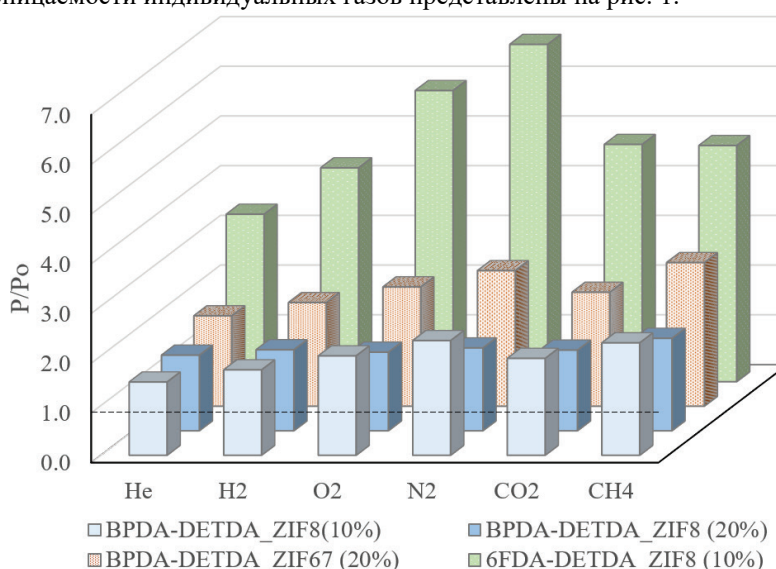


Рисунок 1. Влияние обработки ск-CO<sub>2</sub> на газопроницаемость композитных мембран различного состава

Последующая обработка исследуемых МСМ в ск-CO<sub>2</sub> продемонстрировала, что такой метод объемной модификации позволяет значительно повысить уровень проницаемости всех исследуемых газов через мембраны, при этом отмечено, что достигнутый эффект зависит от газа, концентрации вводимых частиц и природы матрицы.

Наилучший результат достигнут для образцов 6FDA-DETDA-ZIF-8, для которых эффективные коэффициенты проницаемости газов  $P$  после обработки увеличились в 3.5 - 7 раз относительно исходных значений в зависимости от пенетранта при сохранении уровня селективности.

Исследована стабильность достигнутых показателей для обработанных ск-CO<sub>2</sub> пленок в течение 1 месяца и установлено, что показатели остаются выше значений, полученных для исходных композитных мембран. Найдено, что значения фактора разделения компонентов смеси CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> в общем случае оказываются близки к идеальной селективности газов.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей оптимизации составов и условий обработки композитных мембран на основе полиимидных матриц и металл-органических каркасных структур.

#### Благодарность

Исследование проводилось при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-58-46011) и Совета по научно-техническим исследованиям Турции (TUBITAK) (проект № 220N057). (The research was carried out with the financial support of the RFBR (Project No. 21-58-46011) and the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) (Project No. 220N057).).



УДК 629.5.01+629.5.081+658.5

## ВЫБОР МАТЕРИАЛА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СКОРОСТНЫХ СУДОВ

**Рюмин С.Н., Фирсова А.В.**

*Санкт-Петербургский государственный морской технический университет*

*E-mail: rumin@smtu.ru*

**Ключевые слова:** композиционные материалы, полимеры, стеклопластик, углепластик, судостроение, скоростные суда.

Развитие технологий применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) является одним из приоритетов в современном судостроении. ПКМ на основе армирующих материалов различной химической природы и полимерных матриц в виде реактопластов – полиэфирных и винилэфирных смол были внедрены и широко используются для изготовления корпусных конструкций, таких как наружная обшивка, надстройки, палубы, переборки, конструктивные соединения и крышки.

Определяющее свойство композитов в судостроении - это взаимодействие с водой. Иными словами, большое влияние при применении композиционных материалов оказывает учет воздействия воды, в частности, именно морской, на изменение их свойств. Полимерные материалы впитывают (абсорбируют) воду, которая оказывает отрицательное влияние на механические характеристики (в среднем наблюдается их ухудшение на 10÷15 %). Одним из перспективных направлений совершенствования композиционных материалов становится увеличение их плотности.

Пластик, армированный углеродными волокнами, является наиболее перспективным для судостроения, так как модуль упругости его выше, чем у стеклопластика, а также он обладает меньшей плотностью и большей усталостной выносливостью.

Немагнитность стекло- и углепластиков делает их преимущественными для постройки, к примеру, тральщиков и других военных кораблей.

Современные конструкции судов из ПКМ, особенно, монолитные, как правило, в полтора-два раза легче стальных, что позволяет соответственно сократить расход топлива или увеличить грузоподъемность и/или пассажироместимость проектируемого судна, что в целом повышает эффективность его эксплуатации.

Ключевыми задачами проектирования судов из ПКМ являются:  
снижение массы конструкции судна на 15-30%. Однако, с увеличением длины корпуса полимерных судов усложняется обеспечение необходимой продольной (общей) прочности и жесткости. Также возрастает относительная масса корпуса и его строительная стоимость, затрудняется монолитный способ изготовления;  
увеличение ресурса изделия в полтора-два раза и обеспечение эксплуатации по фактическому состоянию;  
обеспечение ремонтпригодности и ремонтной технологичности, аналогичных достигнутым на металлических конструкциях;  
снижение себестоимости производства на 25-30%;  
снижение эксплуатационной и утилизационной стоимости изделия на 10-15%;  
сокращение цикла изготовления элементов конструкции судов по сравнению аналогичными металлическими конструкциями на 30-40%. Зачастую при проектировании отдельных типов судов используется метод пересчета с металлического прототипа;  
повышение точности изготовления обводов корпуса судна, обеспечение изготовления «в чистый размер»;

В целях осуществления производства судов из ПКМ, в соответствии с поставленными задачами необходимо выполнение следующих требований в области их проектирования:

разработка типовых технических решений и методик проектирования элементов конструкции судов из ПКМ;

разработка методики расчёта (статическая, усталостная прочность и живучесть), включая имитационное моделирование элементов конструкции судов из ПКМ, повышение точности виртуального эксперимента;  
разработка методики проектирования соответствующей оснастки для производства элементов конструкции судов из ПКМ.

Для проведения полного анализа свойств материалов и технологических решений существует ряд предложений САПР, которые моделируют параметры будущего изделия, облегчают подбор оптимального материала и формирование принципиальной технологии производства. Такие решения, безусловно, будут полезны для проектно-конструкторских организаций и пользователей в частных компаниях, но не являются комплексными для крупных производственных предприятий, что приводит к необходимости создания новых методик и автоматизированных систем.

УДК 678

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НА ПАРАМЕТР МАКСИМАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

**Савицкая Ю.А., Харламова К.И.**

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова  
E-mail: juli.ska@mail.ru

**Ключевые слова:** дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, кривые уплотнения, максимальное содержание дисперсного наполнителя, плотные составы.

Одним из основополагающих параметров для проектирования дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) является параметр максимального содержания дисперсного наполнителя  $\varphi_m$ . Он зависит от таких свойств наполнителя, как размер, форма, насыпная плотность и площадь поверхности. Определить параметр  $\varphi_m$  можно по пористости, насыпной плотности, кривым уплотнения, масло- и олигомероёмкости.

Для снижения стоимости готовых полимерных изделий проектируют плотные составы с увеличенным параметром  $\varphi_m$ , регулируя гранулометрический состав. Промышленные марки дисперсных наполнителей характеризуются широким распределением размеров, что влияет на свойства готовых изделий. Для получения узких фракций может использоваться метод седиментации, основанный на зависимости скорости оседания в жидкости от их размера.

Цель работы заключается в исследовании зависимости максимального содержания дисперсного наполнителя от фракционного состава. В качестве объектов исследования были использованы белая сажа БС-50 с  $d_{cp} = 50$  нм, микрошарики стеклянные полнотелые МСП-55 с  $d_{cp} = 55$  мкм (ООО «ИНОТЭК АК-ВА», Россия), кварц молотый пылевидный марки 10 с  $d_{cp} = 10$  мкм (ГК «Минеральные наполнители», Россия) и тонкомолотая кварцевая мука SIKRON марки SF800 с  $d_{cp} = 2$  мкм (ООО «Кварцверке Ульяновск»).

В ходе работы методом седиментации из промышленных марок SF800 и кварца 10 были получены узкие фракции с размером частиц 0-3 мкм (SF800) и 12-14 мкм (кварц 10). Процесс осуществляли в ёмкости объемом 19 литров, заполненной дистиллированной водой. Были получены смеси с разным соотношением МСП-55 и БС-50, SF800 и кварца 10, узких фракций SF800 и кварца 10. Анализ распределения частиц в полученных образцах был сделан методом лазерной дифракции на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц LS 13 320 XR (Beckman Coulter, США). Параметр  $\varphi_m$  определили по кривым уплотнения, полученным на универсальной испытательной машине И11М (ООО «ТОЧПРИБОР-КБ») в режиме сжатия (ГОСТ 4651—2014).

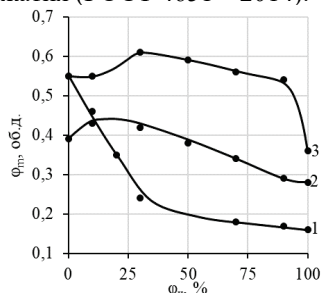


Рисунок 1. Зависимость параметра  $\varphi_m$ , определённого по кривым уплотнения от объёмного содержания БС-50 и SF800 в смесях: БС-50+МСП-55 (1); SF800+ кварц 10 (2); SF800с+ кварц 10с (3)

Показано, что с увеличением содержания наночастиц в смеси БС-50+МСП-55 до 0,3 об. д. значение параметра  $\varphi_m$  значительно снижается (на ~56%), что в первую очередь связано со способностью наночастиц образовывать агломераты и прочные арочные структуры. При дальнейшем увеличении содержания БС-50 до 1,0 об. д. параметр максимального содержания снижается на ~33%. При увеличении содержания микрочастиц ( $d_{cp} = 2$  мкм, SF800) до 0,1 об. д. происходит незначительный рост параметра  $\varphi_m$  на ~10%. При дальнейшем увеличении содержания SF800 до 1,0 об. д.  $\varphi_m$  плавно снижается на ~35%. Установлено, что при увеличении содержания микрочастиц в смеси экспериментально-полученных узких фракций до 0,3 об.д. происходит рост параметра  $\varphi_m$  на ~13%. При дальнейшем увеличении содержания SF800с до 1,0 об. д.  $\varphi_m$  плавно снижается на ~41%.

### Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

УДК 691.175.5/8:541.182:546.824-31

## НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИД ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Саломатина Е.В., Шелудько П.Н., Фукина Д.Г., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: salomatina\_ev@mail.ru

**Ключевые слова:** диоксид титана, наночастицы золота, серебра и оксида циркония, легирование, хитозан, полигидроксиэтилметакрилат, ширина запрещенной зоны, фотокаталитические свойства.

Способность  $\text{TiO}_2$  анатазной полиморфной модификации к УФ-индуцированному обратимому переходу  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ , в результате которого генерируются активные формы кислорода, определяет его широкое применение при создании фотокаталитических систем очистки сточных вод и самоочищающихся покрытий. Главными недостатками  $\text{TiO}_2$ , сдерживающими его повсеместное применение, являются высокая величина ширины его запрещенной зоны – 3,2 эВ, что ограничивает рабочий диапазон длин волн лишь УФ-областью, высокая скорость рекомбинации носителей заряда, низкий квантовый выход фотоиндуцированной реакции и сильное рассеивание света на его крупных частицах. Повышение эффективности  $\text{TiO}_2$  как фотокатализатора может быть достигнуто при его использовании в наноструктурированной форме, а расширение рабочего диапазона длин волн – модификацией его поверхности наночастицами (НЧ) металлов с плазмонным резонансом в видимой области спектра или НЧ других полупроводниковых оксидов. При этом вследствие высокой удельной поверхности НЧ для сохранения их уникальных оптических свойств системы необходимо стабилизировать, что может быть достигнуто при использовании оптически прозрачных полимерных матриц.

Целью работы явилось получение оптически прозрачных композиционных материалов, содержащих полититаноксид (ПТО) в высокодисперсном состоянии, легированный НЧ Au(Ag) или  $\text{ZrO}_2$ , в оптически прозрачных полимерных матрицах на основе полигидроксиэтилметакрилата и его сополимеров с мономера (мет)акрилового ряда, а также хитозана; изучение структуры и фотокаталитических свойств наноконкомпозитов в реакциях разложения азо-красителей и фенолов в водных средах при действии как УФ-, так и видимого света, а также загрязнителей поверхности (на примере стеариновой кислоты). Проведено сравнение свойств НЧ ПТО и порошкообразного  $\text{TiO}_2$  с частицами микронного размера анатазной полиморфной модификации. Полимерные композиты были приготовлены в виде пленок с использованием  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  и прекурсоров НЧ Au и Ag. В процессе синтеза формируются НЧ ПТО анатазного типа, размер которых можно контролировать от 6 до 900 нм, частицы оксида циркония размером менее 100 нм, НЧ Au (6 - 12 нм) и НЧ Ag (9 – 20 нм), равномерно распределенные в органической полимерной матрице. Структура образцов подтверждена методами рассеивания рентгеновских лучей на малых углах, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопией. Под действием УФ-облучения в ПТО происходит одноэлектронный переход  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ , сопровождающийся обратимым разрывом связи Ti-O, образованием электроно-дырочных пар и, как следствие, активных форм кислорода, что визуально проявляется как снижение светопропускания материалов с 90 до 20 % при 600 нм. Легирование ПТО наночастицами Au, Ag или  $\text{ZrO}_2$  приводит к снижению ширины его запрещенной зоны с 3,35 эВ до 2,1 эВ, что позволяет использовать для активации фотокаталитических процессов излучение видимого диапазона длин волн. Фотокаталитические свойства наноконкомпозитов подтверждены:

1) в разложении органических загрязнителей воды – азо-красителей (метиленового оранжевого, конго красного, метиленового синего), фенола и пара-нитрофенола при облучении УФ- и видимым светом. Оказалось, что наноструктурированный ПТО и ПТО, легированный НЧ Au или Ag, на 50% и 90-100% эффективнее порошкообразного  $\text{TiO}_2$ , соответственно, при УФ-облучении. Более того, легирование ПТО наночастицами Au или Ag приводит к увеличению степени очистки воды в ~ 200 раз при облучении видимым светом.

2) в разложении загрязняющих веществ на поверхности материалов - на примере стеариновой кислоты как модельной системы.

3) при обезвреживании патологически опасных бактерий. Образцы инактивируют грамположительный микроорганизм *S. aureus* в концентрации 105 КОЕ/мл за 1 час на 100%, а грамотрицательный микроорганизм *E. coli* - в два раза (индекс антибактериальной активности образца составил 54,1%).

Разработанные материалы перспективны для использования в элементах систем водоподготовки и самоочищающихся покрытий при облучении светом в широком диапазоне длин волн.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (соглашение № 23-74-10069).

УДК 615.461:616-77

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ МНОГОВЕРШЕВЫЕ ПРОТЕЗЫ ДУГИ АОРТЫ ИЗ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА С НЕОБХОДИМЫМ КОМПЛЕКСОМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

**Салохедина Р.Р., Орлова А.А., Цыганков Ю.М., Мироненко В.А., Гарманов С.В., Голухова Е.З.**

*Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева*

*E-mail: rrsalokhedina@bakulev.ru*

**Ключевые слова:** многовершневые сосудистые протезы, расслоение дуги аорты.

Острое расслоение аорты – одна из жизнеугрожающих патологий, которая выявляется в среднем у 5 пациентов на 00 тысяч человек в год. У мужчин болезнь встречается в 2–3 раза чаще, чем у женщин. Частота заболеваемости с возрастом увеличивается, основной пик приходится на возраст 65–75 лет (35 случаев на 100 000 человек в год). Без хирургического вмешательства 50% больных погибают в первые двое суток, 75% — в первые две недели и более 90% — в течение года. При хирургическом лечении процент летальности составляет 5-30%. При повреждении брахиоцефальных артерий в результате расслоения риск неблагоприятного исхода при хирургическом лечении возрастает в 2-4 раза.

При расслоении дуги аорты проводится протезирование половины дуги с имплантацией ветвей дуги в протез или замена всей дуги с имплантацией брахиоцефальных артерий. Для коррекции патологии дуги аорты при аневризмах, расслоении, разрывах и др. в сочетании с поражением брахиоцефальных сосудов необходимы сосудистые протезы сложной конфигурации (трех-, четырехвершневые).

Для эффективного функционирования медицинские изделия, контактирующие с кровью, должны обладать набором функциональных свойств. Выпускаемые в настоящее время многовершневые сосудистые протезы зарубежных фирм не имеют необходимого комплекса свойств: Gelweave фирма Vasctek Ltd. (Великобритания), HEWAA фирма Intervascular SAS (Франция) и др., имеют четко заданную геометрию, что ограничивает возможность их имплантации для конкретного пациента со своими анатомическими особенностями, к тому же эти изделия отличаются высокой стоимостью.

Цель данного исследования – показать опыт НИИССХ им. А.Н.Бакулева в получении многовершневых протезов дуги аорты.

Протезы сложной конфигурации получали из тканых протезов кровеносных сосудов («Perouse Medical», Франция; ООО ПТГО «Север», Россия) в разных вариантах исполнения: протез дуги с манжетой из полиэфирных нитей, протез дуги с манжетой и перфузионной браншей, протезы дуги с манжетой, перфузионной браншей и основной браншей для анастомоза с площадкой брахиоцефальных артерий или с протезом брахиоцефальных артерий и др. Диаметры сосудистых протезов, а также углы их отхождения определяли на основании анатомических данных конкретного пациента, полученных с помощью компьютерной томографии с контрастированием. На протезы наносили биodeградируемое полимерное покрытие в сочетании с лекарственными препаратами для придания изделиям необходимых медико-биологических свойств: герметичность, особенно в местах проколов и анастомозов, антимикробность, устойчивость к тромбообразованию, оптимальные прочностные и упруго-деформационные характеристики (разработка НИИССХ им. А.Н.Бакулева). Оценивали прочность протезов и швов при растяжении, эластичность полученных изделий на универсальной испытательной машине Zwick/Roell (Германия), герметизирующие свойства протезов при давлении 20 мм рт ст, сроки гидролитической деструкции покрытия в плазмозаменителе (гелофузин) при температуре 37°C до полного растворения покрытия образцов, антимикробные свойства.

Разработанные изделия с модифицирующим биodeградируемым полимерным покрытием обладали герметизирующими свойствами (нулевая проницаемость для воды), изделия перед имплантацией не требуют предварительного замачивания в крови, не требуется специальный шовный материал. Сроки деградации покрытия составляли 30±4 дня. Прочность синтетического протеза с покрытием, в т. ч. в местах анастомозов, превышала прочность нативного сосуда в 0 раз. Эластичность протезов на импортной текстильной основе («Perouse», Франция) в ,5 - 2 раза больше, чем у отечественной текстильной основы производства ООО «ПТГО Север». Антимикробность образцов была подтверждена для Staphylococcus epidermidis MR, Staphylococcus aureus, Enterococcus faecalis, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli. Разработки отличаются экономической эффективностью, патентоспособностью (получено 2 патента), конкурентными преимуществами: изделия не имеют аналогов по наличию комплекса функциональных свойств, могут изготавливаться с учетом анатомических данных конкретных пациентов. Применение отечественных протезов кровеносных сосудов сложной конфигурации с полифункциональным покрытием позволяет расширить возможности хирургической помощи при сложных формах аневризм аорты, повысить радикальность хирургических вмешательств, снизить тяжелые осложнения: тромбозы, инфицирование, кровотечения, сократить расходы на хирургическое лечение.

УДК 54.057

## РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИВИНИЛОВЫЕ СПИРТЫ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Самусенко С.О.<sup>1</sup>, Андреева А.В.<sup>1</sup>, Крайник И.И.<sup>2</sup>, Межуев Я.О.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> МИРЭА-Российский технологический университет

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: s.o.samus2002@gmail.com

**Ключевые слова:** поливиниловый спирт, суспензионная полимеризация, полимерные стабилизаторы, межфазное натяжение, полимерные микросферы.

При проведении суспензионной полимеризации на характеристики конечной суспензии значительное влияние оказывает природа используемого стабилизатора. В качестве стабилизаторов суспензионной полимеризации чаще всего используют полимерные поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы, обеспечивающие стабильность суспензии за счёт формирования структурно-механического барьера на границе раздела водной и мономерной фаз. Прочность межфазного адсорбционного слоя влияет на диаметр и распределение частиц по размерам, а также на молекулярную массу полученного полимера. Можно предположить, что получение новых стабилизаторов, формирующих более прочный барьер на границе раздела фаз, позволит лучше контролировать распределение частиц по размерам при суспензионной полимеризации.

Поливиниловый спирт (ПВС) является одним из наиболее широко распространённых и хорошо изученных стабилизаторов. Достаточно подробно исследована суспензионная полимеризация в присутствии линейных ПВС различной молекулярной массы и степени гидролиза. Предполагается, что использование разветвлённых ПВС позволит получать полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам за счёт формирования более прочного структурно-механического барьера на границе раздела фаз. Однако влияние разветвления ПВС на характеристики конечной суспензии изучено недостаточно.

Целью нашей работы являлся синтез разветвлённых поливиниловых спиртов и получение полимерной суспензии с узким распределением частиц по размерам в их присутствии.

Для синтеза разветвлённого ПВС в качестве сшивающего агента был выбран эпихлоргидрин, что позволило получить ПВС с различной степенью разветвления. Разветвление ПВС во время синтеза подтверждалось методом капиллярной вискозиметрии. На основе этих данных была рассчитана характеристическая вязкость растворов ПВС.

Разветвлённые ПВС очищали от низкомолекулярных примесей методом диализа и сушили. Структура полученных соединений подтверждена методом ЯМР. Получен ряд поливиниловых спиртов с высокой молекулярной массой с различной степенью разветвления. Поверхностное натяжение растворов полученных ПВС определялось методом отрыва кольца на тензиометре дю Нуи.

Синтезированный ПВС использовали в качестве стабилизатора суспензионной полимеризации стирола и метилметакрилата. Распределение частиц по размерам полученных полимерных суспензий было измерено методом динамического светорассеяния.

Было показано, что использование разветвлённых ПВС в качестве стабилизаторов позволяет получить устойчивые полимерные суспензии с широким распределением частиц по размерам.



УДК 678, 54.03

**БЛОКСОПОЛИМЕРЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИПИРРОЛОКСИМАТОВ**

**Санакоева М.О.<sup>1</sup>, Мусаев Ю.И.<sup>2</sup>, Мусаева Э.Б.<sup>2</sup>, Кожемова К.Р.<sup>2</sup>, Байказиев А.Э.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Тибилова

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: maradonna.kbr@mail.ru

**Ключевые слова:** поликонденсация, полигетероциклизация, блоксополимер, блок-сополифениленэфирсульфонпирролоксимат, блок-сополифениленэфирсульфонкетонпирролоксимат.

Важной тенденцией современного развития химии и технологии полимерных материалов является поиск возможности получения материалов с новыми свойствами на основе заданного сочетания известных полимеров. Одним из наиболее интересных путей в этом направлении является создание блок-сополимеров, молекулы которых представляют собой «гибриды» различных по строению и составу блоков. Сочетая различные блоки в макромолекулах можно синтезировать множество разнообразных блок-сополимеров, в которых в широких пределах целенаправленно меняются эксплуатационные характеристики.

Реакциями полигетероциклизации и поликонденсации с учетом особенностей и закономерностей реакций нуклеофильного замещения  $S_N2$  и  $S_N2_{Ag}$  были получены ароматические блок-сополифениленэфирсульфонпирролоксимат (БСПФЭСПО) и блоксополифениленэфирсульфонкетонпирролоксимат (БСПФЭСКО). На первом этапе нами был проведен синтез мономеров с реакционноспособными концевыми группами, как электрофильной, так и нуклеофильной природы. На следующем этапе были синтезированы блоки нуклеофильной и электрофильной природы ( $n=5$ ), содержащие простые эфирные связи, кето-, сульфоновые, кетоксиматные, фенолятные группировки, а на концах молекулярной цепи  $KO$ - или  $F$ -функциональные группы. Методом совмещения процессов неравновесной поликонденсации и полигетероциклизации на основе дигалогенсодержащих мономеров и синтезированного нами нового дипирролароматического дикетоксимата был синтезирован и идентифицирован достаточно большой перечень полимерных и блоксополимерных структур, обладающих новым сочетанием химических фрагментов и объединяющих в своей структуре фенильные радикалы с простой эфирной связью, сульфидным мостиком, оксиматными группами и пиррольными циклами.

Молекулярную массу поликонденсационных полимеров можно регулировать введением в реакционную систему монофункционального соединения или же введением избытка 4,4'-дихлордифенилсульфона или же 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана для прекращения дальнейшего акта роста полимерной цепи. Как отмечают многие авторы наиболее стабильные термические и физико-механические свойства проявляют полимеры с галогеновыми, либо фенольными концевыми группами.

Строение синтезированных блоксополиэфирпирролоксиматов было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. На ИК-спектре синтезированного БСПФЭСКО в области 1584, 1484 и 1292  $cm^{-1}$  присутствуют полосы поглощения скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей; характерные полосы поглощения в области 1235  $cm^{-1}$  свидетельствуют о наличии простой эфирной связи (Ph-O-Ph). Кетоксиматная группировка ( $>C=N-O-$ ) проявляется в области 1410  $cm^{-1}$ ; полосы поглощения в области 1105 и 1156  $cm^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $-SO_2-$  группы. Для БСПФЭСКО появляется полоса поглощения в области 1653  $cm^{-1}$ , характерная для кето-группы в ароматических соединениях.

В ИК-спектрах полученных блоксополиэфирпирролов в отличие от ИК-спектров исходных дикетоксимов наблюдается появление дополнительных полос поглощения в области 1050  $cm^{-1}$ , характерных для  $-CH_2-O-$  групп, а в случае полифениленэфирсульфонпирролформальоксиматов – дополнительные полосы поглощения в области 560, 1149 и 1310  $cm^{-1}$ , характерные для сульфоновых групп, полосы поглощения 1775-1650  $cm^{-1}$ , относящиеся к наличию  $C=O$  связи, и 1242  $cm^{-1}$ , свойственные для простой эфирной связи, а также пики, свидетельствующие об образовании пиррольных циклов, находящиеся в области 3400-3444  $cm^{-1}$ .

По данным термогравиметрического анализа блоксополиэфирпирролов, можно наблюдать, что для образца БСПФЭСКО порог интенсивной потери массы приходится на интервал температур 570–750 °С, при 750 °С наблюдается 30%-я потеря массы образца. В то время как для образца БСПФЭСКО можно наблюдать, что происходит снижение скорости потери массы с увеличением нагрева в области температур 310–560 °С, что по-видимому, говорит о процессах термического структурирования в полимере.

Полученные блоксополимеры обладают повышенной устойчивостью к термическим нагрузкам 450-650 °С. Синтез многотиповых блок-сополимеров поликонденсационного типа может иметь важное значение при создании новых полимерных материалов с заданным комплексом свойств.

УДК 544.774

## ВЛИЯНИЕ pH НА ПОВЕДЕНИЕ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНЫХ ЗОЛЕЙ

**Саркисян В.К., Андрианова Я.В., Вишневецкий Д.В.**

*Тверской государственный университет*  
E-mail: vazgen.vazgen200120012001@gmail.com

**Ключевые слова:** L-цистеин, нитрат серебра, нитрит серебра, влияние pH, самосборка.

В последнее время всё больше внимания исследователей привлекают процессы самосборки с участием низкомолекулярных гелеобразователей, в результате которых образуются супрамолекулярные системы. Процессы самосборки с участием низкомолекулярных соединений – уникальное явление с точки зрения фундаментальной и прикладной науки. Ярчайший пример системы, образующейся с участием низкомолекулярных гелеобразователей – водная система на основе L-цистеина и солей серебра (цистеин-серебряный раствор - ЦСР). Несмотря на то, что исследователями уже показаны необычные свойства данной системы и выдвинут возможный механизм самосборки, до сих пор остается открытым вопрос о строении частиц, формирующихся в процессе самосборки.

В данной работе мы использовали водные растворы L-цистеин/AgNO<sub>3</sub> и L-цистеин/AgNO<sub>2</sub>, являющиеся предшественниками геля. Целью работы стало уточнение структуры образующихся в этих растворах агрегатов с помощью различных физико-химических методов исследования: измерение дзета-потенциала, УФ-спектроскопия, динамическое светорассеяние (ДСР), атомно-силовая микроскопия (АСМ). А также с помощью МТТ-теста была установлена цитотоксичность ЦСР для раковых клеток MCF-7 и нормальных клеток Wi-38, для понимания взаимодействия образовавшихся агрегатов с раковыми клетками молочной железы человека при различных значениях pH.

Для изменения значения кислотности среды мы добавляли различное количество гидроксида калия к исходному ЦСР. Результаты турбидиметрического анализа показали, что система имеет изоэлектрическую точку и ведёт себя как полиэлектролит. Измерение дзета-потенциала подтверждает данное предположение. УФ-спектроскопия выявила, что, при изменении pH из кислой области в щелочную, происходят сильные изменения в структуре агрегатов. Динамическое светорассеяние и атомно-силовая микроскопия подтвердили результаты УФ-спектроскопии. В результате этих физико-химических методов исследования было подтверждено и уточнено строение образовавшихся в ЦСР агрегатов.

МТТ-тест показал отсутствие токсичности ЦСР для нормальных клеток фибробластов линии Wi-38. Однако для раковых клеток молочной железы линии MCF-7 ЦСР является токсичным, причем ЦСР, агрегаты которых находились в кислой среде, проявлял наибольшую активность в подавлении раковых клеток.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 21-73-00134 на оборудовании ЦКП ТвГУ, ВНИИФТРИ и ИБМХ им. В.Н. Ореховича.

УДК 692.53-036.664

## ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ РЕЦЕПТУРЫ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО НАЛИВНОГО ПОЛА НА ИСТИРАЕМОСТЬ

Соколова В.В., Севериновская Е.Ю., Вдовин М.Ю.

Компания ХОМА

E-mail: severinovskaya-e@homa.ru

**Ключевые слова:** наливной пол, полиол, наполнитель, физико-механические свойства, истираемость.

До недавнего времени в промышленных помещениях использовались в большинстве своем бетонные напольные покрытия, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками. При этом очевидны и недостатки бетонного пола: со временем он начинает пылить, образуются сколы, ямы и трещины, что в свою очередь значительно усложняет процесс поддержания чистоты промышленного помещения и способствует быстрому выходу из строя техники, а также приводит к повышенным рискам травматизма сотрудников. Применение же полимерных промышленных наливных полов позволяет устранить все недостатки бетонного покрытия и улучшить условия работы людей.

Полимерный наливной пол – высокотехнологичное защитное напольное покрытие, получаемое после полимеризации синтетических смол, нанесенных на бетонное, деревянное, керамическое или металлическое основание. По типу связующего компонента наливные полы можно разделить на эпоксидные, полиуретановые, метилметакрилатные, полиэфирные. Наливной пол применяется для защиты основания от высоких механических, ударных и вибрационных нагрузок, от воздействий химических веществ, горюче-смазочных материалов и воды.

В качестве объекта исследований были выбраны двухкомпонентные полиуретановые наливные полы, состоящие из основы и отвердителя. Такие наливные полы представляют собой бесшовное жестко-эластичное покрытие с высокой стойкостью к истиранию и высокой адгезией к любым основаниям, обладающее отличными самонивелирующими свойствами. Отсутствие органических растворителей делает полиуретановые полы экологичными и позволяет применять внутри помещений на объектах промышленного, транспортного, сельскохозяйственного, гражданского и жилого назначения.

С точки зрения потребительских качеств, одним из наиболее важных свойств наливного пола является низкая истираемость. Влияние природы каждого компонента на эксплуатационные характеристики пола изучалось путем тестирования истираемости по Таберу (ISO 3537, DIN 52347, ASTM D1044). Образцы наливного пола изготавливали на лабораторном вакуумном диссольтере компании VMA Getzmann, оснащенный пристенным скребком и перемешивающим элементом типа фреза. При этом отверждение образцов осуществляли в течение 7 суток при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и влажности  $50 \pm 5\%$ .

В результате практических испытаний выявили, что наибольшее влияние на истираемость полиуретанового наливного пола оказывают компоненты так называемой полимерной основы, а именно природа полиолов и наполнителей, входящих в ее состав.

В качестве связующего в составе полиуретановых наливных полов использовались комбинации сложных и простых полиэфирполиолов, а также полиолы на основе касторового масла. В ходе тестирования различных вариантов наилучший результат был получен на смесевой композиции с использованием полиола на основе касторового масла.

Природа наполнителя также оказывает существенное влияние на износостойкость наливного пола. Поэтому в качестве наполнителей использовались повышающие прочность добавки, устойчивые к воздействию химически активных веществ: кварцевая мука (фракция 20 мкм), корунд, микробарит (фракция 15 мкм). Наименьшие значения по истираемости были получены при использовании корунда в качестве наполнителя.

Благодаря полученной в ходе исследований информации был подобран оптимальный с точки зрения истираемости и стоимости компонентов состав, выпускаемый Компанией Хома под торговой маркой «homafloor 721 2K PU» и широко применяемый не только в строительной отрасли, но и при изготовлении автофургонов. Истираемость этого состава –  $70 \pm 10$  мг за 1000 циклов.

УДК 677.494

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**  
**Селякова Д.Ю.<sup>1</sup>, Молоканова (Москалюк) О.А.<sup>1</sup>, Бабич О.О.<sup>1</sup>, Кудрявцева Е.В.<sup>2</sup>, Летовальцева М.А.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Балтийский федеральный университет им. И.Канта

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

<sup>3</sup>ООО «АрктикТекс»

E-mail: seliakova.smartex@yandex.ru

**Ключевые слова:** внутрибольничные инфекции, антибактериальные полимерные композиты, наночастицы серебра, антибактериальная активность, устойчивость к стиркам.

Внутрибольничные инфекции являются серьезной проблемой здравоохранения и зачастую возникают вследствие заражения микроорганизмами текстильных материалов и поверхностей в медицинских учреждениях. Патогенные микроорганизмы способны задерживаться в больничном текстиле, представляя особую опасность для людей со сниженным иммунитетом. Поэтому разработка решений для предотвращения заболеваемости является нужной и актуальной задачей. Для достижения данной цели разрабатываются различные способы получения антибактериальных полимерных композитных материалов. Тем не менее, существующие исследования пока не позволяют решить проблему ввиду высокой скорости передачи инфекций, формирующейся резистентности у бактерий и недолговечности антибактериальных покрытий. Перспективным направлением борьбы с внутрибольничными инфекциями является создание композитных текстильных материалов с антибактериальными свойствами на основе препаратов с наночастицами серебра. Важной задачей является сохранение у текстильных материалов антибактериальной активности после многочисленных циклов стирок.

В данном исследовании были получены образцы композитных текстильных материалов по двум различным методикам. По первой методике в качестве антибактериального агента использовался состав на основе стабилизированных наночастиц серебра в 4-х модификациях. Образцы пропитывались раствором препарата при 20-25 °С, затем отжимались и высушивались на воздухе. Вторая методика заключалась в модификации текстильных материалов биметаллическими наночастицами Cu-Ag химическим способом путем восстановления катионов металлов из растворов их солей (Патент № 2776057 от 24.05.2021).

На основе данных сканирующей электронной микроскопии была исследована макроструктура образцов, проведена оценка размера металлических частиц, осажденных на поверхности образца. Антибактериальная активность образцов была изучена по отношению к грамположительным, грамотрицательным бактериям и микроскопическим грибам в соответствии с ГОСТ ISO 20645-2014. Образцы, продемонстрировавшие антибактериальные свойства, далее прошли цикл стирки по ГОСТ ISO 105-C10-2014 с последующим определением остаточной биологической активности.

Результаты исследования показали, что метод пропитки составом на основе серебряных наночастиц в наиболее высокой концентрации позволяет получить композитные текстильные материалы с антибактериальной активностью в отношении *V. subtilis* и *S. albicans*. Однако после первой стирки данные материалы утратили свою биологическую активность, соответственно, данная технология может быть применима только для получения антибактериальных текстильных изделий одноразового применения. Образцы, обработанные препаратом по второй методике, продемонстрировали бактерицидную активность не только по отношению к грамположительным бактериям и микроскопическим грибам, но также и по отношению к грамотрицательным бактериям. Более того, по результатам стирки наблюдается сохранение антибактериальных свойств материалов. Планируется дальнейшее изучение эксплуатационных характеристик данных образцов во времени. Получение антибактериальных материалов методом осаждения представляется перспективным, поскольку позволяет изготовить изделия с прочным удержанием наночастиц в структуре материала. Это предопределяет более широкий спектр действия антибактериального текстильного материала, а также его устойчивость к стиркам.

#### **Благодарность**

Работа выполнена в лаборатории «Полимерные и композиционные материалы «SmartTextiles» МНИЦ «Когерентная рентгеновская оптика для установок Мегасайенс» БФУ им. И. Канта в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

УДК 678

**ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИБРИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ  
Семенуха О.В.<sup>1,2</sup>, Воронина С.Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> АО «Информационные спутниковые системы» им. акад. М.Ф. Решетнева»

<sup>2</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева  
E-mail: [semenukha.cool@mail.ru](mailto:semenukha.cool@mail.ru)

**Ключевые слова:** нанокompозит, тензорезистивные свойства, углеродные нанотрубки, графен.

Нанокompозиционный материал на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), модифицированного графеном и углеродными нанотрубками, обладает тензорезистивными свойствами, поэтому может использоваться в качестве чувствительного элемента тензодатчиков. Данный материал способен работать в диапазоне температур: от -50°C до +120°C и способные изменять свою форму под действием малых внешних нагрузок. Изделия из полимерных материалов находят все более широкое применение во всех отраслях промышленности. Благодаря возможности варьировать их свойства под требуемые условия эксплуатации, появляется возможность заменять классические конструкционные материалы, повышая, при этом, характеристики конечного изделия и создавать технически более совершенные конструкции, особенно в авиакосмических направлениях. В ряду ключевых свойств определенного класса стоят их высокая упругость и эластичность. Разработка датчиков на основе ОУНТ и графена и углеродных нанотрубок для обнаружения многочисленных сигналов, включая механическую деформацию, изменение температуры и изменение давления, с использованием нанокомпозитов представляет интерес как для научных кругов, так и для промышленности.

Параметры изготовления и методы диспергирования оказывают большое влияние на механические и тензорезистивные свойства материала.

Образцы для определения тензорезистивных свойств изготавливались методом заливки смеси на основе ПДМС, модифицированного графеном и углеродными нанотрубками в специальную форму с последующим отверждением.

Технологический процесс изготовления образцов нанокompозиционного материала включал следующую последовательность действий:

перемешивание механической мешалкой 10 минут;  
перемешивание ультразвуковым диспергатором 15 минут;  
дегазация смеси;

заливка смеси в форму для отверждения;

отверждение в течение одного часа при температуре 80 °C в сушильном шкафу.

В работе был определен один из наиболее важных параметров сенсорной характеристики композита – коэффициент тензочувствительности. Он представляет собой отношение относительного изменения электросопротивления образца к деформации, вызвавшей это изменение.

Разработана методика изготовления нанокompозиционного материала на основе полидиметилсилоксана, модифицированного графеном и углеродными нанотрубками.



УДК 678.6

**ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**  
**Сивак А.С., Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А., Тригорлый С.В., Сивак Т.П., Васинкина Е.Ю.**  
АО «Научно-производственное предприятие «Контакт»  
E-mail: nauka@kontakt-saratov.ru

**Ключевые слова:** полимеры, диэлектрические свойства, СВЧ-измерительная линия.

Интерес к исследованиям диэлектрических свойств полимеров обусловлен не только важностью этих характеристик для практического применения, но и для получения сведений о строении полимерных материалов.

Для измерения диэлектрических характеристик полимеров широкое применение находят методы свободного пространства, а также волноводные и резонаторные методы. Наиболее перспективным является волноводный метод благодаря возможности исследования в широком диапазоне частот, отсутствию излучения в электродинамической системе и низкой погрешности измерений. В настоящей работе на основе математического моделирования распространения СВЧ электромагнитного поля в измерительной СВЧ-линии была разработана оптимальная геометрия измерительной линии для определения диэлектрических показателей полимеров (рис.). СВЧ-линия состоит из двух плеч (2), между которыми располагается измерительная ячейка (3), а вся измерительная линия подключается к двум коаксиально-волноводным переходам КВП (1). Длина плеч и измерительной ячейки зависит от толщины исследуемого образца, при чем толщина образца должна быть не больше, чем половина длины волны на частоте 2450 Гц. Данная камера характеризуется высокой чувствительностью и точностью измерений и является универсальной для определения диэлектрических свойств композиционных материалов.

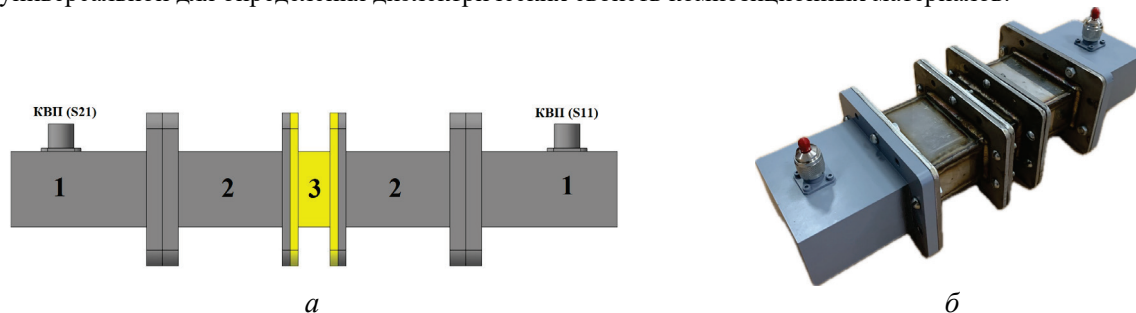


Рисунок 1. 3D-модель (а) и фото (б) измерительной СВЧ-линии

В результате проведенных измерений были получены диэлектрические свойства  $\epsilon'$  и  $tg\delta$  композитов с эпоксидной матрицей и различными наполнителями (табл.).

Таблица 1. Диэлектрические параметры композитов с матрицей из эпоксидной смолы с различными поглощающими наполнителями

№ п/п	Композит (матрица + наполнитель)	Диэлектрические параметры	
		Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg\delta$	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon'$
1	ЭД 20 без наполнителя	0,029	3,5
3	ЭД 20 + карбид кремния	0,801	9,0
4	ЭД 20 + хромит	0,095	5,4
5	ЭД 20 + базальт	0,086	3,7
6	ЭД 20 + магнезит	0,115	6,1

Результаты экспериментальных измерений диэлектрических свойств композитов на основе ЭД-20 с различными наполнителями показали, что введение всех наполнителей приводит к изменению  $tg\delta$  и  $\epsilon'$  по сравнению с ненаполненной смолой, что свидетельствует об изменении структуры эпоксидного полимера. Композиты с наполнителями из хромита, базальта и магнезита имеют близкие значения диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. При этом структурные изменения наиболее сильно выражены у композита с наполнителем из карбида кремния, т.к. по сравнению с другими наполнителями для него характерны более высокие значения диэлектрических свойств.

**Благодарность**

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00796, <https://rscf.ru/project/24-29-00796>.

УДК 66.095.262 – 911.48

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**  
**Сивова О.А.<sup>1,2</sup>, Ладилова Н.Ю.<sup>1</sup>, Магжанова А.И.<sup>1</sup>, Корниенко П.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> АО «Научно – исследовательский институт химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
E-mail: sivova@nicp.ru

**Ключевые слова:** суспензионная полимеризация, сополимер винилхлорида с винилацетатом, молекулярно-массовые характеристики.

При получении пленкообразующих (со)полимеров на основе винилхлорида (ВХ) и винилацетата (ВА) методом суспензионной полимеризации с необходимым комплексом физико-химических свойств, применяемых для изготовления защитных лакокрасочных материалов, большое значение имеют их молекулярно-массовые характеристики, которые регулируются технологическими параметрами.

Поскольку лимитирующими факторами, определяющими свойства суспензионного (со)полимера на основе ВХ являются химическая природа и концентрация иницирующих и модифицирующих добавок, а также температурный режим реакции полимеризации, то определение их степени вклада является актуальной задачей.

Полимеризацию ВХ с ВА, как правило, инициируют «мономерорастворимыми» инициаторами (органические пероксиды, азоинициаторы) в ряде случаев в комплексе с регуляторами молекулярной массы (меркаптаны, спирты, хлорзамещенные алканы и др). В частности, влияние количества пероксида бензоила и хлороформа в диапазоне температур полимеризации от 50 до 80°C представлено на рисунке 1.

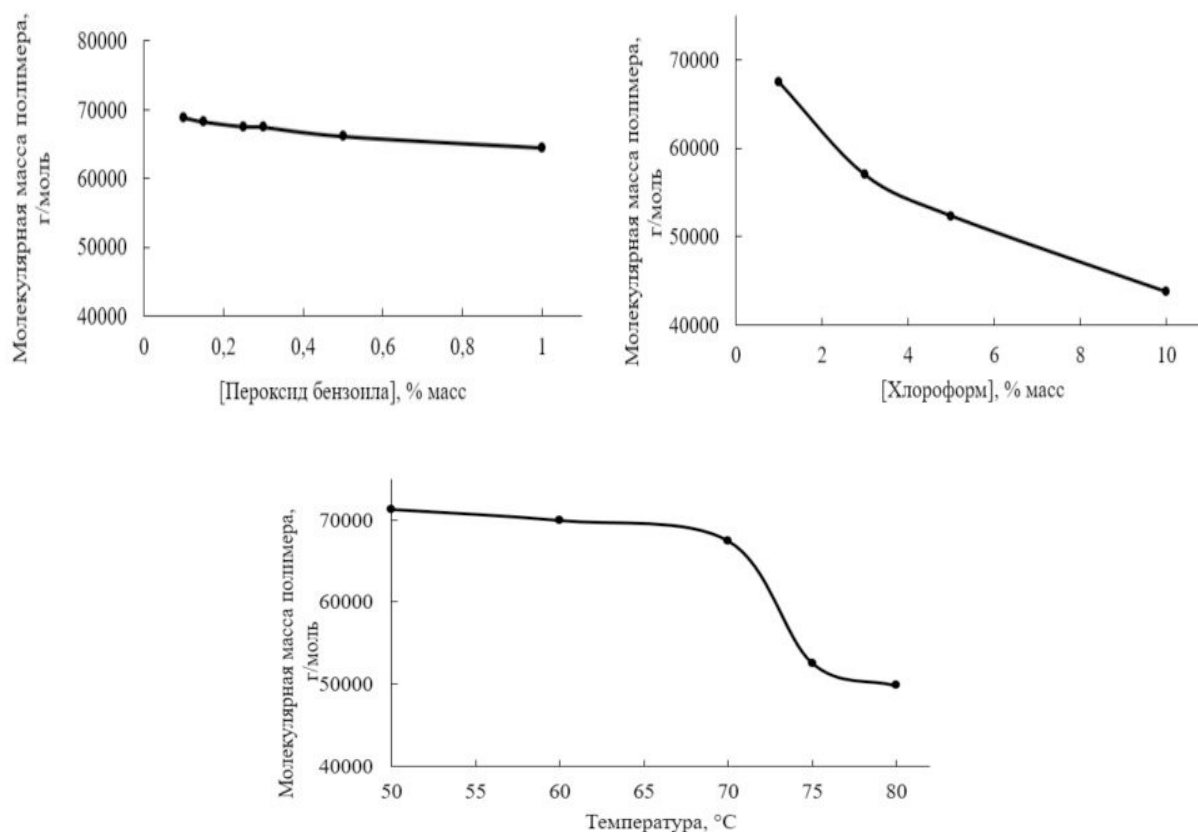


Рисунок 1. Влияние технологических параметров суспензионной полимеризации ВХ с ВА на молекулярно-массовые характеристики (со)полимера

Таким образом показано, что при суспензионной полимеризации ВХ с ВА только варьированием концентрации модифицирующей добавки, выполняющей функцию «обрывателя» роста полимерной цепи, и температуры процесса можно регулировать молекулярно-массовые характеристики (со)полимера. При этом изменение количества инициатора не оказывает лимитирующего влияния.

УДК 66.095.26-921

## RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ В СИНТЕЗЕ УЗКОДИСПЕРСНЫХ И КОМПОЗИЦИОННО ОДНОРОДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

**Сивцов Е.В.<sup>1</sup>, Крыгина Д.М.<sup>2</sup>, Гостев А.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: rheologyspb@gmail.com

**Ключевые слова:** RAFT полимеризация, обратимая передача цепи, микроструктура.

Использование различных приемов радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией цепи стало достаточно рутинным при решении конкретных задач. Хотя, конечно, всегда приходится решать проблему выбора условий проведения процесса для мономеров, выбранных в качестве объектов. Особенно в том случае, если они не из ряда хорошо изученных, для которых выработаны вполне четкие рекомендации. В настоящем докладе будут рассмотрены некоторые аспекты одной из разновидностей контролируемой радикальной полимеризации – RAFT полимеризации (или полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации).

Одним из преимуществ методов полимеризации, где роль реакций обрыва цепи незначительна, является возможность получения композиционно однородных (и чаще всего достаточно узкодисперсных) сополимеров из мономеров, сильно различающихся по активности. При этом получают сополимеры с градиентной микроструктурой, где мономерный состав цепи плавно меняется по ее длине. Возникает проблема: как описать эту микроструктуру? Прямым методом является ЯМР спектроскопия, с помощью которой теоретически можно определить содержание различных структурных элементов цепи (диад, триад, тетрад и т.д.). Однако даже в случае бинарных сополимеров интерпретация спектров часто очень затруднительна, а для описания структуры тройных и более сополимеров она вообще вряд ли может быть осуществлена. Дополнительное усложнение проявляется, когда в качестве передатчиков цепи используются симметричные тритиокарбонаты (очень распространенный класс агентов). В этом случае рост цепей возможен по обе стороны фрагмента  $-S-C(S)-S-$ , обеспечивающего механизм присоединения-фрагментации. Результатом является получение биградиентной структуры – по одну и по другую сторону фрагмента  $CS_3$ . К тому же, в некоторых изученных нами системах положение  $CS_3$  фрагмента оказалось не в середине цепи, а ближе к одному из концов, что делает микроструктуру еще более изощренной. Далее, наш опыт показал, что самый мало реакционноспособный мономер может оставаться в реакционной массе после полного израсходования более активного. Тогда к градиентному участку цепи оказывается присоединен блок из звеньев малоактивного мономера, дополимеризовавшегося на глубоких конверсиях, а в случае симметричных тритиокарбонатов этот блок будет разделять между собой два градиентных участка.

Нами опробован на различных системах и предлагается как возможное решение описания таких сложных микроструктур метод, основанный на мониторинге концентрации мономеров в ходе полимеризации с помощью спектроскопии ЯМР. Весь процесс разбивается на участки, которые в силу псевдоживого характера полимеризации соответствуют участкам образующейся полимерной цепи. Для каждого такого полимеризационного инкремента известны текущие концентрации мономеров, при которых образован этот фрагмент цепи, известно количество мономеров, вошедших в цепь. Все это вместе со знанием констант сополимеризации мономеров  $M_1$  и  $M_2$  позволяет описать микроструктуру каждого участка цепи такими наглядными параметрами как вероятности образования диад  $M_1-M_1$ ,  $M_1-M_2$ ,  $M_2-M_1$  и  $M_2-M_2$ , средняя длина блоков последовательно соединенных звеньев  $M_1$  и  $M_2$  и мольными долями структур, состоящих из  $n$  последовательно соединенных звеньев каждого типа.

Мониторинг реакционной массы может производиться периодическим отбором проб. Но нами в основном осуществлялась регистрация спектров непосредственно в ампуле для ЯМР спектроскопии, приспособленной к вакуумированию для удаления кислорода воздуха. Это позволило наблюдать состояние реакционной массы примерно через каждые 4 минуты на протяжении всего процесса. Кажется, этот способ является наиболее аккуратным, так как исключает вмешательства в реакционную систему в ходе синтеза и экспериментальные ошибки, сопутствующие выделению полимера и гравиметрическому определению его выхода. Результаты обработки данных мониторинга совместно с подтверждением линейного роста молекулярной массы с конверсией и определением положения  $CS_3$  фрагмента в цепи наиболее адекватно описывают структуру сополимеров, полученных в условиях RAFT полимеризации.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSEN-2023-0002).

УДК 678; 617.3

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛОМ И ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ**

**Сидорова Д.Н., Захарова С.Р., Сивцев Д.В., Дьяконов А.А., Спиридонов А.М., Троев И.П.,  
Пальшин Г.А., Охлопкова А.А.**

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

*E-mail: dolguyana.sidorova@bk.ru*

**Ключевые слова:** СВМПЭ,  $\alpha$ -токоферол, диоксид циркония.

Эндопротезирование сейчас является одним из наиболее частых видов хирургического вмешательства. Показанием к эндопротезированию суставов может быть развитие артроза – заболевания суставов дегенеративно-дистрофического характера с постепенным разрушением хрящевой и разрастанием костной ткани. Артрозом страдают 30% людей от 46 до 64 лет, а после 65 от 65 до 80%. Критической характеристикой материала, используемого его в узлах трения живого организма – сустава человека, являются триботехнические свойства. Это связано с особенностью механизма износа материалы в ходе его эксплуатации в живом организме. По результатам триботехнических испытаний судят об относительной износостойкости полимерных материалов, что позволяет сделать выбор в пользу материала с наилучшими характеристиками.

Для проведения исследований в качестве полимерной матрицы выбрали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) - термопластичный полимер специальной медицинской марки GUR 1050 (Celanese, Китай). СВМПЭ обладает высоким значением молекулярной массы от 3 до 10,5 млн.г/моль, при этом имея небольшие значения плотности  $\sim 0,93-0,99$  г/см<sup>3</sup>. В качестве наполнителей использовали:  $\alpha$ -токоферол (Sigma-Aldrich, США); ZrO<sub>2</sub> с размером частиц 40 нм (Плазмотерм, Россия).

Смешение компонентов производилось в жидкой фазе этанола на ротационном аппарате под вакуумом с использованием ультразвуковой ванны. Ультразвуковое воздействие на порошковую смесь необходима для лучшего распределения наполнителей в полимерной матрице. Данная методика смешения была представлена в кандидатской диссертации Охлопковой Т.А.

Рецептура составов полимерных композиционных материалов с процентным содержанием по массе:

**№1**-исходный СВМПЭ; **№2**-СВМПЭ+0,3% альфа-токоферол; **№3**-СВМПЭ+0,5%ZrO<sub>2</sub>;

**№4**-СВМПЭ+0,3% альфа-токоферол+0,5% ZrO<sub>2</sub>.

Исследование производили согласно ГОСТ 11629-75 «Пластмассы. Метод определения коэффициента трения». Испытание проводили на универсальном трибометре SETR UMT-3 (США) с использованием контртела из стали по схеме трения «палец-диск» при нагрузке 150 Н в течение 3 часов. Плотность полученных образцов измеряли гидростатическим методом по ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности».

Измеряли два основных показателя: скорость массового изнашивания (I, мг/ч) и коэффициент трения (f).

Полученные результаты представлены в таблице 1:

Таблица 1. Результаты трибологических характеристик ПКМ

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	f	I, мг/ч
Zimmer	0,935	0,34	0,38
№1	0,941	0,37	0,28
№2	0,998	0,37	0,17
№3	0,953	0,46	0,16
№4	0,945	0,43	0,16

В качестве контрольного образца в данном исследовании использовали полимерный вкладыш компании Zimmer. Полученные данные указывают на то, что скорость массового изнашивания у разработанных ПКМ по сравнению с образцом Zimmer вдвое меньше. Уменьшение скорости изнашивания подразумевает образование меньшего количества частиц износа. Поверхностная часть СВМПЭ при фрикционном контакте со стальным контртелом переносится на него, вызывая концентрирование наполнителя на поверхности трения. Так, содержание циркония на поверхности увеличивается и вызывает увеличение коэффициента трения.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект №FSRG-2024-0004).

УДК 615.014.67

## ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ТЕРАПИИ РАКА ПОЧЕК ПРИ АРТЕРИАЛЬНОЙ ДОСТАВКЕ

**Синдеева О.А.<sup>1</sup>, Гуслякова О.И.<sup>1,2</sup>, Приходженко Е.С.<sup>2</sup>, Майорова О.А.<sup>2</sup>, Куликов О.А.<sup>3</sup>,  
Шушунова Н.А.<sup>2</sup>, Козырева Ж.В.<sup>1</sup>, Терентьева Д.А.<sup>1</sup>, Дёмина П.А.<sup>2</sup>, Сухоруков Г.Б.<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> Сколковский институт Науки и Технологий

<sup>2</sup> Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

<sup>3</sup> Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва

E-mail: o.sindeeva@skoltech.ru

**Ключевые слова:** полимерные микрокапсулы, цитостатики, фотосенсибилизаторы, карцинома почек, артериальная доставка, макрофаги.

Карцинома почек является одним из самых опасных и коварных видов рака. Сегодня радикальная нефрэктомия является ключевым способом борьбы с этим видом рака, однако даже он не гарантирует выздоровления из-за высокой степени метастазирования. Низкая чувствительность к системной химиотерапии и плохой прогноз по выживаемости после иммунотерапии, а также частые побочные эффекты на организм в целом, делают поиск альтернативных терапевтических стратегий крайне актуальной задачей.

Эффективная адресная доставка лекарственного средства в опухоль с уменьшенным побочным эффектом необходима для минимизации распространения и/или накопления лекарственного средства в других тканях и органах. Предлагаемый способ заключается во введении препарата, заключенного в полиэлектролитные капсулы, с целью локализации носителей с последующей деградацией и высвобождением в капиллярах карциномы почки в течение нескольких часов после введения через почечную артерию. В данном исследовании мы сравнили эффект от приема микрокапсул разных размеров и дозировок. При исследовании с использованием фотоакустической и оптической когерентной томографии, а также системы лазерного спекл-контрастного анализа выявлены предельные дозировки микрокапсул, после которых наступают нарушения перфузии органа-мишени. Накопление и локализацию спроектированных носителей в сосудах почки изучали в динамике с помощью конфокальной микроскопии криосрезов почки-мишени и опухоли, привитой ортотопически. Механическое удержание микрокапсул в капиллярах и медленное высвобождение капсулированного груза в окружающие ткани в течение первых 1-3 часов обеспечивают преимущество введения высокомолекулярного вещества в микрокапсулах перед свободной формой. Показана также возможность полной «самоочистки» капилляров за 6 часов при приеме безопасной дозы капсул. Исследование биораспределения и перераспределения с помощью IVIS подтвердило эффективность инкапсуляции BSA-Су7 для длительного накопления в органе-мишени.

Введение микрокапсул с доксорубицином, иммобилизованным в оболочке микрокапсул, сопровождалось сильным токсическим эффектом как на здоровые, так и на опухолевые ткани почки-мишени. В связи с этим, была предпринята попытка повышения селективности терапевтического воздействия за счёт использования фотосенсибилизаторов в капсулированной форме (в сочетании с локальным воздействием лазерного излучения), а также более нацеленной доставки микрокапсул с помощью подвижных клеток организма при артериальном введении. Карцинома почек продемонстрировала хорошую чувствительность к световой токсичности фотосенсибилизаторов, таких как фотодитазин, в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. При этом, темновая токсичность проявлялась только на очень высоких дозировках препарата. Полученные данные подтвердили хороший потенциал сочетания наномедицины, клеточной терапии и малоинвазивных эндоваскулярных методик.

### Благодарность

Данная работа была поддержана грантом Российского научного фонда (грант РНФ 23-75-10070) <https://rscf.ru/project/23-75-10070/>.



УДК 544.476:661.183.123.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БИОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ И МЕДИЦИНСКИХ ПРОДУКТОВ

Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Ремнев В.Е.

ООО «МЕЗОН»

E-mail: dar.slobodova@gmail.com

Ключевые слова: пектиновые полисахариды, пектин-белковые комплексы, биополимеры, медицина.

Обеспечение независимости Российской Федерации в области фармацевтической промышленности и медицины является приоритетом, ставящим задачи по поиску и разработке инновационных технологий производства лекарственных средств и медицинских изделий, способных к реализации полного импорто-замещения. Перспективными материалами, востребованными во многих отраслях промышленности и имеющими доступную сырьевую базу, являются биополимеры.

Биополимеры, в частности пектиновые полисахариды, и композиты на их основе представляют большой интерес для медицины, обусловленный не только их собственной биологической активностью, нетоксичностью и биосовместимостью, но и способностью связывать ионы тяжелых металлов, токсины и белки с образованием прочных комплексов. Белки также являются доступными к применению биополимерами, и востребованны во многих отраслях промышленности, однако, принцип их связывания и взаимодействия с другими биополимерами не до конца изучен. Изучение взаимодействия в биополимерных системах является актуальным, в частности для медицины, и позволяет разрабатывать не только высокоэффективные энтеросорбенты, но и новые лекарственные формы и препараты, а также широкий спектр медицинских изделий.

Пектиновые полисахариды представляют собой неоднородные по структуре и составу продукты распада нативного протопектина, отличающиеся по основным физико-химическим свойствам и характеристикам. Для детального изучения механизма их взаимодействия необходимо исследовать химически чистые однородные вещества, что, также, отвечает требованиям, предъявляемым к компонентам медицинского назначения. Установлено, что методы получения пектиновых полисахаридов основанные на принципе совмещения стадии гидролиз-экстракции и хроматографического фракционирования, происходящие в потоке реакционного раствора позволяют обеспечить выход изолированных фракций каждого компонента распада протопектина. В качестве сырьевых источников была выбрана вторичная сельскохозяйственная продукция: альбеда помело, свекловичный жом и корзинки подсолнечника. Выбор исходных компонентов обусловлен принципиально разным происхождением, влияющим на такие факторы, как содержание компонентов распада протопектина, и наличие в них тех или иных нейтральных сахаров. Чистота и однородность полученных изолированных фракций была подтверждена методами физико-химического анализа.

Для оценки эффективности, скорости и влияния вводных параметров на процесс связывания пектиновыми полисахаридами белков, использовался белок  $\beta$ -лактоглобулин С, полученный из молочной сыворотки. Установлено, что независимо от источника происхождения полисахарида, процесс комплексообразования протекает при достаточно хорошей скорости, позволяющей связать более 60% от исходной концентрации белка за 20-30 минут. Интенсивность процесса сохраняется первые 40 минут, после чего скорость связывания падает. Достаточно хорошая скорость и интенсивность процесса говорят о возможности эффективного применения пектиновых полисахаридов в качестве энтеросорбентов, в том числе и при интоксикациях токсинами белкового происхождения. Наибольший коэффициент связывания отмечается у пектиновых полисахаридов свекловичного жома, что объясняется присущим им моносахаридным составом с повышенным содержанием арабинозы и галактозы. С использованием диффузионных и кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков, установлен механизм процесса связывания белка, состоящий из трёх стадий. В начале процесса происходит внешняя диффузия молекул белка к поверхности пектинового полисахарида. Далее молекулы белка перемещаются к активным центрам пектинового полисахарида, где происходит взаимодействие аминокислотных групп со свободными карбоксильными группами галактуроновой кислоты.

Таким образом, полученные результаты носят фундаментальный и прикладной характер, позволяющий оценить механизм белоксвязывающей активности и использовать его, как при создании сорбентов на биополимерной основе, так и биополимерных матриц-носителей функционального назначения.

УДК 620.30

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА БИОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Смирнова М.П., Кудрявцева Е.В.**

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: [marya.smirnova.2002@yandex.ru](mailto:marya.smirnova.2002@yandex.ru)

**Ключевые слова:** нанотехнологии, наночастицы, серебро, биохимический метод.

В последние годы разработка экономически выгодных и экологически безопасных методов получения металлических наночастиц привлекает значительное внимание из-за их применения в нанотехнологии, нанобиотехнологии и медицине. Особый интерес представляют методы синтеза с использованием биологически активных веществ как альтернатива химическим и физическим методам.

В настоящей работе исследуется биохимический способ получения стабильных коллоидных растворов наночастиц серебра с применением экологически безопасных веществ: цитрат натрия, глюкоза, аминокислоты: L-аргинин, L-гистидин, L-лизин.

Для приготовления коллоидных растворов наночастиц серебра прекурсор ( $\text{AgNO}_3$ ) растворяли в водном растворе с добавлением аминокислоты. Нагрев проводили до 80–90 °С, вводили восстановитель – цитрат натрия или глюкозу.

Абсорбция полученного коллоидного раствора была зафиксирована с использованием спектрофотометра УФ-6700. Размеры и форму синтезированных наночастиц серебра (НЧ Ag) определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа *Merlin*.

В ходе реакции происходит постепенное изменение цвета раствора от бесцветного до золотисто-оранжевого и затем темно-коричневого с экстинкцией при длине волны  $\lambda \approx 415\text{--}430$  нм, что говорит о формировании наночастиц серебра.

Установлено, что использование аминокислоты L-лизин, которая является основной аминокислотой и имеет свободные amino- и карбоксильные группы, способные восстанавливать ионы до наночастиц, позволяет исключить дополнительное введение восстановителя (цитрат натрия или глюкозу).

На электронных микрофотографиях наблюдаются сферические наночастицы серебра размером 30 нм и меньше (рис. 1). Исследуемый способ синтеза позволяет получить наночастицы небольшого размера с использованием меньшего количества реактивов и, таким образом, удешевить процесс производства.

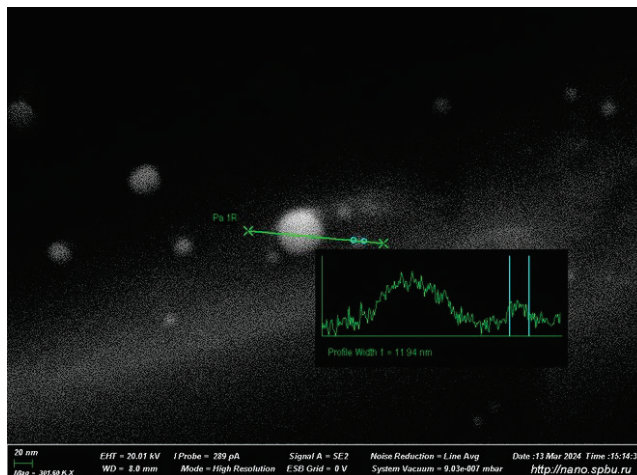


Рис. 1. Микрофотография синтезированных наночастиц серебра

Подтверждена стабильность полученных коллоидных растворов наночастиц серебра в течение 1 месяца.

Установлены противомикробные свойства полученных коллоидных растворов наночастиц серебра в отношении штаммов *Bacillus subtilis*, *Candida albicans*.

Синтезированные наночастицы серебра могут быть использованы для создания и модификации новых материалов, покрытий и других видов продукции с противомикробными свойствами широкого спектра, способны заменить зарубежный антимикробный препарат *Sanitized T 27-22 silver* (Швейцария).

УДК 661.931

## НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩАЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

**Соловьев Е.А.<sup>1,2</sup>, Эндерс П.Я.<sup>1,2</sup>, Султанов Т.П.<sup>1,2</sup>, Холин К.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

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

E-mail: [evgeniy.solovlev.anatolevich@mail.ru](mailto:evgeniy.solovlev.anatolevich@mail.ru)

**Ключевые слова:** биополимеры, наноматериалы, водород, водородная энергетика, биополимерные комплексы.

На сегодняшний день промышленностью используются различные виды энергоносителей. Одним из самых распространенных является ископаемый вид топлива, например нефть, но запасы данного вида топлива ограничены и при их сжигании в атмосферу попадает углекислый газ, который способствует возникновению парникового эффекта на нашей планете. Поэтому есть необходимость вести разработки в области альтернативной энергетики. Одним из перспективных направлений перевода генерируемой энергии в химическое сырье является получение водорода и дальнейшее использование его в качестве энергоносителя. Получить водород без углеродного следа можно путем восстановления воды. Для ускорения данной реакции используют различные катализаторы, которые наносятся на электрод.

Существуют различные методы нанесения катализатора на поверхность электрода. В данном исследовании был использован биополимерный комплекс пектата натрия с никелем (20% Na в полимерной цепочке замещено ионами Ni), который был растворен в водном растворе  $\text{KHCO}_3$ . В качестве рабочего электрода был использован стеклоуглерод. Далее был проведен электролиз с контролируемым потенциалом при -1,5 В отн. Ag/AgCl в течение часа, модуль силы тока активно рос в течении 30 минут. Дальнейшим этапом исследования было изучение морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии в ходе которого были получены изображения поверхности модифицированного стеклоуглеродного электрода. На поверхности образовались сферические частицы нанометрового диапазона. Размеры частиц составили 60-90 нм. Рентгеновский энергодисперсионный спектр участка поверхности электрода показал, что на поверхности присутствует никель.

Исследование каталитических свойств модифицированного электрода в реакции восстановления водорода из воды было проведено с помощью газовой хроматографии на Кристаллюкс 4000М. Начальный потенциал, при котором выделяется водород, составил -1,1 В отн. Ag/AgCl. На немодифицированном стеклоуглеродном электроде та же реакция начинает происходить при потенциале -1,5 В отн. Ag/AgCl и ниже. Перенапряжении реакции в присутствии катализатора снизилось на 0,4 В. Таким образом, было показано, что модифицированная никельсодержащая поверхность стеклоуглерода, полученная с использованием биополимерного комплекса, проявляет каталитические свойства в реакции выделения водорода из воды.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

УДК 678.019.31; 620.178.74; 691.175

## ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С ПОВЫШЕННЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ К УДАРНЫМ НАГРУЗКАМ

Соломахин С.М., Донецкова Л.Ю., Дроздов Е.В., Шевченко К.Е., Тарапатин М.С., Буравов Б.А.,  
Тужиков О.О.

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: bic@ystu.ru

**Ключевые слова:** ПВХ, раствор в эпоксидной смоле, гидроксисиликаты, вторичная переработка.

В настоящее время широкое распространение получили изделия на основе поливинилхлорида (ПВХ). Однако существует проблема, связанная с накоплением вышедших из эксплуатации изделий на его основе, решением которой является расширение направлений вторичной переработки, например, использование вторичного ПВХ в составах полимерных композитов.

Для этого нами был изучен вопрос возможности использования суспензионного ПВХ в составах полимерных композиций на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20. Приготовление полимер-олигомерных смесей ограничено растворимостью ПВХ в эпоксидном олигомере. Нами для приготовления растворов полимер-олигомерных смесей применялось высокоэнергетическое воздействие СВЧ-излучения и ультразвуковая обработка. В результате были получены однородные массы, отверждаемые аминами.

Для полученных наполненных отверждённых полимерных композитов оценивали влияние содержания ПВХ на их прочностные характеристики. Количество ПВХ варьировалось от 1 до 5 м.ч. При введении в состав композиции полимера более 8 м.ч., получить однородную смесь не удалось.

Полученные результаты исследований показали, что введение ПВХ в состав наполненных неорганическим наполнителем композитов незначительно снижает модуль упругости при изгибе, однако их ударная вязкость возрастает более чем в 40 раз.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования вторичного ПВХ для получения ударопрочных композиционных материалов.

Работа выполнена в рамках разработки новых полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов со специальными свойствами для перспективных автономных и беспилотных аппаратов (FZUS-2024-0001).

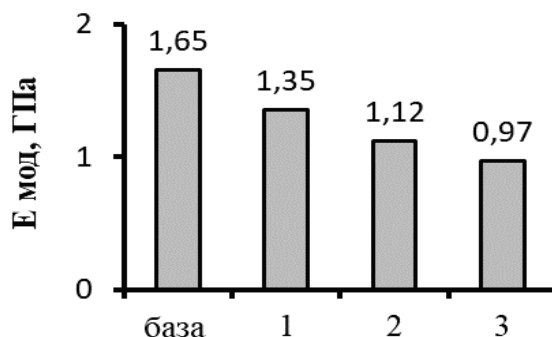


Рисунок 1 – Модуль упругости при изгибе, где: 1- 1 м.ч. ПВХ; 2- 3 м.ч. ПВХ; 3- 5 м.ч. ПВХ

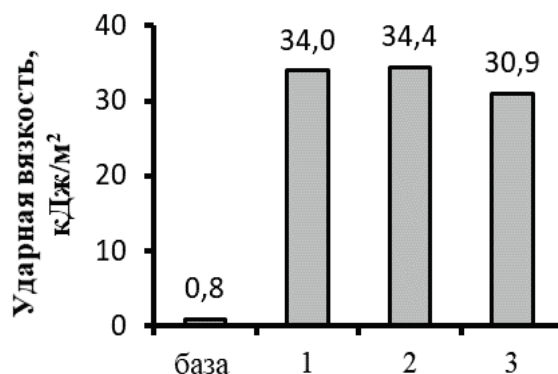


Рисунок 2 – Ударная вязкость композитов, где: 1- 1 м.ч. ПВХ; 2- 3 м.ч. ПВХ; 3- 5 м.ч. ПВХ

УДК 678

## САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ ВЫСОКОПРОЧНЫЕ МЕТАЛЛОСОПОЛИМЕРЫ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

**Сорин Е.С.<sup>1</sup>, Баймуратова Р.К.<sup>1</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>**  
<sup>1</sup> *ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*  
<sup>2</sup> *Московский авиационный институт*  
E-mail: sorin\_es@mail.ru

**Ключевые слова:** самозаживляющиеся материалы, металлополимеры, автономное самовосстановление, терпиридины, металлохелатные мономеры.

Самозаживляющиеся материалы способны восстанавливать свои первоначальные свойства и функции после повреждений. Современная наука делает большие успехи в создании различных умных материалов, сверхпрочных композитов, но несмотря на все усилия, направленные на предотвращение повреждений, они рано или поздно все равно возникают. В данном контексте не обязательно имеется в виду критическое разрушение – повреждения на макромолекулярном уровне, например, микротрещины, будут накапливаться со временем, приводя материал в непригодное состояние.

Наиболее популярными материалами в этом аспекте являются полимеры, поскольку они способны заживляться по внутреннему механизму благодаря наличию обширной системы водородных связей и различных обратимых взаимодействий (дисульфидные связи и реакции Дильса-Альдера, а также  $\pi$ - $\pi$  стекинг и катион- $\pi$ , ионное, «хозяин-гость» и металл-лигандные взаимодействия). В таких системах заживление способно проявляться многократно в отличие от материалов с инкапсулированными «лечебными» агентами.

В последнее десятилетие все чаще для создания подобных материалов используют обратимые координационные взаимодействия металл-лиганд. Меняя ион металла или pH системы, можно создавать металлополимеры с регулируемыми механическими свойствами. Кроме того, в настоящее время возникает всё больший интерес к функционализации самозаживляющихся полимеров. В данном аспекте также могут быть полезны металлополимеры, так как наличие гибких связей металл-лиганд и возможность менять как ион металла, так и ион лиганда делают данный класс полимеров наиболее потенциальным для создания материалов с большим диапазоном практического применения. В этой связи интересными мономерами являются терпиридины, в особенности основанные на так называемом мотиве Крёнке, имеющим функционализированный фенильный фрагмент в 4'-положении.

В большинстве исследований последних лет подобные металлополимерные системы получают следующим образом: полимеры, содержащие в концевых участках хелатирующие лиганды с донорными фрагментами типа пиридина и его производных, пропитывают солями различных переходных металлов. При этом так и не удается получить материал, который бы одновременно обладал и высокопрочностными характеристиками, и автономным внутренним заживлением: заживление полимера происходит только при наличии внешнего воздействия – температуры или света, - что затрудняет применение подобных систем на практике.

Данная работа предлагает одностадийный способ получения новых типов самозаживляющихся сополимеров акриловой кислоты, акриламида и новых смешанно-лигандных металлохелатных мономеров [Co(II), Ni(II), Cu(II)], функционализированных 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином.

Показано, что включение металлокомплекса непосредственно в полимерную цепь, являющееся ключевой особенностью данных систем, не только улучшает механические свойства конечных пленок полимеров, но и приводит к практически уникальному эффекту для материалов с подобными показателями прочности в настоящее время – полностью автономному внутреннему заживлению. По результатам физико-механических испытаний некоторые образцы обладают прочностью на разрыв до 130 МПа и модулем упругости 5 ГПа с высокой эффективностью восстановления физико-механических свойств, что является рекордными значениями среди самозаживляющихся материалов.

В работе приведены исследования структуры (ИК, УФ, Рамановская спектроскопия, SAXS, WAXS) и термических свойств (ДСК, ТГА) полученных металлополимеров, а также самого эффекта заживления (физико-механические испытания, конфокальная микроскопия).

### Благодарность

Работа выполнена по темам гос. заданий № 124013000757-0, 124013000722-8, 124020800013-7.



УДК 541.6

## СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СУПЕРАБСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

**Сорокин А.В., Кузнецов Е.И., Лавлинская М.С.**

*Воронежский государственный университет*

*E-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com*

**Ключевые слова:** суперабсорбенты, равновесная степень набухания, отходы растениеводства.

Рисовая шелуха является одним из побочных продуктов переработки рисового зерна. Его мировое производство стремительно возрастает, что приводит к накоплению соответствующих отходов. Основным способом утилизации рисовой шелухи в настоящее время является ее сжигание, приводящее к образованию золы, обогащенной диоксидом кремния. В процессе горения в атмосферу выделяются парниковые газы, негативно влияющие на окружающую среду и здоровье человека. Этот факт свидетельствует о том, что требуется поиск новых более экологических и экономичных методов утилизации и переработки отходов рисовой промышленности. Одним из подходов к решению возникшей проблемы является использование фракции отходов рисовой шелухи, обогащенной органическими составляющими, а именно целлюлозой. Перспективным направлением использования целлюлозы, выделенной из отходов растениеводства, может являться получение биodeградируемых композиционных суперабсорбентов, имеющих широкое применение в сельском хозяйстве.

Цель работы: синтез композиционных суперабсорбентов на основе продуктов переработки рисовой шелухи и оценка равновесной степени набухания полученных полимеров.

Процесс выделения целлюлозной фракции из рисовой шелухи состоял из двух стадий: предварительного кислотного гидролиза и последующим кипячением образующейся массы с щелочью. На первом этапе рисовую шелуху обрабатывали 1%-м раствором серной кислоты в соотношении 1:10 и кипятили при температуре 120 °С в течение 30 минут. На этапе предварительного кислотного гидролиза происходит деструкция гемицеллюлоз до мономерных сахаров – пентоз, которые переходят в раствор. Полученный твердый остаток, содержащий целлюлозу, лигнин и диоксид кремния, кипятили с 17.5%-м раствором гидроксида натрия (в соотношении 1:10 при температуре 120 °С в течение 2.5 часов. По завершении щелочной обработки твердый остаток, содержащий небеленую целлюлозу, отделяли от черного щелока, в котором присутствуют лигнин и диоксид кремния, вакуумной фильтрацией, а затем промывали осадок дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

Методом осадительной радикальной сополимеризации акриловых мономеров – акрилата калия, акриловой кислоты и акриламида – с добавлением небеленой целлюлозы и сшивающего агента (*N,N'*-метилена-*бис*-акриламида) получены образцы композиционных суперабсорбентов. Гравиметрическим методом установлено, что равновесная степень набухания ( $Q_e$ ) полученных суперабсорбентов в воде составляет  $Q_e = 209$ .

Для повышения влагопоглощающей способности композиционных суперабсорбентов проведена химическая модификация целлюлозы. Процесс модификации заключался в проведении реакции карбоксиметилирования звеньев полисахаридной цепи натриевой солью монохлоруксусной кислоты в щелочной среде. Синтезированные образцы на основе модифицированной целлюлозы лучше поглощают и удерживают воду, для них значения  $Q_e$  достигают 1223.

Полученные материалы потенциально могут найти применение в сельском хозяйстве, строительстве и нефтехимической промышленности.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-20008.

УДК 691.175.5/8

## ПОЛИМЕРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ И УСТРОЙСТВ

Стаценко Т.Г.<sup>1,2</sup>, Гец Д.С.<sup>3</sup>, Морозова С.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт

<sup>2</sup> ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

<sup>3</sup> Университет ИТМО

E-mail: tatianastatsenko@yandex.ru

**Ключевые слова:** фторсодержащие полимеры, водостабильные квантовые точки, перовскитные квантовые точки, оптически активные покрытия, латексные наночастицы, оптические сенсоры.

Полимерные материалы широко используются для оптических устройств в качестве защитных покрытий, гибких электродов и оптически активных материалов. Данная работа направлена на создание полимерных нанокомпозитов для применения в солнечных элементах и оптических сенсорах. Первым направлением работы является разработка оптически активной мембраны с нанокристаллами (НК) перовскита CsPbBr<sub>3</sub>, распределенными в фторированной полимерной матрице, защищающей НК от воздействия воды. Второе направление работы заключалось в создании биосовместимого сенсора для обнаружения порчи и детектирования температурного режима хранения пищевых продуктов.

В рамках работы над первым направлением методом спинкоутинга была получена мембрана, состоящая из НК перовскитов с размером 6-10 нм и фторсодержащей полимерной матрицы на основе мономера 1Н,1Н,5Н-октафторпентил метакрилата (Рис. 1а). Мембрана представляла собой 3 последовательно нанесенных слоя: полимерный слой, слой НК и полимерный слой (Рис. 1б). Для получения полимерной матрицы для защиты НК от влаги были оптимизированы составы полимерного слоя за счет варьирования концентрации мономера и его соотношения с кросслинкером (10-30 мас.%) и фотоинициатором (0,1, 1, 5, 10 мас. %), а также условия нанесения и УФ-полимеризация. Дальнейшая работа направлена на создание оптических устройств на основе полученной мембраны.

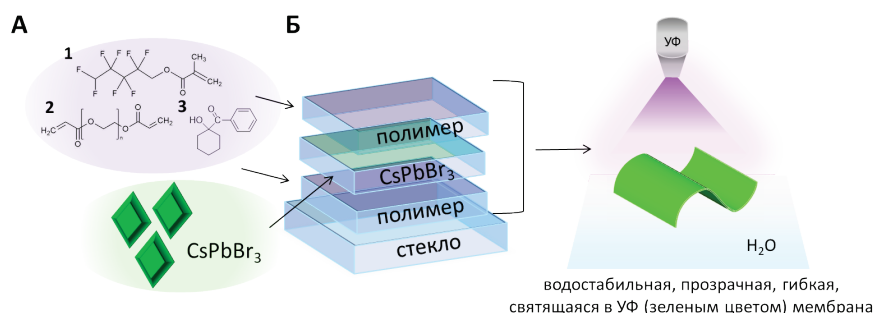


Рисунок 1. Схема изготовления водостабильной мембраны: А) используемые вещества: мономер (1Н,1Н,5Н-октафторпентил метакрилат) – 1, кросслинкер (поли(этиленгликоль)диакрилат) – 2, фотоинициатор (1-гидроксициклогексилфенилкетон) – 3, НК перовскита CsPbBr<sub>3</sub> в толуоле (20% р-р); Б) структура мембраны и пример работы в воде под УФ-излучением

Второе направление работы было связано с разработкой оптически активного сенсора на основе латексных наночастиц (НЧ) биосовместимого поливинилацетата, натурального красителя куркумина и соли (NaCl). Было показано, что заряженные латексные коллоидные системы при добавлении соли способны образовывать коллоидные гели ( $T < T_{ст}$ , жестко-жесткие контакты между частицами) или подвергаться фазовому расслоению с образованием агрегатов ( $T > T_{ст}$ , мягко-мягкие контакт между частицами) в зависимости от температуры эксперимента ( $T$ ) и температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) полимера. Методом эмульсионной полимеризации были получены НЧ латекса, обладающие гидродинамическим радиусом НЧ 25 нм и электрокинетическим  $\zeta$ -потенциалом +25 мВ. Сенсор был приготовлен путем помещения при 0-3 °С коллоидной системы, состоящей из 0,05 мас.% латексных НЧ, 0,0028 М NaCl и 0,5 мг/мл куркумина, в диализный мешок. Сенсор способен изменять свою прозрачность при температуре выше комнатной и изменять цвет при повышении pH. Полученный сенсор, основанный на коагуляционном эффекте коллоидных латексов, обеспечивает простую в использовании, экономичную и эффективную платформу для разработки интеллектуальной упаковки.

### Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №24-29-00780).

УДК 541.64:532.72

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛЕНКИ ХИТОЗАН- $TiO_2$ . ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ

Сундарева Ю.А., Саломатина Е.В., Буланов Е.Н., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А.

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

E-mail: sundareva2002@mail.ru

**Ключевые слова:** хитозан, диоксид титана, наночастицы, структура, биоразлагаемая упаковка.

Чрезмерное использование пластмассовых изделий, в частности, упаковочных, не поддающихся биологическому разложению, привело к серьезному загрязнению окружающей среды и экологическим проблемам. Это стимулировало разработку альтернативных биоразлагаемых упаковочных материалов на основе возобновляемых источников сырья. Среди множества полисахаридов хитозан (ХТЗ) вызвал особый интерес благодаря превосходной пленкообразующей способности, биоразлагаемости, биосовместимости и нетоксичности. Тем не менее, пленки на его основе являются хрупкими, что может ограничить их использование. Для решения этой проблемы ХТЗ модифицируют различными способами. Особый интерес в этом плане представляет диоксид титана - недорогой полупроводниковый оксид, обладающий химической и термической стойкостью, и может выступать в качестве неорганического сшивающего агента для полисахаридной матрицы. Кроме того, он проявляет фотоактивность, при облучении УФ-светом в нем генерируются активные формы кислорода вследствие протекания обратимого одноэлектронного перехода  $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ , которые подавляют развитие патогенных бактерий.

Цель работы - получение пленок на основе ХТЗ, модифицированных  $TiO_2$  в наноструктурированной форме, изучение влияния типа кислоты-соразтворителя на их структуру, прочностные, термические и антибактериальные свойства, а также способность к биодegradации. Наночастицы (НЧ)  $TiO_2$  различного размера – от 40 до 920 нм были получены из  $Ti(OR)^4$  в среде изопропилового спирта по золь-гель методу. Дисперсии НЧ  $TiO_2$  вводили в водно-кислотные растворы ХТЗ, содержащие кислоты-соразтворители различной природы – уксусную, молочную, соляную. Из полученных суспензий формировали пленки, содержащие от 0,5 до 10 масс.% НЧ  $TiO_2$  и исследовали их физико-механические свойства. Установлено, что наиболее высокой прочностью и деформацией при разрыве обладают образцы, содержащие от 0,5 до 2 масс.%  $TiO_2$  (Рис. 1). При этом прочность пленок увеличивается в следующем ряду кислот-соразтворителей, используемых при получении растворов ХТЗ: молочная кислота > соляная кислота > уксусная кислота. Присутствие НЧ  $TiO_2$  в пленках ХТЗ приводит к увеличению температуры стеклования композитов со 120 до 140 °С при сохранении величины температуры деструкции на уровне 295 °С. Аналогичные тенденции получены методом динамического механического анализа. Наблюдаемые эффекты обусловлены изменением структуры пленок при введении небольших концентраций НЧ  $TiO_2$ . Увеличение количества  $TiO_2$  приводит к нарушению сплошности, и, как следствие снижению прочностных характеристик, что доказано методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что все образцы независимо от состава и соотношения компонентов содержат меньшее количество влаги после длительного хранения по сравнению с пленкой исходного ХТЗ, что свидетельствует об их низкой паропроницаемости. Методом оптической спектроскопии для пленок ХТЗ- $TiO_2$  выявлено протекание одноэлектронного перехода  $Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{4+}$  при УФ-воздействии и бактерицидное действие по отношению к *Staphylococcus aureus*. Разработанные материалы разлагаются на 45 - 50% за 28 суток под действием микромицета *Aspergillus Niger*.

Совокупность полученных результатов подтверждает перспективность использования пленок ХТЗ- $TiO_2$  как биоразлагаемой антибактериальной альтернативы современным упаковочным материалам.

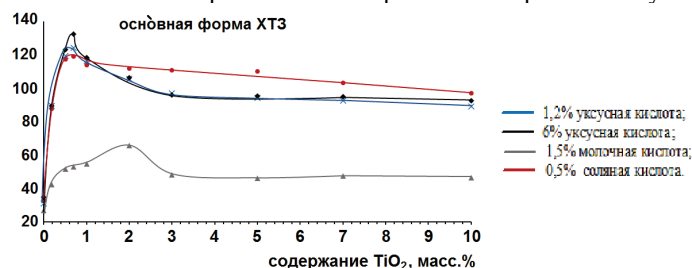


Рисунок 1. Механические свойства нанокompозитов ХТЗ-  $TiO_2$ , в которых полисахарид переведен в основную форму, полученные из различных кислот растворителей

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 23-74-100-69).

УДК 541(64+515):547:39

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛАТОВ

**Сухошкина А.Ю., Власова А.О., Зайцев С.Д.**

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
E-mail: sukoshkinanastya@gmail.com

**Ключевые слова:** костный цемент, сополимеры, молекулярно-массовые характеристики, рабочее время, максимальная температура полимеризации, физико-механические свойства.

Рост числа травм и несчастных случаев способствует увеличению количества ортопедических процедур. Согласно статистическим данным к 2030 году количество операций по трансплантации коленного сустава вырастет до 3,5 миллионов процедур в год. Поэтому спрос на костный цемент (КЦ) будет расти. Костный цемент – материал, используемый для закрепления имплантатов при эндопротезировании суставов и повышения стабильности позвоночника. В настоящее время, наибольшую популярность имеет КЦ на основе полиметилметакрилата (ПММА), который считается одним из самых прочных материалов в ортопедической хирургии и играет центральную роль в успехе полной замены сустава.

Целью данной работы является разработка рецептуры костного цемента на основе полиметилметакрилата и его сополимеров, который бы соответствовал ГОСТ ISO 5833-2011, а именно  $T_{\max} < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{рабочее}}$  от 3 до 15 мин,  $\sigma_{\max} > 70\text{ МПа}$ .

Полимерный костный цемент представляет собой двухфазную систему, состоящую из полимерного порошка и жидкого компонента (ЖК). Порошковая фаза в основном состоит из ПММА, пероксида бензоила (ПБ), который катализирует полимеризацию, а также неорганического радиопоглощающего агента, обычно сульфата бария ( $\text{BaSO}_4$ ). Жидкая фаза, как правило, состоит из мономера – метилметакрилата (ММА), ускорителя – диметиланилина (ДМА) и ингибитора – гидрохинона (ГХ). Процесс полимеризации запускается за счет протекания окислительно-восстановительной реакции между ПБ и ДМА.

Для использования полимера в качестве основы порошкового компонента, формируемые в процессе синтеза частицы должны иметь размер менее 45 мкм. Поэтому ПММА получали методом эмульсионной полимеризации. Синтез проводили в присутствии инициатора – персульфата аммония (АПС), предварительно растворённого в воде – дисперсионной среде, и ацетона в качестве растворителя при температуре  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов на водяной бане при магнитном перемешивании в атмосфере аргона. Было приготовлено три состава ПММА, отличающихся друг от друга концентрацией инициатора, мономера и соотношением воды и ацетона. Молекулярно-массовые характеристики (ММХ) ПММА были изучены методом гель-проникающей хроматографии. Для дальнейшего исследования был выбран ПММА состава  $C_{(\text{ММА})} = 0.81\text{ моль/л}$ ,  $C_{(\text{АПС})} = 0.0109\text{ моль/л}$ ,  $V_{(\text{ацетон})} : V_{(\text{вода})} = 1 : 9$ , так как он обладал наибольшей молекулярной массой и наименьшей дисперсностью ( $M_n = 84800$ ,  $D = 2.2$ ).

Такую же последовательность действий и такой же способ полимеризации использовали для синтеза сополимеров – метилметакрилата с бутилметакрилатом (БМА) и метилметакрилата с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА). Состав сополимеров отличался от выше указанного ПММА лишь тем, что для их синтеза использовался не чистый ММА, а его смесь с БМА или с ГЭМА, взятых в различных мольных долях:  $f_{2(\text{БМА})} = 0.35, 0.2$  и  $f_{2(\text{ГЭМА})} = 0.3, 0.2, 0.1$ .

Сополимеры добавлялись вместе с ПММА в порошковый компонент (ПК) костного цемента. Компоненты были взяты в следующих количествах:  $m_{(\text{ПММА} + \text{сополимер})} = 4\text{ г}$ ,  $\omega_{(\text{BaSO}_4 \text{ в ПК})} = 10\%$ ,  $f_{(\text{ММА в ЖК})} = 1$ ,  $m_{(\text{ПК})} : m_{(\text{ЖК})} = 3 : 2$ ,  $\omega_{(\text{ПБ в ПК})} = 2\%$ ,  $n_{(\text{ПБ})} : n_{(\text{ДМА})} = 1 : 1.5$ ,  $[\text{ГХ}] = 50\text{ ppm}$ .

Таблица 1. Характеристики полимеризации и физико-механические свойства образцов КЦ на основе ПММА  $M_n = 84800$  и сополимеров П(ММА-со-БМА) и П(ММА-со-ГЭМА) в ПК

№	$f_{1(\text{ММА})}$ в соп-ре	$\omega_{(\text{соп-ра в ПК})}$ , %	$T_{\max}$ , $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{рабочее}}$ , мин	$\sigma_{\max}$ , МПа
П(ММА-со-БМА)					
1	0.65	20	79.6	35.0	61.4
2	0.8	20	67.1	36.3	57
П(ММА-со-ГЭМА)					
1	0.7	20	69.6	17.5	75.5
2	0.8	20	66.7	16.5	80.0
3	0.9	20	65.0	15	74.5

По указанным выше результатам видно, что оба образца, где использовался П(ММА-со-БМА), не удовлетворяют требованиям указанного ГОСТ, а именно критерию максимально возможного напряжения ( $\sigma_{\max} > 70\text{ МПа}$ ), которое должен быть способен выдержать образец, при его сжатии. Образцы же, где в качестве добавки к порошковому компоненту использовались сополимеры П(ММА-со-ГЭМА), удовлетворяют всем нормам ГОСТ ISO 5833-2011.

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ ЛИТИЙ-СОДЕРЖАЩИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ МОРФОЛОГИЮ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

Лозинская Е.И.<sup>1</sup>, Сылко Д.Н.<sup>1,2</sup>, Понкратов Д.О.<sup>1</sup>, Васильев В.Г.<sup>1</sup>, Никифорова Г.Г.<sup>1</sup>, Кононова Е.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: d.sylko2003@mail.ru

**Ключевые слова:** блок-сополимеры, звездоподобные полимеры, ионная проводимость, микрофазное расслоение, морфология, вязкоупругие свойства.

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы находят широкое применение в электротранспорте и портативной технике. Поэтому к ним предъявляются повышенные требования с точки зрения безопасности и экологичности. С целью усовершенствования литиевых источников тока предложены твердотельные полиэлектролиты, которые, благодаря пожаро- и взрывобезопасности, являются альтернативой жидким электролитам – растворам литиевых солей в органических растворителях. К перспективным направлениям в области создания твердотельных полиэлектролитов относится синтез полимеров с одним типом подвижных зарядов (single-ion conducting polymers, SICPs). Они характеризуются высокой ионной селективностью ( $t_{Li^+} \approx 1$ ), устойчивостью к росту дендритов лития, электрохимической стабильностью  $>4$  В. Их недостатком является низкая ионная проводимость ( $\sigma = 10^{-7} \div 10^{-5}$  См/см,  $25^\circ\text{C}$ ). При этом наибольшая ионная проводимость наблюдается у полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии. Синтез SICPs блочного строения, в которых один из блоков повышает механическую прочность, а второй обеспечивает системе ионопроводящие свойства, открывает пути для формирования высокоэластичных материалов с повышенной проводимостью по катиону  $\text{Li}^+$ .

В данной работе новые линейные блок-сополимеры и их звездоподобные аналоги (Рис. 1) синтезированы методом ОПЦ-полимеризации. Ионный блок является статистическим сополимером литиевого метакрилатного мономера и метилового эфира полиэтиленгликоль метакрилата. Помимо архитектуры блок-сополимеры отличаются строением боковых заместителей в неионном блоке, массовой долей ионного блока ( $w=0.20 \div 0.76$ ) и молекулярной массой (линейные  $\sim 80$  кДа, «звездные»  $\sim 290 \div 700$  кДа).

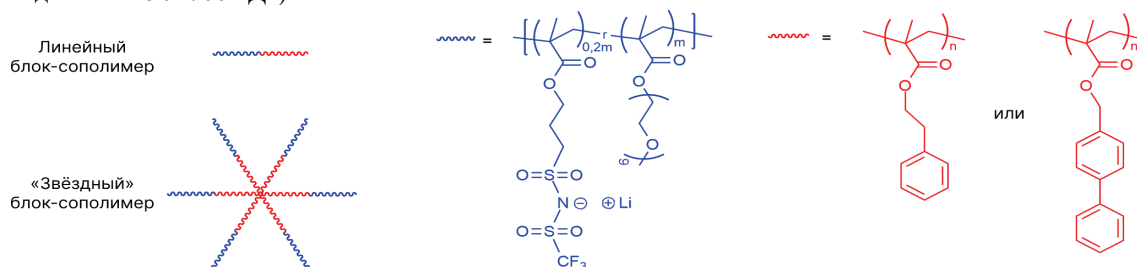


Рисунок 1. Li-содержащие блок-сополимеры линейного и «звездного» строения

Исследовано влияние архитектуры полиэлектролитов на их морфологию (атомно-силовая микроскопия, АСМ), реологические, термические свойства и ионную проводимость (импедансная спектроскопия). Результаты АСМ свидетельствуют о несовместимости блоков и образовании доменов с различной морфологией и размерами от 30 до 400 нм в зависимости от состава и архитектуры полимеров. Микрофазное расслоение в Li-содержащих блок-сополимерах способствует образованию каналов с высокой концентрацией носителей заряда и приводит к относительно высокой ионной проводимости у линейных и звездоподобных полимеров (до  $\sigma \sim 10^{-6}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$ ). По данным термомеханического анализа установлены температурные области стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний блок-сополимеров. Определены вязкоупругие характеристики ( $G'$ ,  $G''$ ,  $[\eta^*]$ ) ионного статистического сополимера, неионного гомополимера, а также блок-сополимеров линейного и «звездного» строения при  $T=150^\circ\text{C}$ , когда все образцы находятся в вязкотекучем состоянии. Показано, что зависимость  $[\eta^*]_0$  от содержания ионного блока носит экстремальный характер. Этот эффект может быть связан как с микрофазным расслоением, так и с пластифицирующим воздействием ионного блока.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



УДК 66.071.6

## ОБРАБОТКА ЭТИЛИДЕННОРБОРНЕНА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ

**Сырцова Д.А.<sup>1</sup>, Алентьев А.Ю.<sup>1</sup>, Никифоров Р.Ю.<sup>1</sup>, Зиновьев А.В.<sup>2</sup>, Возняк А.И.<sup>1</sup>, Бермешев М.В.<sup>1</sup>,  
Кузнецов А.А.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.Е. Ениколопова РАН

E-mail: syrctsova@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** газоразделение, поверхностная модификация полимеров, низкотемпературная плазма, полинорборнены.

Современные подходы к разделению компонентов различных метан-содержащих смесей, например биогаза, природного газа, отходов промышленных и нефтехимических производств и др. с применением мембранных методов требуют как поиска новых мембранных материалов, так и разработки методов улучшения характеристик, в том числе и газоразделительных, уже существующих полимерных мембран, в том числе полимерных. Одним из подходов, позволяющих влиять на характеристики полимерных мембран, является применение различных методов поверхностной модификации, в частности, обработка полимерных пленок и мембран в низкотемпературной плазме на воздухе. Такие методы позволяют оказывать влияние на химическую структуру поверхностного и приповерхностных слоев, приводящих к возрастанию селективности мембраны, с сохранением уровня потока высокопроницаемых компонентов относительно исходной полимерной матрицы. Кроме того, еще одним достоинством модификации в низкотемпературной плазме в атмосфере воздуха является экологичность, как результат применения безрастворных технологий.

В работе представлены результаты односторонней поверхностной модификации гомогенных пленок высокопроницаемого аддитивного поли-5-этилиден-2-норборнена (PENB) в разряде постоянного тока пониженного давления при температуре 25 °С, давлении рабочего газа (воздуха) в реакционной камере ~15 Па, токе разряда 50 мА. Время обработки составляло от 15 до 60 с. Влияние модификации на газотранспортные и газоразделительные свойства образцов для CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He и H<sub>2</sub> исследовано интегральным методом, а также дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием с использованием гелия и азота в качестве газа-носителя. Температура мембранной ячейки составляла 20 - 23 °С, перепад парциального давления на мембране – 1-1.1 атм.

Проведенные исследования позволили установить, что обработка пленок PENB в низкотемпературной плазме приводит не только к гидрофилизации и возрастанию шероховатости поверхности, но и к значительным изменениям химической структуры поверхностного и приповерхностного слоев полимерных пленок. В частности, в результате модификации даже при минимальном времени обработки наблюдается уменьшение коэффициентов проницаемости газов, вклад в которое вносит преимущественно изменение коэффициентов диффузии газов вследствие уменьшения свободного объема полимера. Этот эффект отмечен для всех исследуемых пенетрантов за исключением гелия и водорода, для которых уровень коэффициентов проницаемости сохраняется относительно исходных значений. Было найдено, что степень изменения потока газов, в частности метана, существенным образом зависит от времени обработки поверхности пленок. Установлено, что максимальных показателей селективности удастся достичь при обработке в течение 30 с, причем, наибольший эффект был получен для метан-содержащих пар газов и наблюдается увеличение селективности полимера по парам H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> и He-CH<sub>4</sub> в 6 и 5.6 раз относительно исходных показателей. Селективность CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> возрастает в 3.3 раза. Отмечено, что дальнейшее увеличение времени обработки до 60 с приводит к снижению значений селективности исследуемых пар, вероятно, вследствие образования «дефектов» упаковки в приповерхностных слоях пленок. Изучение стабильности достигнутого эффекта показало, что при хранении пленок на воздухе наблюдается снижение уровня коэффициентов проницаемости и диффузии газов со временем, причем, в большей степени для метана, что приводит к дальнейшему росту селективности образцов. В частности, после месяца хранения образцов на воздухе селективность для CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> возросла с 11 до 70, для H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> – с 9 до 200, для He/CH<sub>4</sub> – с 5.3 до 112 относительно показателей до модификации. Сравнение значения селективности, достигнутых для индивидуальных газов, с фактором разделения метан-содержащих смесей показало, что эти показатели совпадают в пределах экспериментальных погрешностей.

Таким образом, полученные результаты подтверждают эффективность выбранного метода модификации для улучшения газоразделительных свойств полинорборненов различной структуры, в частности, PENB, при сохранении их уровня проницаемости по легким газам.

### Благодарность

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН.

УДК 678; 66.017

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

**Тарасова П.Н., Капитонова Ю.В., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А.**

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

*E-mail: pn.tarasova@mail.ru*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, политетрафторэтилен, слоистые силикаты, антифрикционные материалы, морозостойкость, износостойкость.

В настоящее время наблюдается высокий интерес к освоению регионов Арктики, что влечет за собой значительный спрос по созданию морозостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) триботехнического назначения. Одним из реализуемых способов создания морозостойких и антифрикционных материалов является модификация полимеров различными наполнителями. Комплексом уникальных свойств, в том числе, тепло- и морозостойкостью, обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ), который имеет перспективу применения во многих высокотехнологичных областях промышленности. Основным преимуществом ПТФЭ перед другими полимерными материалами является обеспечение работоспособности без применения смазки в узлах трения машин и техники. Однако ПТФЭ характеризуется низкой износостойкостью, высоким коэффициентом линейного термического расширения и способностью деформироваться в нормальных условиях даже при небольших нагрузках.

Целью работы является исследование влияния алюмосиликатов подгруппы каолинита, а именно каолинита и галлуазита с дополнительным введением шпинели магния на свойства и структуру политетрафторэтилена.

В качестве основы композита выбран ПТФЭ ПН-90 (ОАО «Галополимер Пермь», Россия). В качестве модификаторов использовали глинистые минералы подгруппы каолинита с общей химической формулой  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ : каолинит Глуховецкого месторождения продукт «AKW UkrainianKaolinCompany» (Украина) марки КБЕ-1; галлуазит продукт ООО «Молекулярные технологии и новые материалы» (Россия) марки АНТ-3810. В качестве функциональной добавки использовали нанодисперсную шпинель магния (ШМ), продукт синтеза ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск).

Механоактивацию каолинита проводили в планетарной мельнице «Активатор-2S» (Новосибирск, Россия) при скорости вращения 1356 об/мин в течение 2 мин. Смешение компонентов ПКМ проводили в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 1200 об/мин. Композиты получали методом холодного прессования при нагрузке 50 МПа с выдержкой 2 мин и с последующим спеканием при 375°C.

Как показали исследования, модификация алюмосиликатами подгруппы каолинита в сочетании со шпинелью магния приводит к существенным изменениям физико-механических и триботехнических характеристик ПТФЭ. Так, введение каолинита с пластинчатой морфологией частиц и шпинели магния способствовало повышению износостойкости ПТФЭ в 1380 раз, а введение трубчатого галлуазита и шпинели магния – в 205 раз. При этом прослеживается снижение показателей физико-механических характеристик с ростом содержания галлуазита в полимере. А при введении каолинита наблюдается сохранение показателей на уровне исходного ПТФЭ. Изменение свойств ПТФЭ при введении наполнителей прежде всего обусловлено трансформацией надмолекулярной структуры с формированием сферолито-подобных образований. Методами дифференциально сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа выявлено значительное повышение степени кристалличности ПТФЭ при введении наполнителей.

Исследование структуры поверхностей трения композитов с использованием ИК-спектрометра и сканирующего электронного микроскопа установило образование устойчивой пленки переноса вторичной структуры, обеспечивающей эффект самосмазывания трибосистемы и приводящей к повышению износостойкости исследуемых композитов. В процессе трения в системе «полимер-контртело» на поверхности трения ПКМ протекают сложные процессы трибоокисления, вызывающие образование вторичных структур. Методом ИК-спектроскопии зарегистрированы продукты трибоокисления, что подтверждает окисление макромолекул ПТФЭ при фрикционном взаимодействии.

Таким образом, модификация алюмосиликатами в сочетании со шпинелью магния позволила получить композиционные материалы, обладающие высокими показателями триботехнических характеристик при сохранении и некотором изменении физико-механических свойств ПТФЭ.

### **Благодарность**

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20056.

УДК 547.995.15:54.057

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ МЕЛАТОНИНА

**Тимофеева А.М., Костандян Е.С., Дятлов В.А.**

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

*E-mail: anastas4tim@yandex.ru*

**Ключевые слова:** сшитая гиалуроновая кислота, БДДЕ, наночастицы, мелатонин, инкапсулированные формы мелатонина.

Мелатонин, метокси-индоламин является гормоном, синтезируемым в темное время суток. Он выполняет множество важных функций в организме, например, оказывает кардиопротекторное действие, регулирует иммунную систему, обладает антиоксидантными, противовирусными и антибактериальными свойствами. Это важнейший гормон, регулирующий циркадный цикл и его принято называть «гормоном молодости». Мелатонин можно подавать в организм различными путями, каждый из которых обладает отдельными особенностями. Введение его через слизистую оболочку позволяет достичь максимальных концентраций в плазме, в то время как при интернальном использовании достигается быстрая абсорбция и улучшенная биодоступность в сравнении с другими способами. Доставка мелатонина с помощью наночастиц позволяет не только улучшить его проникновение в клетку, но также обеспечить защиту от преждевременного химического окисления. Таким образом разработка новых носителей для доставки мелатонина является актуальной задачей и представляет особый практический интерес.

В настоящее время нанокорпускулярные системы доставки лекарств имеют огромный потенциал и используются в биомедицине и фармакологии. Они применяются для доставки не только лекарств, но также с их помощью возможна транспортировка генов, нуклеиновых кислот, вакцин и т.д. Системы доставки лекарств на основе наночастиц имеют множество преимуществ. Благодаря своим небольшим размерам, они могут проникать в клетки органов-мишеней, таких как легкие, печень, спинной мозг и др. Использование наночастиц позволяет сделать доставку лекарств более специфической благодаря регулируемым различным физическим и химическим свойствам их поверхности, изменяя размер, форму, поверхностный заряд и т.д.

Известно множество соединений, которые могут быть использованы в качестве исходных материалов для получения наночастиц. Среди многочисленного разнообразия полимерные наночастицы представляют особый интерес, т.к. с их помощью можно легко контролировать их размер, форму, заряд, структуру и состав. Они способны повысить растворимость плохо растворимых в воде веществ, могут продлить период полувыведения препарата и накапливаться в тканях, например, различных опухолях. Наночастицы на основе полисахаридов широко используются в качестве наноносителей благодаря биосовместимости и биоразлагаемости. Помимо этого, основная цепь полисахаридов содержит функциональные группы, за счет которых можно с лёгкостью проводить химическую модификацию с целью создания наночастиц с разнообразной химической структурой, способных ковалентно связываться с самыми разнообразными физиологически активными соединениями. Некоторые полисахариды имеют способность распознавать типы клеток, что облегчает разработку систем адресной доставки лекарств.

В настоящей работе были получены наноразмерные частицы на основе сшитой гиалуроновой кислоты. В качестве сшивающего агента в работе использовали 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир, взятый в стехиометрическом количестве к гиалуроновой кислоте. После сшивания проводили осаждение частиц в этанол. Для осуществления наиболее полного осаждения этиловый спирт использовали в количестве, в 5 раз превышающем объем реакционной среды. С целью увеличения срока хранения и облегчения дальнейшей работы с частицами их высушивали в вакуумном шкафу в течение суток. Структуру полученных частиц исследовали с помощью метода масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI-ToF). В результате было установлено, что образующиеся в результате ионизации фрагменты соответствуют продуктам, образовавшимся при поперечном сшивании двух молекул гиалуроновой кислоты. Помимо этого, на ИК-спектре сшитых частиц отсутствовали сигналы колебаний C-O-C связей эпоксидного кольца, что может свидетельствовать об исчерпании этих групп в результате взаимодействия с гиалуроновой кислотой. В то время как увеличение интенсивности пика при  $3498\text{ см}^{-1}$  связано с появлением новых свободных -ОН групп в результате сшивания. Размер синтезированных частиц определяли методом динамического светорассеяния. Было установлено, что приблизительно половина частиц в системе имеет размер от 140 до 215 нм. Помимо этого, в растворе присутствуют фракции более крупных размеров, приблизительно 2000 нм.

Таким образом были получены наноразмерные частицы на основе сшитой гиалуроновой кислоты, которые имеют большой потенциал в качестве систем доставки «гормона молодости» - мелатонина.

УДК 66.017

## СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

**Тимофеева Н.Ф.**

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

*E-mail: ninakswan@mail.ru*

**Ключевые слова:** биосовместимость, биоразлагаемые полимеры, полилактид, тканевая инженерия.

Одной из важнейших задач регенеративной медицины является создание биоискусственных органов и тканей человека на основе природных и синтетических полимерных материалов. Использование биоразлагаемых полимеров с клеточным компонентом способствует регенерации различных травм тканей организма, при этом процесс заживления является менее травматичным. При разработке тканеинженерных конструкций (ТИК), в частности эквивалентов кожи (ЭК) необходимо учитывать биологическую и токсикологическую безопасность, эффективность, отсутствие иммуногенности, биodeградируемость и биосовместимость.

Полилактид является одним из перспективных биорезорбируемых материалов синтетического происхождения для использования в качестве подложки для ЭК. Полилактид – биосовместимый, термопластичный, биоразлагаемый алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Преимуществами полилактида являются биodeградация, биосовместимость, нетоксичность, отсутствие раздражающего и аллергического эффектов, что определяет актуальность изготовления из него различных медицинских изделий.

Известно, что полилактид является гидрофобным материалом. Модификация полилактида может привести к увеличению клеточного ответа, способствовать регенерации тканей и создавать композиционные материалы с заданными свойствами, такими, как прочность, сроки биорезорбции полимера в организме.

Целью работы является разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе полилактида и коллагена.

Объектом исследования выступает полилактид NatureWorks 4043D (NatureWorks, США). Данный полимер представляет собой полупрозрачные гранулы белого цвета, с плотностью 1,238 г/см<sup>3</sup>.

В качестве модификатора выбран гидролизат коллагена (ГК), полученный из плавательного пузыря северных рыб (омуля). Выбор модификатора обусловлен тем, что рыбный коллаген является сложным структурным белком, который относится к I типу коллагена. Данный тип коллагена наиболее распространен в организме человека, и, в отличие от существующих аналогов бычьего или свиного коллагена, рыбный коллаген всасывается практически в 1,5 раза эффективнее белков животного происхождения.

Физико-механические характеристики образцов ПЛА определяли по ГОСТ 11262-2017, ГОСТ 4651-2014, ГОСТ 4648-2014 и ГОСТ 14236-81 на испытательной машине «Autograph AGS-J» (Shimadzu).

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7800F (JEOL, Япония), ИК-спектрометре FTIR 7000 Spectrometer (Varian, США) с использованием метода НПВО, дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch), атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTegra Prima (NT-MTD, Зеленоград, Россия), а также использовали методики исследования биосовместимости материалов.

По результатам физико-механических исследований установлено, что наибольшими прочностными характеристиками обладают пленки толщиной 10 мкм. Выявлено, что клетки на поверхности ПЛА не только прикрепляются, но и активно разрастаются, несмотря на относительную гидрофобность полимера. Однако, наблюдалось неравномерное прикрепление фибробластов на поверхности полилактидных пленок. Разработана методика нанесения гидролизата коллагена на поверхность полилактидных пленок, что способствует повышению адгезии клеточной культуры на поверхности матриц.

### **Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госзадание № FSRG-2023-0026).

УДК 537.311.322

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НЕЛИНЕЙНЫМИ ЭФФЕКТАМИ ПРОВОДИМОСТИ

**Тихомиров А.Ф.<sup>1</sup>, Цобкалло Е.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: antontikh@mail.ru

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, нелинейные эффекты проводимости, полимерная матрица, порог протекания, «умные» полимерные композиты.

Использование в качестве наполнителя полимерной матрицы полупроводниковых и диэлектрических материалов с нелинейными свойствами открывает новые возможности для широкого применения полимерных композиционных материалов (ПКМ). В электротехнике и электроэнергетике крайне востребованы элементы, электрическое сопротивление которых нелинейно зависит от величины приложенного электрического напряжения – варисторы. С увеличением напряженности поля электрическое сопротивление материала варисторов должно резко (на несколько десятичных порядков) падать (т.н. варисторный эффект). Такие элементы в основном используются для защиты электрических устройств и цепей от воздействия повышенного импульсного напряжения – например, удара молнии в линию электропередач, скачка напряжения в цепи электродвигателя и т.п.

К материалам варисторов применяются специфические требования. В штатных условиях работы при нормальном напряжении в сети они должны иметь удельное электрическое сопротивление на уровне диэлектрических материалов. Но в момент воздействия импульса и роста напряженности внутреннего электрического поля электрическое сопротивление материала должно упасть (варистор должен «открыться») и, таким образом, ограничить ток через защищаемое устройство или электрическую цепь. В полной мере этими свойствами обладает оксид цинка ZnO, имеющий вольт - амперную характеристику (ВАХ) с высоким коэффициентом нелинейности, превышающим показатели других полупроводников. Изготавливают варисторы спеканием при температуре около 1700 °С на основе порошкообразного оксида цинка. Керамические варисторы имеют ряд существенных недостатков: достаточную высокую массу, их параметры нестабильны, так как со временем, а также при колебаниях температуры и влажности изменяются. Целью работы явилось создание полимерного композиционного материала со свойствами варистора, свободного от недостатков керамических варисторов и пригодного для переработки с использованием полимерных технологий.

Исследовались полимерные композиционные материалы на основе. В качестве наполнителя использовался порошок ZnO, полученный путем измельчения в шаровой мельнице. При выполнении исследования была разработана технология и получены образцы композиционного материала в виде пластин, наполненного частицами оксида цинка. Тщательно подбирались требуемая величина концентрации наполнителя. У полученных образцов измерялись значения удельного электрического сопротивления в определенном достаточно широком диапазоне напряженности электрического поля  $E = (0,1-5) \cdot 10^6$  В/м.

Установлено, что у исследованных образцов полимерного композиционного материала, наполненного дисперсными частицами ZnO, наблюдается перколяционный эффект на зависимости удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) от напряженности электрического поля с порогом протекания в определенной области концентрации наполнителя. Варисторный эффект (полевая зависимость  $\rho(E)$ ) имел существенно различную степень проявления в зависимости от концентрации полупроводника в полимерном композите, т.е. на основе полученных полимерных композиций возможно получать материалы с требуемым комплексом функциональных свойств – «умные» полимерные композиты.

Таким образом, полученные ПКМ обладают ярко выраженными свойствами варисторов, но при этом обладают рядом преимуществ в требуемых эксплуатационных свойствах по сравнению с керамическими аналогами. В частности, полимерная матрица защищает наполнитель от действия атмосферных факторов. Удельное сопротивление композиционных варисторов в «закрытом» состоянии оказалось существенно выше, чем у керамических варисторов, полученных на основе ZnO. Кроме того, варисторы из ПКМ имеют меньшую массу, их можно изготавливать в пленочном исполнении, а также придавать им геометрические формы, недоступные при использовании керамических технологий.



УДК 691.175.5/8

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА

**Тлупов А.Ф., Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Мусов Х.В., Мусов И.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.**

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

*Email: tlpovaslanbek99@gmail.com*

**Ключевые слова:** композитные материалы, суперконструкционные полимеры, полифениленсульфон, полиэфирэфиркетон, физико-механические свойства.

Смешение различных термопластов является важным методом создания новых полимерных композиционных материалов. Эта технология пользуется все большей популярностью благодаря своей способности обеспечивать быструю разработку материалов с нужными характеристиками. Путем комбинирования различных пластиков можно получить материалы с уникальными свойствами, что открывает широкие возможности для применения в различных областях промышленности и науки.

В рамках данного исследования изучены физико-механические свойства полимер-полимерных смесей на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и полифениленсульфона (ПФСн) в соотношении 90/10, 80/20, 70/30, 50/50 и 30/70, соответственно. В качестве исходных полимеров использовали ПЭЭК компании «Vicatex» (Великобритания) марки 450P и ПФСн компании «Solvay» (Бельгия) марки radel 5800. Композиты на основе ПЭЭК и ПФСн получали смешением соответствующих компонентов в расплаве с использованием двухшнекового экструдера. Полученные экструдаты композитов, затем гранулировали и использовали для изготовления литьем под давлением соответствующих образцов, которые использовали для определения свойств композитов.

Выявлено, что с увеличением содержания ПФСн в образцах происходит линейное снижение механических свойств, таких как, модуль упругости при изгибе, прочность при изгибе, прочность при разрыве, прочность при пределе текучести. При этом установлено, что полученные образцы сохраняют достаточно высокую пластичность, что подтверждается проявлением всеми составами предела текучести при растяжении. Кроме того, происходит снижение относительного удлинения и небольшое повышение ударной вязкости с надрезом. Без надреза образцы не разрушаются, демонстрируя высокую ударопрочность.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что свойства смесей подчиняются правилу аддитивности, что подтверждает предыдущие выводы об образовании данными полимерами двухфазной структуры. Перспективным направлением для дальнейших исследований является изучение возможности повышения совместимости ПЭЭК и ПФСн с помощью различных компатибилизирующих добавок.

УДК 66.017

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДА ГРАФЕНА

**Торкунов М.К., Шиянова К.А., Гудков М.В., Рывкина Н.Г., Мельников В.П.**

*ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

*E-mail: tmk19981207@yandex.ru*

**Ключевые слова:** полибутилметакрилат, восстановленный оксид графена, радикальная полимеризация, электропроводящий полимерный композит.

Такие функциональные свойства полимерных композитов, как, например, высокая электропроводность делают эти материалы перспективными для широкого спектра научно-технических применений. Также стоит отметить, что электропроводящие полимерные композиты (ЭПК) обладают хорошими физико-механическими характеристиками, что позволяет использовать их как конструкционные материалы. В связи с чем, в современном материаловедении особо выделяется направление по исследованию методов получения и свойств ЭПК.

Для придания электропроводящих свойств в полимеры вводят специальные, электропроводящие наполнители, концентрация которых должна превышать порог перколяции, что позволяет формировать проводящую сеть частиц в полимерной матрице. Однако, важно отметить, что в случае если концентрация наполнителя будет слишком высока, то это может негативно сказываться на физико-механических свойствах композитов и их стоимости. Таким образом, перед исследователями ставится задача эффективного распределения небольшого количества наполнителя в полимерной матрице с целью получения достаточных значений электропроводности и сохранение физико-механических свойств.

В роли электропроводящих наполнителей выступают различные материалы. Это могут быть как порошки металлов, так и наноразмерные углеродные материалы в число которых входит графен, фуллерены, сажи и углеродные нанотрубки, а также их модификации. Перспективность работы с наноразмерными углеродными материалами в вопросах получения электропроводящих полимерных композитов обуславливается их выдающимися характеристиками электро- и теплопроводности.

Наиболее простым и распространенным методом полимеризации с высокой конверсией мономера является радикальная полимеризация в системах типа эмульсия, суспензия, миниэмульсия. Таким системам требуется наличие различных поверхностно-активных веществ, подбор которых несколько усложняет процесс и может оказывать влияние на распределение проводящих наполнителей при полимеризации. Одним из перспективных материалов, обладающих потенциалом в области стабилизации систем масло/вода, за счет своих амфифильных свойств является оксид графена (ОГ) – соединение, получаемое путем окисления графита. ОГ содержит на своей поверхности большое количество полярных кислородсодержащих групп, а также неполярные участки, что и делает эти частицы амфифильными.

Таким образом, в рамках данной работы исследовались электропроводящие полимерные композиты на основе полибутилметакрилата (ПБМА) и оксида графена, полученные методом радикальной эмульсионной полимеризации с использованием различных соотношений мономера к воде и различных методов сушки композита для формирования различных структур.

Было установлено, что различные методы сушки (лиофильная или в сушильном шкафу) влияли на морфологию полученных образцов. Для образцов, высушенных лиофильно, характерна поверхность, состоящая из частично коагулированных глобул полимера, тогда как при сушке в шкафу формируется монолитная структура. Также, важно отметить, что при различных соотношениях мономера к воде изменялся размер глобул эмульсии, что оказывало влияние на конечную структуру.

В результате исследования электрофизических свойств полученных композитов, были установлено, что значения электропроводности для всех исследуемых образцов находятся в диапазоне  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  См/см.

При измерении молекулярной массы выявлено, что среднечисленная молекулярная масса композитов изменялась в зависимости от содержания воды и метода сушки. Образцы, высушенные лиофильно, демонстрировали увеличение молекулярной массы с увеличением содержания воды. При этом измеренное значение соответствует значению молекулярной массы у ПБМА полученного в промышленности.

Важность радикальной эмульсионной полимеризации с использованием ОГ не только в качестве стабилизатора эмульсии, но и в качестве функционального наполнителя открывает новые возможности для разработки электропроводящих полимерных композитов.

УДК 541.64: 539.2

## ВЛИЯНИЕ АФФИННОСТИ КОМПОНЕНТ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ СВОЙСТВА

Точиев Дж.С.<sup>1</sup>, Висханов С.С.<sup>2</sup>, Абаев А.М.<sup>3</sup>, Сапаев Х.Х.<sup>3</sup>, Долбин И.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Ингушский государственный университет

<sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова

<sup>3</sup>Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

<sup>4</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: i\_dolbin@mail.ru

**Ключевые слова:** композит, аффинность, фрактальная размерность, удельная поверхность, свойства.

Как хорошо известно в настоящее время, межфазные эффекты в значительной степени определяют свойства полимерных композитов. При этом особую роль играет структура контактирующих поверхностей полимерной матрицы и наполнителя, которые являются фрактальными объектами. В настоящем сообщении исследована роль соответствия этих поверхностей в определении свойств полимерных композитов на основе полиамида-6.

Эти композиты с дисперсными наполнителями перлит и диатомид получены экструзией расплава на двухшнековом микроэкструдере SYZS-10P (Китай). Механические испытания выполнены на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine (Тайвань) при температуре 295 К.

Аффинностью называется термодинамическая характеристика, количественно описывающая степень взаимодействия веществ. В этом сообщении рассматривается структурная аффинность  $\Delta d_f$  фрактальных размерностей полимерной матрицы  $d_f$  и поверхности наполнителя  $d_n$ , определяемая так:

$$\chi = 0,02 + 1,07(\Delta d_f)^3, \quad (1)$$

где  $\chi$  - степень агрегации наполнителя, оцениваемая с помощью уравнения:

$$E_k / E_m = 1 + 11(\varphi_n / \chi)^{1,7}, \quad (2)$$

где  $E_k$  и  $E_m$  – модули упругости композита и полимерной матрицы, соответственно,  $\varphi_n$  – объемное содержание наполнителя.

Величина удельной поверхности наполнителя  $S_u$  определена с помощью формулы:

$$E_k / E_m = 1 + 0,62 S_u \varphi_n. \quad (3)$$

Построение зависимости  $S_u$  (реальной площади контакта) от  $\Delta d_f$  показало снижение  $S_u$  по мере роста  $\Delta d_f$ , описываемое соотношением:

$$S_u = 2 + 2,33(\Delta d_f)^{-1/2}. \quad (4)$$

Оценки величины  $E_k/E_m$  по уравнениям (3) и (4) дали соответствие теории и эксперимента с точностью ~ 2 %. Из уравнения (4) следует, что условие  $S_u=0$  реализуется только для пористой поверхности наполнителя с  $d_n \approx 1,77$ .

УДК 691.175.2

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ЧАСТИЦАМИ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА ИЗ АБС ПЛАСТИКА

**Трухинов Д.К.<sup>1</sup>, Лебедева Е.А.<sup>1</sup>, Иванова Е.В.<sup>1</sup>, Малкин А.И.<sup>2</sup>, Четкин В.А.<sup>2</sup>, Коротков А.Н.<sup>2</sup>, Астафьева С.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН)*

<sup>2</sup> *Уральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина»*

*E-mail: dtruhinov@gmail.com*

**Ключевые слова:** углеродное волокно, гексаферрит бария, АБС пластик, модификация поверхности, композит.

В настоящее время разработка материалов, наполненных углеродными волокнами, получает все большее развитие, что обусловлено их хорошими физико-механическими, тепло- и электропроводящими характеристиками. В целях улучшения межфазного взаимодействия волокон с полимерным связующим и придания новых функциональных свойств полимерному композиту используются различные подходы к обработке их поверхности. Одним из таких методов является осаждение частиц различной природы.

На данный момент активно разрабатываются полимерные композиты, содержащие как углеродные наполнители, так и ферриты различных металлов. Данная комбинация способствует электромагнитной совместимости изделий, однако введение двух дисперсных добавок часто приводит к ухудшению физико-механических характеристик. Таким образом, получение и исследование гибридных материалов является одним из способов снижения концентрации наполнителей с сохранением и/или улучшением необходимых функциональных свойств.

Целью нашей работы является синтез и введение гибридного наполнителя (углеродное волокно@гексаферрит бария) в термопластичную матрицу и исследование характеристик полученного композита. Углеродное волокно было извлечено из углепластика методом низкотемпературного сольволиза, порошок гексаферрита бария был получен методом самовозгорания. Получение гибридного наполнителя осуществлялось при помощи ультразвуковой ванны в течение одного часа при мощности прибора 60Вт. Методом синхронного термического анализа (TGA/DSC 3+, Меттлер Толедо, Швейцария) было установлено, что количество гексаферрита бария на поверхности волокон составляет 0,5 масс.%. В качестве полимерной матрицы для получаемых композитов был выбран акрилонитрилбутадиенстирол.

Исследование физико-механических свойств полученных полимерных образцов показало, что введение углеродного волокна (3 мас. %) снизило прочность композита на 15% по сравнению с чистым АБС пластиком. Добавление в систему механической смеси углеродное волокно/дисперсный гексаферрит бария в соотношении 1:1, а также гибрида углеродное волокно@гексаферрит бария (3 масс.%) не приводит к существенным изменениям прочности композита. Предполагается, что полученное покрытие придает шероховатость углеродному волокну, что значительно улучшает межфазное взаимодействие с полимерным связующим, вследствие чего не происходит ухудшения прочности.

С помощью термических методов анализа были установлены значения температуры стеклования и температуры потери массы 5 и 10%. Установлено, что введенные наполнители не оказали существенного влияния на термоокислительную стабильность композита. При этом отмечается рост температуры стеклования относительно исходного полимера (~ на 22%).

Измерение электродинамических характеристик было проведено с помощью векторного анализатора цепей R&SZVA50 (Rohde & Schwarz, Германия). Анализ результатов электродинамических характеристик при 8 ГГц показал, что модификация углеродного волокна частицами гексаферрита бария повышает действительную часть диэлектрической проницаемости на 30% по сравнению с исходным волокном (~33) при тех же концентрациях. Наибольшими значениями диэлектрической проницаемости (~66) обладает композит, наполненный механической смесью. При этом магнитная проницаемость практически не меняется в независимости от типа наполнителя.

Таким образом, было показано, что введение модифицированного углеродного волокна в АБС пластик приводит к сохранению его прочности и улучшению электродинамических характеристик в отличие от композита с исходным волокном. Термоокислительная стабильность полученного материала практически не изменилась, при этом показатель температуры стеклования значительно увеличился по сравнению с ненаполненным АБС пластиком.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания; номер государственной регистрации темы 124022100088-6. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

УДК 544.774.2

## ХИТОЗАНОВЫЕ АЭРОГЕЛИ КАК НАЗАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

**Уварова А.А., Мочалова М.С., Меньшутина Н.В.**

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

*E-mail: anastasia.uvarova2@yandex.ru*

Ключевые слова: аэрогели, хитозан, назальная доставка.

Разработка назальных систем доставки лекарственных препаратов является комплексным и перспективным направлением. Такой способ доставки имеет преимущества с точки зрения снижения системного воздействия, что ведет к уменьшению побочных эффектов. Назально целесообразно доставлять лекарственные вещества, разрушающиеся в желудочно-кишечной тракте (ЖКТ) или подвергающиеся активному метаболизму. Всасывание лекарств через обонятельную область носа обеспечивает для фармацевтических субстанций (АФС) доступность для центральной нервной системы. Назальные препараты могут применяться при обмороке, коме, рвоте, тошноте и при инсульте. В настоящее время ведется множество исследований по созданию назальных систем доставки, по переводу различных лекарственных препаратов в назальную форму, а также улучшению их свойств и увеличению терапевтического эффекта. Таким образом, назальная доставка является конкурентоспособным способом введения препаратов для местной и системной терапии, экстренных доз и при лечении хронических заболеваний.

За последние несколько лет аэрогели показали большие перспективы в качестве создания систем доставки АФС. Аэрогели – это наноструктурированные материалы, обладающие высокой площадью поверхности, высокой пористостью и низкой плотностью. Уникальные свойства аэрогелей обеспечивают возможности внедрять различные вещества для получения фармацевтических композиций с модифицированной кинетикой высвобождения.

Отличительными свойствами хитозановых аэрогелей являются биоразлагаемость, биосовместимость, мукоадгезивность, усиление проницаемости. Именно эти качества в сочетании с большим разнообразием химических свойств делают их перспективными материалами для использования в качестве матрицы для разработки назальных систем доставки.

Целью данной работы являлось получение фармацевтических композиций на основе хитозановых аэрогелей и исследование кинетики высвобождения АФС. В ходе выполнения данной работы были получены микрочастицы хитозановых аэрогелей методом распыления и масляно-эмульсионным. С помощью метода лазерной дифракции был определен среднечисленный диаметр микрочастиц аэрогелей, который составил от 50 до 150 мкм в зависимости от метода получения. Для полученных микрочастиц хитозановых аэрогелей был рассчитан аэродинамический диаметр, как определяющий фактор при разработке назальных систем доставки. Аэродинамический диаметр полученных микрочастиц составил от 10 до 50 мкм. В качестве модельных АФС использовали триптофан и мелатонин, которые внедряли на стадии приготовления раствора хитозана, отмывки, замены растворителя при получении аэрогелей и с помощью сверхкритической адсорбции и сорбции из раствора в готовые аэрогели. В ходе проведения сверхкритической адсорбции было проведено варьирование таких параметров, как температура и давление. Показано, что на величину массовой загрузки влияет растворимость АФС в среде сверхкритического диоксида углерода. Для количественного определения триптофана и мелатонина применяли высокоэффективную жидкостную хроматографию, которую проводили на хроматографе Agilent 1220 LC. Максимальная массовая загрузка триптофана в поры аэрогеля составила 45 масс%, мелатонина – 21 масс%. Был проведен эксперимент по определению кинетики высвобождения мелатонина и триптофана из пор аэрогеля в модельной среде. Проведенные исследования *in vitro* высвобождения АФС из хитозановых аэрогелей показывают ускоренную кинетику высвобождения из лекарственной формы по сравнению с кристаллическими веществами, за первые 5 минут высвободилось больше 80% АФС из пор аэрогеля. Высокая скорость высвобождения АФС обусловлена аморфным состоянием АФС, которое было дополнительно подтверждено с помощью рентгенофазового анализа.

Использование аэрогелей в качестве систем доставки является перспективным направлением для получения фармацевтических композиций, которые могут применяться в качестве назальных систем доставки для лечения бессонницы, мигрени, депрессии и других заболеваний.

### Благодарность

Работа поддержана в рамках программы развития «Приоритет-2030» Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.



УДК 67.02

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Удод Л.С.

АО «Информационные Спутниковые Системы им. акад. М.Ф. Решетнёва»

E-mail: liludallaz@gmail.com

Ключевые слова: соединение материалов, вытравливаемые оправки, композиционные материалы.

В настоящее время все большее значение приобретают высокомодульные и высокопрочные материалы на основе углеродных волокон. Благодаря основному преимуществу ПКМ перед металлами – высокими удельной прочностью и модулю упругости при значительно меньшей плотности, наблюдается неизменная тенденция – замена различных элементов конструкции из металлов на элементы из разнообразных композиционных материалов. Данная тенденция связана с повышением экологических норм и, соответственно, экономической эффективности изделий. Это позволяет широко применять ПКМ в авиационной, ракетно-космической, автомобильной, судостроительной, химической, станкостроительной, электротехнической, строительной и других отраслях современной промышленности.

В авиационной и ракетно-космической отраслях, предъявляющих наиболее жесткие требования к качеству изделий, преимущественно применяются ПКМ на основе эпоксидной смолы, наполненные стеклянными, органическими и углеродными волокнами. Из них изготавливают как второстепенные, не нагруженные элементы конструкций, так и высоконагруженные конструкционные узлы, а их количество, применяемое в конструкции современных космических аппаратов, колеблется от 35 до 70%. Сравнение характеристик однонаправленных композитов при растяжении вдоль волокон показывает, что наибольшей удельной прочностью обладают органопластики, а угле- и боропластики значительно превосходят стекло- и органопластики по удельной жесткости.

Свойства ПКМ, армированных различными тканями и пропитанных разными связующими, зависят от большого числа факторов и в первую очередь характеризуются: составом, формой, длиной, диаметром армирующих волокон и способом подготовки их поверхности; объемным содержанием армирующего наполнителя и связующего; качеством пропитки армирующего наполнителя связующим; свойствами связующего и прочностью его связи с наполнителем; технологией изготовления ПКМ; взаимным расположением армирующего наполнителя в изделии (схемой армирования).

В АО «ИСС» освоена и внедрена технология изготовления деталей из полимерных композиционных материалов на вытравливаемых оправках. Детали из ПКМ на вытравливаемых оправках изготавливаются из препрега на основе углеродного наполнителя (углеродной ткани), пропитанного эпокси-фенольным связующим. Препрег вручную выкладывается на оснастку с последующим проведением полимеризации ПКМ по температурно-временному режиму вакуумно-автоклавного формования. По результатам изготовления крупногабаритных деталей замкнутого контура, выявлено, что после проведения полимеризации возникает частичный неконтролируемый отрыв композиционного материала от поверхности алюминиевой оснастки. Для улучшения адгезии препрега к оснастке проводится подготовка поверхности оснастки.

Одновременное применение в конструкции детали материалов с большой разницей коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) приводит к расслоению поверхностей при воздействии высоких температур (максимальная температура полимеризации углепластиков на основе эпокси-фенольных связующих достигает  $190 \pm 5$  °C).

Проблема соединения поверхностей из ПКМ с металлическими поверхностями достаточно широко исследована в научной литературе, однако данных соединений крайне мало. Связано это в большей степени с тем, что прочность такого соединения во многом зависит от прочностных характеристик применяемого композиционного материала, а именно межслоевой адгезии. Так же в большинстве работ не учитывается влияние на соединение «ПКМ - металл» термического воздействия в условиях вакуума, имитирующего эксплуатацию КА в условиях космоса.

Цель работы заключается в разработке метода соединения поверхности из ПКМ с материалами КЛТР, которых гораздо выше, чем КЛТР ПКМ. Новый метод позволит выровнять разницу в КЛТР при полимеризации ПКМ, а так же снизить трудоемкость при подготовке алюминиевой оснастки при изготовлении деталей из ПКМ по технологии вытравливаемых оправок и уменьшить долю ручного труда.

УДК 544.23.02

## НОВЫЙ КЛАСС СВЕРХМЯГКИХ АДАПТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЩЕТОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Умаров А.З., Иванов Д.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: umarovakmalum@gmail.com

**Ключевые слова:** биоматериалы, щеточные полимеры, рентгеноструктурный анализ.

Щеточные полимеры являются перспективными биомиметическими материалами для создания персонализированных биоимплантов. Сочетание щеточной архитектуры с линейной позволяет достигать не только сверхмягких свойств при небольших деформациях, но и резкого упрочнения, являющегося характерной чертой биологических тканей. Контроль архитектурных параметров при синтезе позволяет создавать имплант с необходимыми механическими свойствами. Исследование структурных особенностей данных систем в различных процессах является важной задачей современной физики полимеров.

В щеточных графт-сополимерах к щеточному блоку (полидиметилсилоксан/ ПДМС) «пришиваются» линейные блоки другого химического состава (полиметилметакрилат/ ПММА). Это приводит к микрофазовому разделению в системе – линейные блоки собираются в домены, а щеточные блоки ориентируются параллельно друг другу (рис. 1). На кривых малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) наблюдаются характерные пики, соответствующие расстоянию между доменами ПММА  $d_3$ , их радиусу  $d_2$  и расстоянию между соседними щетками  $d_1$  (рис. 1).

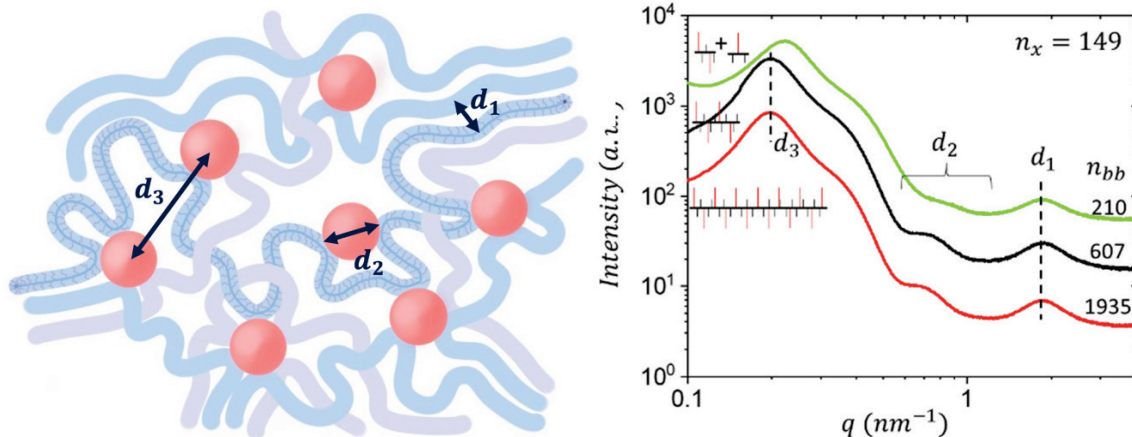


Рисунок 1. Микрофазовое разделение в системе на основе щеточных графт-сополимеров и подтверждение двумерной модели набухания

Для исследования процессов набухания щеточных графт-сополимеров были поставлены динамические эксперименты на источнике синхротронного излучения в Гренобле (ESRF). Образцы выдерживались в селективных растворителях (ацетоне и гексане), после чего при высыхании просвечивались пучком рентгеновских фотонов. Проанализированные изменения в структуре при набухании позволили понять механизмы процессов и подтвердить двумерную модель набухания для ряда образцов с различными архитектурными параметрами: щетки «расходятся» параллельно друг другу, практически не меняя длины, в системе расправляются макроскладки. Для некоторых образцов были замечены отклонения от двумерной модели, объяснимые удлинением щетки.

Также были проанализированы изменения в структуре после набухания в селективных растворителях. Если после набухания в гексане (селективном для щеточных блоков) структура практически не поменялась, то в ацетоне (селективном для линейных блоков) расстояние между доменами ПММА  $d_3$  и их радиус  $d_2$  увеличились. Данные результаты позволили предсказать изменения в механическом поведении образцов: так как расстояние между доменами ПММА характеризует «предвытянутость» цепи, то при увеличении этого параметра, система должна проявлять более жесткие свойства, что было подтверждено на эксперименте коллегами из Университета Северной Каролины в Чапел-Хилле. Таким образом, был открыт способ улучшать механические свойства графт-сополимеров путем выдерживания системы в селективном растворителе.

### Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-73-30005.

УДК 678.7:616.31

## ОСТЕОПЛАСТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КОСТНЫХ ПОЛОСТЕЙ

**Фазылова Д.И., Хуснутдинов А.К.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*E-mail: dina-fazylova@yandex.ru*

**Ключевые слова:** полимерный композиционный материал, остеопластический материал, низкомолекулярные силоксановые каучуки.

Остеопластические материалы в хирургической стоматологии служат основой для формирования собственной костной ткани. Они способствуют ускоренному формированию костной ткани, в идеальном случае костный материал должен заместиться на собственную ткань пациента.

Применение остеопластических материалов дает возможность ускоренного восстановления утраченного объема тканей.

В качестве полимерной матрицы для создания остеопластического материала был выбран низкомолекулярный силоксановый каучук.

Силоксановый каучук является универсальным медицинским эластомером благодаря сочетанию превосходной эластичности даже при низких температурах, физиологической инертности и высокой гидрофобности.

Силиконы медицинского класса хорошо зарекомендовали себя в операционной как источник надежного материала, хорошо переносимого как для реконструктивных, так и для косметических целей. Использование силиконов медицинского назначения получило развитие одновременно в нескольких других хирургических областях, в том числе и стоматологии.

Разрабатываемый остеопластический материал представляет собой полимерный композиционный материал. В основе технологического процесса получения данного материала лежит процесс наполнения полимерного связующего на основе низкомолекулярного силоксанового каучука дисперсным кремнийсодержащим наполнителем. Особенностью данного процесса является его стадийность, т.е. в ходе работы был определен необходимый порядок, следуя которому возможно получение гомогенной композиции на основе кремнийорганического каучука.

Для достижения гомогенной системы, был выбран метод прямого бессольватного введения, заключающийся в диспергировании наполнителя непосредственно в массу кремнийорганической матрицы. Так как данный метод является сухим, при смешении порошкообразного компонента с полимерным компонентом возможна агломерация частиц наполнителя в отдельные включения, в связи с чем конечный материал может потерять однородность свойств. Поэтому смешение всех ингредиентов проводилось до гомогенизации всей массы.

Жидкие каучуки СКТН являются основой холодновулканизирующихся (при комнатной температуре) композиций. Они представляют собой олигомерные силоксаны формулы  $\text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{H}$ , терминированные двумя гидроксильными группами, где R соответствует метильной группе.

Выбор оптимальной молекулярной массы полидиметилсилоксана имеет существенное значение для создания материала с заданной жизнеспособностью, пластичностью и эластичностью вулканизата. Было замечено, что с увеличением молекулярной массы вулканизация ускоряется.

Также выбор СКТН для остеопластической композиции обусловлен тем фактом, что композиции на основе низкомолекулярных каучуков могут иметь большую степень наполнения.

В качестве отвердителя холодноотверждаемой системы использовались металлоорганические катализаторы на основе висмута. Согласно современным источникам, 2-этилгексаноат висмута, а также неодаканоат висмута являются эффективными сшивающими агентами для силоксановых каучуков. Соединения висмута катализируют сшивание полидиметилсилоксанов конденсационного типа. Система вулканизации на основе металлоорганических катализаторов позволяет получить компаунды, обладающие аутогезией. Механизм формирования полимерной цепи можно описать как согидролиз интермедиатов взаимодействия этилгексаноата висмута с концевыми гидроксильными группами низкомолекулярного силоксана и продукта этерификации 2-этилгексановой кислоты с ПДМС.

Исследования направлены на выявление оптимального соотношения структурирующего агента для силоксанового каучука, а также на установление оптимального содержания кремнийсодержащего наполнителя для того, чтобы остеопластические материалы были гомогенными композициями с высокой вязкостью и хорошим комплексом физико-механических свойств. Еще одним направлением исследований является определение токсикологических характеристик разрабатываемых полимерных композиций и их биосовместимости.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИШ «ПромХимТех» «Передовые технологии получения эластомеров».

УДК 44.478.02,544.478.1,544.478.01,544.478.41,544.478.42

## РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

**Федотов А.С.<sup>1</sup>, Грачёв Д.Ю.<sup>1</sup>, Капустин Р.Д.<sup>2</sup>, Цодиков М.В.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** пористая керамика, гетерогенный катализ, риформинг, дегидрирование, синтез-газ, водород, мономеры.

В настоящее время непрерывный рост добычи, переработки и потребления горючих ископаемых ставит новые задачи перед мировой нефтехимической отраслью. В этом ключе всё более востребованными становятся экологически безопасные энергоносители с пониженной парниковой нагрузкой на окружающую среду и важные продукты основного органического синтеза, получаемые из широкой гаммы углеводородного сырья. В связи с этим во многих ведущих научно-исследовательских центрах особое внимание уделяется созданию эффективных способов производства водородсодержащего газа, а именно, синтез-газа и очищенного водорода, пригодного для питания современных топливных элементов, и ценных мономеров, необходимых в крупнотоннажной промышленности каучуков и пластических масс. По этому направлению большой практический интерес представляет создание новых, более эффективных процессов углекислотной и паровой конверсии сырья ископаемого, биологического и синтетического происхождения в водородсодержащий газ различной степени очистки от монооксида углерода, а также процессов дегидрирования алифатических и ароматических углеводородов для получения широкой гаммы востребованных мономеров. Здесь весьма перспективной альтернативой традиционным решениям могут стать процессы, осуществляемые в каналах оригинальных катализаторов, изготовленных из композиционных материалов на основе формованной пористой керамики, так называемых, «каталитических конвертеров».

В основе метода, применяемого для получения конвертеров, лежит явление «твёрдого пламени» – автоволнового процесса, где исходные и конечные вещества находятся в твёрдой фазе. Это открытие, сделанное группой акад. А.Г. Мержанова в 1967 г., привело к созданию нового высокоэффективного способа получения огнеупорных и тугоплавких композиционных материалов – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Со временем номенклатура таких материалов и изделий из них была значительно расширена. В частности, в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, был предложен способ производства пористых керамических фильтров для очистки воды от механических примесей. Совместное развитие данной концепции в рамках сотрудничества между «Лабораторией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» ИСМАН и «Лабораторией каталитических нанотехнологий» ИНХС РАН в ключе современных взглядов на нефтехимию и гетерогенный катализ, способствовало становлению нового направления, фундаментально отражённого в проведённой работе.

Реализация предлагаемой идеи стала возможной с разработкой новейших подходов к формированию структурированных керамических композиционных материалов с применением полимерных связей и их модификации каталитическими покрытиями, которые состоят из плотноупакованных наноразмерных активных частиц и наносятся методом пропитки. Этот приём позволяет на несколько порядков уменьшить количества активных компонентов, используемых для приготовления образцов катализаторов, что весьма существенно в случае работы с редкими и дорогостоящими металлами.

Особенностью конвертеров является то, что они содержат на 1 см<sup>2</sup> поверхности до 10<sup>7</sup> открытых извилистых пор диаметром 1 – 5 мкм. Развитая сеть пор в сочетании с равномерно нанесёнными на их стенки активными компонентами образует собой так называемый «ансамбль микрореакторов». В результате за счёт заметно улучшенного тепло- и массопереноса субстрата через высокопористую каталитически активную поверхность, достигается более глубокая степень переработки сырья, а удельная производительность такого конвертера по целевому продукту в разы превышает показатели для традиционных проточных реакторов с насыпным слоем катализатора. Кроме того, предусмотренная возможность совмещения стадии превращения реагентов со стадией селективного извлечения образующегося водорода на палладийсодержащей мембране непосредственно из зоны реакции, повышает эффективность процесса. В промышленных масштабах всё перечисленное может стать мощным инструментом повышения эффективности и экологической безопасности функционирования нефтехимических производств.

### Благодарность

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-13-00085).



УДК 661.728.7

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГИДРОЛИЗОМ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

**Федотова О.В., Ларреа Лапшина Л.Р., Цыганков П.Ю., Меньшугина Н.В.**

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

*E-mail: fedotova.olga.basic@gmail.com*

**Ключевые слова:** целлюлоза, наноцеллюлоза, гидролиз, субкритическая вода, гидротермальный синтез.

Целлюлоза, являясь одним из наиболее распространённых возобновляемых биополимеров, имеет большой потенциал для использования в качестве альтернативы синтетическим полимерам. Особый интерес представляет нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ). Благодаря своим уникальным свойствам (высокий модуль упругости 105-168 ГПа, высокая прочность на разрыв 0,3-22 ГПа) и наличию большого количества гидроксильных групп на поверхности, позволяющих модифицировать материал, НКЦ находит своё применение во многих отраслях промышленности. Среди них: производство аэрогелей, композитов, упаковочных материалов, красок и покрытий, мембран и фильтров для воды, воздуха, биомедицина (получение имплантов, подложек для ускоренной регенерации костей, тканевая инженерия), гибкая электроника, 3D-печать (получение «чернил»). В качестве сырья для производства НКЦ может использоваться как растительное сырьё, так и отходы целлюлозно-бумажной промышленности, а также макулатура.

Основным и наиболее изученным методом получения нанокристаллической целлюлозы является кислотный гидролиз. Макромолекулы целлюлозы состоят из чередующихся аморфных и кристаллических участков. При растворении целлюлозы в сильной кислоте происходит обрыв гликозидных связей внутри молекул целлюлозы. Однако данный способ получения НКЦ является дорогостоящим и предполагает использование большого количества воды для очистки от кислоты и побочных продуктов реакции.

Альтернативным способом получения НКЦ является переработка целлюлозы в воде при параметрах близких к критическим. В сверхкритическом состоянии (выше критической точки  $T = 374$  °С и  $P = 22,1$  МПа) вода способна растворять целлюлозу с образованием низкомолекулярных сахаридов (моно-, ди-, олигосахариды). Неполный гидролиз целлюлозы с образованием ее нанокристаллов может быть достигнут при использовании менее жестких условий реакции. Субкритическая вода представляет собой привлекательную среду для проведения химических реакций. В этих условиях вода обладает свойствами, весьма отличными от свойств жидкой воды при нормальных условиях. В субкритических условиях константа ионизации воды увеличивается с температурой, а диэлектрическая проницаемость воды значительно падает. Низкая диэлектрическая проницаемость позволяет субкритической воде растворять органические соединения, тогда как высокая константа ионизации обуславливает кислую среду для проведения реакций гидролиза. Таким образом, предлагаемый подход может быть рассмотрен в качестве альтернативного для получения высококачественной целлюлозы широкого спектра назначения.

В представленной работе приведено исследование влияния параметров ведения процесса гидролиза микрокристаллической целлюлозы в субкритической воде (температура 160-200°С, давление 100-200 бар, время реакции 1-3 ч) на выход и характеристики получаемого материала. Результаты ИК-спектроскопии показали, что спектры полученного материала соответствуют целлюлозе. Было выявлено, что при параметрах 200°С, 200 бар и 3 ч достигался максимальный выход НКЦ (13,3 %). Средний размер частиц, полученных при данных условиях, составил 6,5 нм.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".



УДК 547.1

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИДИХЛОРОСФАЗЕНОВ С АМИНАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ТРИХЛОРОСФАЗОДИХЛОРОСФОНИЛА

**Фетисов М.В., Бредов Н.С.**

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

*E-mail: maks.fetisov.1208@gmail.com*

**Ключевые слова:** полифосфазены, трихлорфосфазодихлорфосфонил, аминирование, нуклеофильное замещение, акцептор.

Разработка методик синтеза и очистки полифосфазенов с аминогруппами у атома фосфора представляет значительный научный и практический интерес вследствие наличия ряда преимуществ полиаминофосфазенов, например их биоразлагаемость, негорючесть, возможность введения различных заместителей у атома фосфора и варьирования таким образом их свойств и др. Полиаминофосфазены могут найти применение в системах доставки лекарств, а также при создании материалов для имплантатов, мембран и др. Различные гидролитически нестойкие аминофосфазены, лабильные по отношению к водным средам могут быть использованы в качестве носителей для контролируемого высвобождения лекарственных средств.

Важной проблемой при синтезе полиаминофосфазенов является контроль полноты протекания реакции нуклеофильного замещения атомов хлора. Для оценки влияния условий на процесс аминирования целесообразным и более удобным методом является использование модельных линейных низкомолекулярных фосфазенов. Наиболее простым в получении является линейный короткоцепной фосфазен – трихлорфосфазодихлорфосфонил (ТХДФ). Данная работа посвящена изучению реакций нуклеофильного замещения ТХДФ первичным бутиламино и гетероциклическим амином – имидазолом при различных их молярных соотношениях.

В исследованиях в качестве среды реакции наибольшую распространенность получил хлорбензол. Он хорошо растворяет продукты замещения, не растворяя при этом соль амина или другого основания. Но проблемой использования хлорбензола является его высокая температура кипения, вследствие чего при его вакуумной отгонке конечные продукты реакции могут разлагаться или претерпевать различные перегруппировки и сшивки. В данной работе рассматривается применение дихлорметана в качестве растворителя. Основным его преимуществом является низкая температура кипения, поэтому его вакуумную отгонку можно проводить при комнатной температуре. При анализе ЯМР-спектров аналогичных синтезов в среде хлорбензола и дихлорметана существенных различий не наблюдалось. Дипольные моменты исследуемых растворителей также практически равны. Выбор реакционной среды с одной стороны ограничен растворимостью в ней исходных ТХДФ и продуктов реакции, а с другой

Важной задачей является подбор акцептора хлороводорода в описанных реакциях. При его отсутствии вступающие в реакцию амины будут образовывать соли и полного замещения атомов хлора не произойдет. Конкурирующие реакции Основными требованиями для акцептора является его большая основность по сравнению с вступающими в реакцию аминами и отсутствие взаимодействия с ТХДФ. В качестве акцептора были применены: пиридин, триэтиламин, избыток карбоната калия, молярные соотношения карбоната калия и сульфата натрия, диизопропилэтиламин.

Продукты взаимодействия представляли собой смеси фосфазен-фосфанилов различной степени замещенности. При реакции ТХДФ с избытком бутиламина были получены белые аморфные продукты с 78 % выходом. Реакции ТХДФ в присутствии неорганических солей приводили к образованию желтой смолы, быстро разлагающейся на воздухе. Вследствие гидролитической нестойкости все стадии синтеза проводились в токе аргона. Состав продуктов реакции аминирования и их химическое строение были охарактеризованы с использованием  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии.

### **Благодарность**

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

УДК 665.775.4

## ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Фирсин А.А., Хасанова Э.И., Хайруллова А.Р., Мельникова Я.И., Баллыева Л.К.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*E-mail: alekseifirsin@gmail.com*

**Ключевые слова:** полиэтилен, битум, строительные материалы, рециклинг, флуоресцентная микроскопия.

В настоящее время наблюдается взрывной рост темпов дорожного, промышленного и гражданского строительства. Для этих задач применяются материалы на основе битума, модифицированного различными видами полимеров. Основной проблемой является дефицит чистых полимеров (товарные продукты нефтехимии СБС, АПП и т.д.) для строительных нужд. Поэтому актуальной задачей является вовлечение полимерных отходов и их вторичное использование.

Исследования показывают, что на основе битума в смеси с полиэтиленом высокого давления возможно получить кровельные материалы достаточно высокого качества. Применение вторичного ПВД позволяет в тоже время и значительно снизить себестоимость получаемых материалов. Но существует ряд проблем при применении вторичных полимеров. Во-первых, нестабильность физических свойств от партии к партии даже у одного поставщика. Во-вторых, длительный этап подбора оптимальной рецептуры для каждой новой партии полимера и битума.

Для решения этих проблем с точки зрения научного подхода необходимо выполнять огромный массив экспериментов для каждой битумной основы и партии полимеров, что в масштабах промышленного производства не всегда выполнимо. Эксплуатационные характеристики битум-полимерных смесей, которые являются основным компонентом кровельных материалов, зависят прежде всего от равномерного распределения полимера в среде битума. При этом происходит перераспределение компонентов битума в полимерную матрицу, образуя двухфазную систему. В наших исследованиях для оценки таких систем использовался метод флуоресцентной микроскопии, который позволяет визуальным образом различить полимерную фазу, обогащенную компонентами битума ввиду эффекта «набухания» (желтая или белая часть изображения) и остаточную битумную фазу (черная часть изображения). Данные изображения уникальны для каждой смеси и могут дать представление о надмолекулярной структуре системы, а применив технологии компьютерного зрения и методы обработки данных, в целом позволяют предсказать физические свойства смеси. Данный подход позволяет ускорить подбор оптимальных рецептур при использовании полимерных модификаторов, отсекая на этапе приготовления наименее удачные сочетания. В нашей работе для товарных кровельных битумов марки БНК 40/180 были подобраны оптимальные дозировки вторичного ПВД (5-6%), и определены оптимальные условия (180°C, 3 часа смешения, 24 часа изотермического выдерживания) приготовления для получения надмолекулярной структуры, которая обеспечит максимальные эксплуатационные характеристики. Также были определены критерии для отбора самого вторичного ПВД. Для модификации такого типа битума подходят образцы ПВД, имеющие наиболее широкое молекулярно-массовое распределение, а соответственно и широкий диапазон температуры плавления 105-130°C.

Эффект от модификации прежде всего зависит от состава битума и типа полимера, а во вторую очередь от технологии приготовления. В силу огромного разнообразия используемых битумных основ и источников полимерных отходов, которые могут отличаться происхождением, степенью деградации в силу воздействия природных факторов, а также степенью очистки от примесей и посторонних материалов, даже в случае использования экспресс методик оценки качества смесей, процесс подбора рецептур довольно трудоемкий процесс. Для решения этой задачи необходимо обобщить накопленный массив данных Российских и зарубежных исследований, что позволит посмотреть на этот вопрос с другой точки зрения. Для этой задачи подходят нейросетевые алгоритмы. Использование нейросетей Байесовского типа для обобщения накопленных данных при обучении, позволит значительно ускорить подбор новых рецептур при колебаниях сырья. Полученная нами нейросеть с достаточно высокой точностью (порядка 85%) может предсказать необходимую дозировку полимера для конкретной марки битума, чтобы получить битум-полимерный материал с требуемыми свойствами. При этом со временем точность данной нейросети будет только расти.

Таким образом рециклинг полимерных отходов в контексте создания битумных материалов это трудная и многогранная задача, ввиду сложности состава и структуры самой битумной основы. Но использование современных цифровых подходов и методов позволяет решить ее. Вовлечение вторичных полимеров в производство строительных материалов позволяет снизить их себестоимость до 20% и решить проблему дефицита товарных полимеров для этих нужд.

УДК 629.5.01+629.5.081+658.5

## ЦИФРОВОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ В СУДОСТРОЕНИИ

**Фирсова А.В., Рюмин С.Н.**

*Санкт-Петербургский государственный морской технический университет*

*E-mail: [firsova-a-v@mail.ru](mailto:firsova-a-v@mail.ru)*

**Ключевые слова:** композиционные материалы, полимеры, стеклопластик, судостроение, технология, судоремонт.

Постройка судна из полимерно-композиционных материалов (ПКМ) является сложным процессом, требующим большой доли ручного труда и сопровождающимся существенным негативным влиянием на окружающую среду.

Для предприятий, занятых в проектировании, конструировании, производстве и ремонте судов из ПКМ, в числе прочих задач можно выделить потребности в автоматическом формировании документации, а также согласовании и разработке корректирующих мероприятий и процессов, обеспечивающих проект на всех стадиях жизненного цикла судна от идеи до утилизации.

Производственная технологичность судов из ПКМ – важнейшая задача, обеспечиваемая максимальной адаптацией проектов судов к производственным возможностям предприятий на момент постройки, а также и постоянным улучшением технологий и производственных условий в соответствии с современными и инновационными требованиями к продукции.

Эксплуатационная технологичность и понятие долговечности корпусных конструкций из композиционных материалов относится к стойкости композита к воздействиям механических нагрузок, воды, тепла и света.

Целесообразность восстановления конструкции посредством ремонтных работ в большей степени будет определяться в результате испытаний опытных образцов изделий, несмотря на проводимые заранее расчеты. Применение технологий работы с цифровым двойником и математическим моделированием изделий, экспериментов и условий эксплуатации совместно с внедрением искусственного интеллекта в данной области значительно повысят эффективность проводимых работ по анализу параметров и сопровождению жизненного цикла изделий.

Разработка «интеллектуальных» композитных конструкций с элементами системы мониторинга – это важный шаг в данном направлении. В свою очередь, мониторинг создает столь необходимую обратную связь между эксплуатационной, построечной и проектной фазами, что в значительной степени должно способствовать повышению качества изделия.

В части технологии ремонта конструкций из ПКМ требуется разработка технических решений, позволяющих выполнять ремонт повреждённых конструкций в условиях эксплуатирующих организаций.

На проектной стадии разработки судостроительных изделий и процессов их производства требуется принимать обоснованное решение о выборе армирующих материалов, связующего, способах укладки, изготовлении оснастки и т.д. Также перед крупными предприятиями всегда стоит задача обеспечения всех видов подготовки производства, сопровождающейся большим количеством документации, а также зачастую сложным моделированием процессов. Взаимодействие имеющегося на текущий момент времени принятого решения с возможными линиями корректирующих действий или целых программ корректировок в аспекте вариативности ожидаемых событий – это одна из важнейших задач, стоящих перед современными разработчиками программного обеспечения для производственных предприятий крупной промышленности

В первую очередь, такие корректирующие программы несут в себе функцию снижения риска возникновения брака на различных этапах изготовления продукции, срыва сроков поставок и нарушения нормального течения производственных циклов. Полная и постоянно пополняемая база программных решений, обеспечивающая комплексную поддержку производства, сделает возможным применение конфигуратора готовых параметров и предопределяющих алгоритмов действий в тех или иных меняющихся и нечетких условиях.

Индивидуальные методические и нормативные базы организаций и предприятий пока не позволяют привести всё полимерно-композиционное судостроительное производство к единому программно-цифровому решению, обеспечивающему обмен информацией, импорт и экспорт данных и документов.

Объединение самых успешных практик предприятий в области цифровизации может привести к желаемому технологическому прорыву в этой области путем формирования согласованного программного продукта с высокой степенью гибкости и адаптивности.

УДК 691.175.3; 51-74

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПУЛТРУЗИОННОГО КАНАЛА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕНТ-ПРЕРЕГОВ

**Фомичева И.Н., Калиш П.Э., Волгин В.М.**

*Тулский государственный университет*

*E-mail: eergeek@gmail.com*

**Ключевые слова:** пултрузия, термопластичный препрег, статистический анализ, пропитка волокна, математическое моделирование.

Одним из наиболее распространенных способов получения однонаправленно армированных препрегов на термопластичной матрице является пултрузия. Сущность данного метода заключается в протяжке пучка волокон через расплав термопласта в специальном устройстве – пултрузионной головке. Пропитка в таком случае происходит за счет давления расплава термопласта и его проникновения между волокон в пучке. Эффективность пропитки повышается, если в пултрузионном канале создаются клиновидные зоны, в которых создаются перепады давления расплава. Данные зоны обеспечиваются внутренней геометрией пултрузионного канала, причем ее конфигурация значительно влияет на глубину пропитки пучка волокон. Для того, чтобы обеспечить максимально эффективную пропитку, необходимо определить оптимальные геометрические параметры пултрузионного канала.

Ранее была разработана одномерная математическая модель пропитки волокна расплавом термопласта, учитывающая расход полимера на пропитку. Данная модель позволяет рассчитывать глубину пропитки в зависимости от различных геометрических параметров пултрузионного канала: длины клиновидной зоны, угла между подъемом и спуском волны, радиуса при вершине волны и высоты зазора канала.

Для определения количества необходимых симуляций был взят трехуровневый план Бокса-Бенкена. В результате был составлен массив из 27 строк, состоящий из столбцов с входными и выходными параметрами. В качестве входных сигналов выступали геометрические параметры пултрузионного канала, в качестве выходного – глубина пропитки волокна при выходе из клиновидной зоны. Нижний и верхний уровни для параметров были определены исходя из предполагаемой конструкции пултрузионной головки и были ограничены расположением нагревательных элементов, каналов-питателей, а также максимально возможной общей длиной канала. В результате проведенных исследований было выявлено, что наибольшее влияние на глубину пропитки оказывают длина клиновидной зоны и зазор пултрузионного канала. Для того, чтобы количественно оценить уровни оптимальных значений параметров, был применен регрессионный анализ.

Результаты анализа показали, что в заданных граничных условиях наибольшая глубина пропитки обеспечивается при минимальных значениях радиуса при вершине и угла между подъемом и спуском волны, а также при максимальных значениях зазора пултрузионного канала и длины пултрузионного канала.

### **Благодарность**

Исследование выполнено при финансовой поддержке комитета Тульской области по науке и инноватике в рамках соглашения №10 от 07.09.2022.

УДК 544.03 54.057

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ:  
КЛЮЧ К УСПЕШНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В ТЕХНОЛОГИИ КЛЕТОЧНЫХ ПЛАСТОВ**  
**Фролова А.А.<sup>1</sup>, Ефремов Ю.М.<sup>1</sup>, Куканова В.С.<sup>1</sup>, Котова С.Л.<sup>1</sup>, Костюк С.В.<sup>1,2</sup>, Тимашев П.С.<sup>1,3,4</sup>**

<sup>1</sup>Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: frolova\_a\_a\_2@staff.sechenov.ru

**Ключевые слова:** термочувствительные полимеры, фазовый переход, клеточные пласты, атомно-силовая микроскопия, тонкие пленки.

Умные термочувствительные полимеры давно привлекают внимание как материалы с большим потенциалом для биомедицинских применений. Поли-N-изопропилакриламид (PNIPAM) является наиболее важным синтетическим термочувствительным полимером благодаря своей физиологически значимой температуре перехода. Такие полимеры и сополимеры на их основе перспективны для применения в тканевой инженерии, например, в качестве подложек в технологии клеточных пластов. В нашем исследовании мы изучали фазовое поведение поверхности тонких пленок, полученных методом спин-коатинга, с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). В качестве метода исследования был выбран АСМ из-за возможности регулировать силу надавливания на образец, что позволяет очень мягко индентировать нешитые полимеры, которые в противном случае могут быть разрушены. АСМ позволяет получить данные о толщине пленки и механических свойствах поверхности пленки, которые могут быть использованы для мониторинга фазовых переходов в таких пленках в условиях нагрева/охлаждения. Как было показано в нашем предыдущем исследовании тонких пленок PNIPAM и сополимеров NIPAM с N-терт-бутилакриловым амидом P(NIPAM-NtBA), механизм фазового перехода в пленках может существенно препятствовать растворению тонких пленок, даже для более гидрофобного полимера с более низкой LCST, и приводить к обратимому переходу с лишь частичной потерей целостности пленки. Также мы исследовали пленки из привитых сополимеров PNIPAM с PLA (P(NIPAM-g-PLA)) с двумя разными молекулярными массами. Привитые цепи PLA использовались для повышения свойств биосовместимости PNIPAM. Были исследованы тонкие и толстые пленки из свежих и хранящихся партий полимера. Было установлено, что разница в поведении поверхности свежих и хранившихся полимерных пленок обусловлена захватом воды из атмосферы во время длительного хранения, что, в свою очередь, повлияло на морфологию пленок. Также, были проведены эксперименты по оценке влияния белков на процессы набухания и растворения пленок на основе PNIPAM, а также на их механические характеристики. Оценка сорбции белков была проведена с помощью метода QCM (quartz crystal microbalance). Все полученные результаты могут быть полезны для понимания процессов открепления и прикрепления клеток в технологии клеточных пластов.

**Благодарность**

Работа выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», реализуемой на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова» Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский Университет).



УДК 537.226.4

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В FDM 3D-ПЕЧАТИ

Фролова Д.А., Пидотова Д.А., Бадьин А.В., Кулешов Г.Е.

Томский государственный университет

E-mail: thzlab@mail.ru

**Ключевые слова:** полимеры, композиты, сегнетоэлектрик, аддитивная технология, FDM 3D-печать, свойства.

В настоящее время технология 3D-печати послойным наплавлением (FDM) стремительно развивается в направлении расширения композиционных материалов на основе сегнетоэлектриков, открывая новые области применения. В ряде случаев необходимо, чтобы готовые изделия обладали способностью обратимой деформации. Этого можно достичь путем применения эластомеров (полимеров с высокими упругими свойствами и вязкостью). В данной работе представлены результаты разработки экспериментальных образцов композиционных эластомеров совместимых с FDM 3D-принтерами и их электромагнитных характеристик.

В ходе работы были изготовлены и исследованы образцы на основе термопластичного полимера TPU (производитель «Bestfilament», Россия) с добавлением 20 масс. %, 30 масс. %, 50 масс. % порошка сегнетоэлектрика BaTiO<sub>3</sub>. Составляющие материала проходили горячее смешивание и экструзию для получения филаментов стандартного для FDM 3D-принтера диаметра 1,75 мм. Для проведения электрофизических измерений в квазиоптическом ЛОВ-спектрометре СТД-21 и импульсном спектрометре Teravil T-spec 1000 были изготовлены образцы в форме дисков диаметром 48 мм и толщиной от 0,5 до 4 мм. Для измерения электромагнитных свойств коаксиальным методом в СВЧ диапазоне были изготовлены образцы в виде шайб (внешний диаметр составлял 7 мм, внутренний - 3мм) толщиной 2,37 – 2,85 мм. Для испытания пластических свойств на растяжение полученных материалов и исходной полимерной матрицы по стандарту ASTM D638 Type 5.

В результате исследований получены значения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  композитов на основе титаната бария. Вариация концентрации BaTiO<sub>3</sub> в диапазоне 20 – 50 масс. % приводит к изменению  $\epsilon'$  эластомера в пределах 3,26 – 4,67 отн. ед. и  $\epsilon''$  в пределах 0,2 – 0,31 отн. ед. в интервале частот 9 – 18 ГГц. В диапазоне частот 3 – 9 ГГц наблюдается уменьшение  $\epsilon'$  (с 5,23 до 4,67 для 50 масс. % BaTiO<sub>3</sub> и с 3,64 до 3,26 для 20 масс. %) и  $\epsilon''$  (с 0,60 до 0,31 для 50 масс. % BaTiO<sub>3</sub> и с 0,32 до 0,20 для 20 масс. %). Получены усредненные механические свойства композиционных эластомеров на основе TPU с добавлением BaTiO<sub>3</sub>. При добавлении 20 масс. % BaTiO<sub>3</sub>: модуль упругости  $E = 21,2$  МПа, предел прочности  $\sigma_b = 5,7$  МПа, удлинение до разрыва  $\epsilon_p = 281$  %. При добавлении 30 масс. % BaTiO<sub>3</sub> модуль упругости  $E = 19,8$  МПа, предел прочности  $\sigma_b = 12$  МПа, удлинение до разрыва  $\epsilon_p = 424$  %; при добавлении 50 масс. % BaTiO<sub>3</sub> модуль упругости  $E = 27,8$  МПа, предел прочности  $\sigma_b = 4,4$  МПа, удлинение до разрыва  $\epsilon_p = 111$  %. Получение гибкие композиты совместимы с 3D принтером и перспективны в качестве в радиоэлектронной промышленности.

### Благодарность

Научное исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22.29.20248, <https://rscf.ru/project/22.29.20248/> и средств Администрации Томской области.

УДК 539.3

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ FDM И SLA 3D-ПЕЧАТИ, ПО СКОРОСТЯМ БЕГУЩИХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

Голуб М.В.<sup>1</sup>, Арсенов М.А.<sup>1</sup>, Еремин А.А.<sup>1</sup>, Дорошенко О.В.<sup>1</sup>, Серегин Г.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кубанский государственный университет

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий

E-mail: m\_golub@inbox.ru

**Ключевые слова:** ультразвук, упругие свойства, ламинат, композит.

Все более широкое применение аддитивных технологий в различных отраслях промышленности требует развития методов оценки механических свойств как для различных классов материалов, используемых в 3D-печати, так и для конкретных образцов (к примеру, для опытных образцов метаматериалов). Во многих приложениях, связанных с ультразвуком и акустикой (например, в задачах неразрушающего контроля или звукопоглощения) важно знать упругие свойства пластиков (упругие модули, вязкость, плотность). Кроме того, неинвазивное определение механических свойств материалов, из которых аддитивно изготовлена конструкция, может использоваться как для контроля технологического процесса 3D-печати, так и для последующей оценки состояния эксплуатируемых конструкций. Для определения упругих свойств отдельных слоев образцов, изготовленных методами полимерной 3D-печати, в данной работе предлагается решение, основанное на использовании бегущих упругих волн, см. схему на рисунке 1.

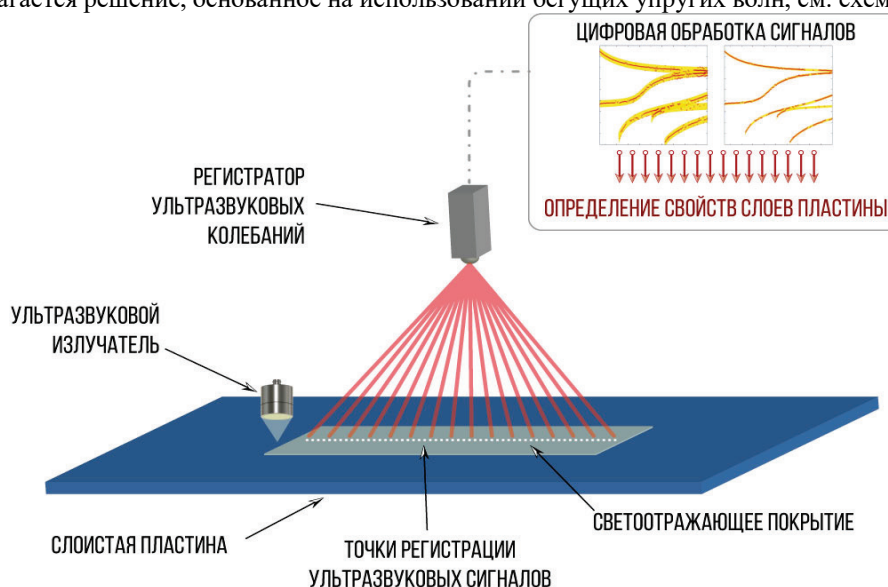


Рисунок 1. Общая схема определения свойств

При этом в образце возбуждаются ультразвуковые колебания с помощью контактного или бесконтактного излучателя (пьезоэлектрического излучателя, air-coupled преобразователя и т.п.). Поскольку поверхности многих пластиков не отличаются высокими светоотражающими характеристиками, то в этом случае на поверхности структуры наносится напыление или наклеивается тонкая светоотражающая пленка, что при дальнейшей обработке сигналов обязательно должно быть принято во внимание. После этого с помощью другого бесконтактного регистратора ультразвуковых колебаний измеряются перемещения или скорости на поверхности образца (В-скан). Затем В-скан обрабатывается с помощью метода матричного пучка, и полученные после такой обработки частотные зависимости скоростей распространения различных типов бегущих упругих волн служат входными данными для решения обратной коэффициентной задачи об определении механических свойств. Разработанные численные методы для идентификации свойств образцов были предварительно верифицированы на синтетических данных и апробированы на металлических образцах. Для образцов, изготовленных методами FDM и SLA 3D-печати, полученные с использованием предлагаемого подхода значения их упругих модулей, хорошо согласуются с известными данными стандартных статических испытаний на растяжение.

### Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-11-00261.

УДК 66.017

**ПРИМЕНЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ПОЛИЭТИЛЕНА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ДЛЯ СОЗДАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ  
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК**

**Футорянская А.М.<sup>1</sup>, Кудышкин В.О.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан

E-mail: futoryanskaya@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** полиэтилен, малеиновый ангидрид, пленка, биоразложение.

Одним из наиболее известных способов создания биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов является введение в полимерную композицию наполнителей, способных к биодеградации под воздействием факторов окружающей среды. В частности, для получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена (ПЭ) в качестве наполнителя часто используют природные полисахариды, такие как крахмал, хитозан (ХЗ) и др. Для улучшения совместимости полимеров применяют компатибилизаторы – структуры, которые содержат компоненты смешиваемых полимеров в виде блок- или привитого сополимера. Основная функция компатибилизатора сводится к предотвращению коалесценции, уменьшению межфазного натяжения и стабилизации заданных размеров частиц дисперсной фазы. В качестве компатибилизаторов в композициях ПЭ и природных полисахаридов могут применяться привитые сополимеры низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) и акриловой кислоты. Для этих же целей могут быть использованы привитые сополимеры НМПЭ и малеинового ангидрида (МА). В настоящем исследовании осуществлен синтез привитых сополимеров НМПЭ с МА и показана возможность их применения в качестве компатибилизаторов в композициях ПЭ и ХЗ.

Реакцию малеинизации осуществляли в условиях сдвигового поля, в расплаве при 110°C, в присутствии инициаторов перекиси бензоила и персульфата калия в течении 3 часов. Непрореагировавший МА удаляли из реакционной системы путем экстракции полученной смеси ацетоном. Наличие звеньев МА в НМПЭ подтверждено методами ИК – спектроскопии и гравиметрии. Привитой сополимер НМПЭ/МА представляет собой одиночные звенья МА статистически распределенные по цепи НМПЭ, которые способны к взаимодействию с ХЗ в расплаве. Также в исследовании предпринята попытка синтеза тройного сополимера НМПЭ/МА/ХЗ в расплаве в присутствии ПСК. Факт образования сополимера подтвержден методом элементного анализа и данными ИК-спектроскопии.

Синтезированные сополимеры могут быть использованы в композициях ПЭ с ХЗ в качестве компатибилизаторов для получения биоразлагаемых материалов. Присутствие в композиции привитых сополимеров на основе НМПЭ и ХЗ способствует увеличению показателя текучести расплава, что приводит к улучшению распределения частиц дисперсной фазы в композиции и положительно сказывается на технологичности процесса её переработки.

Установлено, что наличие ХЗ (20-30 мас %) в композиции на основе ПЭ, позволяет получать материалы обладающие биоразлагаемыми свойствами.

УДК 691.175.2

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И АЛКИЛИРОВАННОГО ХИТОЗАНА

**Хавпачев М.А.<sup>1,2</sup>, Малык Б.В.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии и углеродимии им. Л.М. Литвиненко

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт

E-mail: mukhamed\_hav@mail.ru

**Ключевые слова:** полиолефины, хитозан, полимерные пленки, морфология, механические свойства.

Введение гидрофильных наполнителей в матрицу гидрофобных термопластичных полимеров является сложной задачей, обусловленной термодинамической несовместимостью компонентов и низкими адгезионными характеристиками. Особенно ярко выраженные проблемы возникают, если наполнитель представляет собой гидрофильный полимер, неспособный к плавлению без разложения, как это свойственно полисахаридам. Одним из способов, позволяющих преодолеть термодинамическую несовместимость компонентов, является безрастворная реакционная экструзия, осуществляемая выше или ниже температуры плавления синтетического термопластичного полимера.

Цель данной работы заключалась в получении пленочных материалов на основе полиолефинов, наполненных алкилпроизводными хитозана (ХТЗ); оценка влияния состава и условий формования на их морфологию, реологические и термические свойства, а также на их деформационные и прочностные характеристики. Для включения алкилированного ХТЗ в полиолефиновые матрицы были использованы два метода – твердофазный механохимический, предполагающий проведение процесса смешения ниже температуры плавления полимера-основы, и расплавной способ введения наполнителя в смесителях экструдерного типа.

При проведении предварительных экспериментов для введения алкилированного ХТЗ (продукт реакции взаимодействия хитозана с докозилглицидиловым эфиром) в количестве 10, 20, 40 и 70 мас.% в полиолефиновую матрицу использовали традиционный расплавной способ в смесителях экструдерного типа (смеситель Брабендера марки МРЧ-83 М1, завод Редуктор). При подготовке выбранных для дальнейших испытаний образцов смешение гранул полиолефинов (полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полипропилен (ПП)) с ХТЗ и его производными проводили в двухшнековом микрокомпаундере DSM Xplore 5 ml Microcompounder (Нидерланды) при температурах 190 (для ПП) и 150 °С (для ПЭНД) и скорости вращения шнеков экструдера 100 мин<sup>-1</sup>. Содержание полисахаридного наполнителя в полиолефиновых матрицах составляло 10 и 20% (образцы ПЭНД/ХТЗ и ПП/ХТЗ 90/10 и 80/20). Для улучшения распределения частиц алкилированного хитозана в вязкой среде использовали также вазелиновое масло (АО «Татхимфармпрепараты», Россия) в качестве пластификатора ПЭНД. На выходе из экструдера получали образцы в виде стренгов, из которых впоследствии готовили пленочные материалы методом горячего прессования. Для приготовления образца сравнения использовали твердофазный способ смешения в условиях сдвиговых деформаций в опытно-промышленном двухшнековом экструдере марки «Verstorff» (Германия) с диаметром шнеков 40 мм (образец ПЭНД/ХТЗ 90/10э). Время прохождения реакционной массы по длине экструдера составляло 5 мин при температуре обработки 90 °С и скорости вращения шнеков 60 мин<sup>-1</sup>. Полученный порошкообразный образец использовали для изготовления пленочных материалов без дополнительной обработки.

Исследовано влияние химической структуры наполнителя и матрицы, способа смешения и соотношения компонентов на структуру и физико-механические характеристики наполненных материалов на основе полиолефинов и ХТЗ. Все полученные композиты могут быть переработаны традиционными расплавными методами экструзии и литья под давлением. Выявлено повышение температуры плавления и снижение вязкости расплава ПЭНД при массовой доле алкилированного ХТЗ 10-20%. Эти изменения преимущественно связаны с изменением степени кристалличности полимера (увеличение на 10-28%) под влиянием наполнителя. Композитные пленки на основе ПЭНД и ПП имеют удовлетворительные механические характеристики при содержании модифицированного природного наполнителя 20 мас.%. С увеличением содержания природного наполнителя растет влагопоглощение образцов, что является благоприятным фактором, повышающим склонность полученных материалов к биодеструкции в дальнейшем. Таким образом, введение гидрофобных фрагментов в структуру хитозана незначительно улучшает механические свойства материалов, по сравнению с немодифицированным полисахаридом. Гораздо больший эффект оказывает одновременное введение пластификатора (вазелиновое масло), приводящее к материалам с однородной морфологией и улучшенной пластичностью.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, тема FRES-2024-0001.

УДК 678.742.2:678.762.9:678.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА

**Халдеева А.Р., Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Федорова А.Ф., Шадрин Н.В.**

*ФИЦ Якутский научный центр СО РАН, обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН*

*E-mail: haldeeva-anna@mail.ru*

**Ключевые слова:** этиленпропилендиеновые каучуки, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, вулканизационные характеристики, физико-механические свойства, термоциклирование.

Этиленпропилендиеновые каучуки можно охарактеризовать как недорогие каучуки с высокими эксплуатационными показателями. В настоящее время производство этих каучуков интенсивно возобновляется и модернизируется на ПАО «Уфаоргсинтез». Характерными свойствами этиленпропилендиеновых каучуков (СКЭПТ) являются низкая газопроницаемость, морозостойкость, превосходная стойкость к ультрафиолету и озону, низкая стойкость к воздействию масел и топлива, отличная стойкость к действию кислот, оснований и полярных растворителей, хорошие механические свойства и работоспособность в широком диапазоне температур. Для повышения эксплуатационных характеристик готовых резин и расширения областей применения СКЭПТ их можно совмещать с близкими по полярности полимерами, что представляет большой интерес как с технической, так и с научной точки зрения.

В связи с этим, в представляемой работе исследовано влияние сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) на свойства резин на основе этиленпропилендиенового каучука марки СКЭПТ-50 с целью улучшения технических характеристик вулканизатов.

В качестве эластомерной матрицы использовали этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-50 с массовыми долями пропиленовых звеньев – 42-50% и дициклопенданиеновых звеньев – 5,8-7,2 %. В качестве термопластичного полимерного наполнителя, благодаря сочетанию таких свойств, как высокая прочность, жесткость, низкий коэффициент трения, агрессивно-, морозо- и износостойкость, применяли сверхвысокомолекулярный полиэтилен марки GUR 4113 с молекулярной массой  $3,9 \times 10^6$  г/моль производства Celanese (Германия). Резиновые смеси также содержат следующие ингредиенты на 100 масс.ч. каучука: технический углерод марки N550 – 50 масс.ч., оксид цинка – 5 масс.ч., стеариновую кислоту – 1,5 масс.ч., альтакс – 1,5 масс.ч. и серу – 2 масс.ч. СВМПЭ вводили в резиновую смесь в количестве 5, 10 и 15 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Предварительное смешение каучука с СВМПЭ осуществляли в пластикордаре BRABENDER PL 2200-3 при температуре 160°C в течение 6 мин и скорости вращения ротора 60 об/мин.

Анализ вулканизационных характеристик резиновых смесей показал, что введение и увеличение содержания СВМПЭ приводит к увеличению вязкости резиновых смесей и уменьшению плотности поперечной сшивки композитов. Кроме того, при введении СВМПЭ увеличивается время начала подвулканизации, сокращается время достижения оптимума вулканизации и соответственно, увеличивается скорость вулканизации.

Исследование физико-механических свойств резин показало, что высокими значениями условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве обладает резина, содержащая 5 масс.ч. СВМПЭ. Последующее увеличение содержания СВМПЭ приводит к уменьшению прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, а также увеличению условного напряжения при 100% удлинении и твердости, что свидетельствует об увеличении жесткости резин. Высокие значения морозостойкости при минус 45°C, износостойкости и агрессивностойкости в среде DOT-4 имеет резина, содержащая 15 масс.ч. СВМПЭ. Наименьшее значение ОДС наблюдается у резины с 5 масс.ч. СВМПЭ.

Далее для определения способности изделия выдерживать разрушающее воздействие циклических изменений температуры образцы резин (без СВМПЭ, 10 масс.ч. СВМПЭ) подвергли циклическому воздействию температур в диапазоне от минус 50 до плюс 50 °C в среде воздуха и тормозной жидкости DOT-4. Испытание проводили в климатической камере КТХ 150 производства ООО «Технология» (Россия). Установлено, что резины в обеих рабочих средах характеризуются сохранением физико-механических показателей и морозостойкости при минус 45 °C. Установлен вклад СВМПЭ в повышении стабильности свойств резин при термоциклировании.

Таким образом, показано эффективность применения СВМПЭ в качестве модифицирующей добавки, обуславливающей повышение таких свойств, как износ-, агрессивно- и морозостойкость при удовлетворительных физико-механических показателях.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Главы Республики Саха (Якутия) молодым ученым, специалистам и студентам РС(Я) (Соглашение №02/1038).



УДК 547.458.61

## НЕТКАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА

Ольхов А.А.<sup>1,2,3</sup>, Хан О.И.<sup>4</sup>, Карпова С.Г.<sup>2</sup>, Станишевский Я.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН

<sup>3</sup> Институт химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН

<sup>4</sup> Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы

E-mail: oksa\_0096@mail.ru

**Ключевые слова:** полилактид (ПЛА), поликапролактон (ПКЛ), электроформование (ЭФ), нетканые волокнистые материалы.

В последние годы биоразлагаемые полимеры привлекли значительное внимание в качестве биоматериалов в фармацевтике, медицине и биомедицинской инженерии, включая системы доставки лекарств, искусственные имплантаты и функциональные материалы в тканевой инженерии. Преимуществом этих полиэфигов является их биосовместимость и более высокая гидролизуемость в организме человека. Природные полимеры доступны в больших количествах из возобновляемых источников, тогда как синтетические полимеры производятся из невозобновляемых нефтяных ресурсов. Биodeградация полимерных биоматериалов включает расщепление гидролитически или ферментативно чувствительных связей в полимере, что приводит к эрозии полимера. В последнее время синтезировано огромное количество биоразлагаемых полимеров и идентифицированы некоторые микроорганизмы и ферменты, способные их разлагать.

В работе использовали ПЛА марки «NatureWorks® Ingeo™ 3801X Injection Grade PLA» (SONGHAN Plastics Technology Co., Ltd.) со средневязкостной молекулярной массой  $1.9 \times 10^5$  и ПКЛ (Mw ~80,000, Sigma-Aldrich), температура плавления 60°C.

Волокна получали методом электроформования с использованием однокапиллярной установки (Россия, г. Москва). Капилляр диаметром 0,2 мм, расстояние между капилляром и осадительным электродом 20 см, напряжение 17 кВ.

Образцы исследовали методом ДСК на приборе NETSZCH STA 449 F5 Jupiter. 50-70 мг образца загружали в корундовый тигель и нагревали в токе азота со скоростью потока 100 мл/мин в диапазоне температур от 20 до 250 градусов со скоростью 2 градуса в минуту.

Спектры ЭПР записаны на автоматизированном спектрометре EPR-B (Институт химической физики РАН). Величина мощности СВЧ в резонаторе не превышала 7 мВт, что позволяло избежать эффектов насыщения. При регистрации спектров амплитуда модуляции всегда была значительно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0,5 Гс. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал ТЕМРО. Радикал вводился в волокна из паров при 50 и 70°C. Концентрация радикала в полимере не превышала 10<sup>-3</sup> моль/л. Экспериментальные спектры спинового зонда в области медленных движений (время корреляции вращения зонда  $\tau > 10^{-9}$  с) анализировались в рамках изотропной модели броуновского вращения.

Исследование полимерных композитов ПЛА-ПКЛ на термическом (ДСК) и спектральном (ЭПР) уровнях позволило проанализировать влияние содержания композиции на структурные и динамические характеристики. Выявлено резкое увеличение энтальпии плавления, молекулярной динамики в бинарной системе с добавкой 10% ПКЛ, что обусловлено мелкодисперсным распределением этого полимера в матрице ПЛА и его пластифицирующим действием на структуру полилактида. Данные материалы потенциально могут стать терапевтической системой для контролируемой доставки лекарств в будущем.

УДК 678.743.22

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННОЙ ПВХ МАТРИЦЫ

Харкин Т.Р., Еремеева А.А., Дводненко Д.С., Льянова З.Х., Лим Л.А.

Дальневосточный федеральный университет, Политехнический институт (Школа)

E-mail: kharkin.tr@dvfu.ru

Ключевые слова: поливинилхлорид, мембраны, наночастицы меди.

Исследования нанонаполненных полимерных композиционных материалов в настоящее время развиваются интенсивно, являясь логичной эволюцией обычных композиционных материалов. Они применяются при изготовлении изделий с необычными физико-химическими, фотофизическими, каталитическими и сенсорными свойствами для различных отраслей промышленности.

Известен простой способ получения объемной полимерной структуры – формование из раствора методом инверсии фаз. Поливинилхлоридные мембраны, полученные таким способом, имеют своеобразную структуру: пальцеобразные или луковичные поры между двумя диффузионными слоями. В случае пальцеобразных пор заданного среднего диаметра получается структуры "сэндвича" проводящих трубок (пор) между двух разных по строению слоев пористого полимера.

Представляет интерес ввести в данную пористую структуру наночастицы металла, имеющего хорошую проводимость и высокую теплоемкость (медь или серебро). Есть сведения, что наночастицы металла, введенные в полимерную матрицу эффективно поглощают падающее на них излучение, в том числе радиоизлучение, но при сопоставимости размера частиц металла и длины волны излучения практически не происходит отражения, а наблюдается эффективная диссипация энергии в виде тепла.

Введение наночастиц меди в структурированный полимерный материал – мембрану, полученную методом инверсии фаз, позволит получить объект, содержащий микроаналог антенного поля из диффузно распределенных частиц металла в радиопрозрачном материале.

Наночастицы меди, полученные по стандартной методике из пентагидрата сульфата меди в желатиновом растворе и раствора гамма-лактона 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты (витамина С) в растворе гидроксида натрия, имели размеры в диапазоне от 0,2 до 2 мкм. В разных синтезах средний размер частиц различался. Частицы имели вид кубических агрегатов с часто наблюдаемыми винтовыми дислокациями.

Композит получали путем введения в раствор ПВХ в диметилформамиде воздушно сухого порошка наночастиц меди (15 % масс. от массы ПВХ) и перемешивания на магнитной мешалке до получения однородной суспензии. Отливку производили на стеклянные подложки и осаждали в ванне с дистиллированной водой. После промывки и высушивания получены визуально однородные полимерные пленки. Образец сравнения был получен в тех же условиях, без добавления наночастиц. Толщины (0,155 и 0,164 мм) и усадки (80,43 % и 79,30) для нанокompозита и образца сравнения соответственно, сопоставимы. Нет значимых различий в порозности: у металлизированного образца – 84,07 %, у контрольного – 79,08 %. При этом модуль Юнга металлизированного образца вырос на 63 %, а прочность на разрыв на 78 %.

Установлено, что добавление наночастиц меди повышает гидрофильность мембраны. Значения краевого угла упали со 103,37 ° у контрольного образца до 83,75 ° у нанокompозита. Соответственно, на 13 % уменьшилось гидродинамическое сопротивление мембраны и на 15 % увеличился поток через поверхность, что дает дополнительный фактор управления проницаемостью ПВХ мембран, полученных методом инверсии фаз.

УДК 66.095.26

## РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Хина А.Г., Булкатов Д.П., Сторожук И.П.**

Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана  
E-mail: alex\_khina@inbox.ru

**Ключевые слова:** полиэфирсульфоны, молекулярная масса, термические свойства, механические свойства, температура стеклования, физико-механика плёнок, показатель текучести расплава.

Полиэфирсульфоны (ПЭС) - класс аморфных термопластичных полимеров, содержащих в своем составе мостиковые простые эфирные [-O-] и сульфоновые [-SO<sub>2</sub>-] группы, а также ароматические звенья. Благодаря высоким показателям термической и химической стойкости, механической прочности, биосовместимости и диэлектрических свойств, ПЭС нашли широкое применение в таких областях промышленности как автомобильная, аэрокосмическая и медицинская техника, производство спортивного инвентаря, водоочистка, биомедицинские технологии и др. В последнее десятилетие основной интерес исследователей был привлечен к синтезу и модификации высокомолекулярных ПЭС мембранного назначения, в то время как значительно меньшее число работ было посвящено разработке методик синтеза литьевых и экструзионных марок ПЭС.

В представленной работе нами были синтезированы и исследованы ПЭС сополимерного строения получаемые при взаимодействии смеси 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (70% моль.) и 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталата (30 % моль.) с 4,4'-дихлордифенилсульфоном (ДХДФС), величину молекулярной массы которых регулировали за счет контролируемого нарушения эквимольности в соотношении исходных реагентов, используя недостаток до -4% моль. или избыток до +4% моль. ДХДФС по отношению к количеству исходных диолов. Такой подход, помимо регулирования молекулярной массы, позволил получить ПЭС с различными концевыми группами: фенольными или хлорбензольными.

Синтез ПЭС осуществляли по двухстадийной методике. На первой стадии проводили реакцию получения солей исходных бисфенолов при их нагревании с безводным K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в N-метилпирролидоне и удалением выделяющейся воды в течение 6 ч. На второй стадии в реакционную массу добавляли ДХДФС, после чего проводили реакцию полимеризации в течение 4 ч. при 180 °С. Полученные полимеры осаждали в воду, промывали дистиллированной водой от неорганических солей и растворителя и сушили под вакуумом 48 ч. при температуре 120 °С.

Приведенная вязкость 0,5 % масс. раствора ПЭС в диметилформамиде (ДМФА) полученного при эквимольном содержании исходных реагентов составила 1,23 дл/г, что, согласно данным полученным методом гель-проникающей хроматографии, соответствует молекулярной массе 350 кДа. Отклонение от эквимольного соотношения исходных реагентов ожидаемо приводило к закономерному снижению молекулярной массы получаемых ПЭС, что выражалось в снижении приведенной вязкости их 0,5% масс. растворов в ДМФА до 0,24 и 0,28 дл/г при 4% мольн. недостатке или избытке ДХДФС, соответственно.

Теплостойкость полученных ПЭС была оценена с помощью определения их температур стеклования (T<sub>с</sub>) методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Показано, что снижение молекулярной массы не оказало существенного влияния на T<sub>с</sub> ПЭС, которая составила 211 °С для состава с эквимольным соотношением и 209 °С в случае 4% избытка ДХДФС. Аналогично, снижение молекулярной массы ПЭС в определенных пределах не оказало существенного влияния на прочностные характеристики полученных полимерных плёнок ПЭС.

Возможность переработки полученных ПЭС методами литья и экструзии была оценена с помощью исследования показателей текучести их расплавов (ПТР) при температуре 370 °С и нагрузке 5 кг (0,6 МПа). ПЭС, полученный при эквимольном соотношении исходных реагентов, имел ПТР=0,1 г/10мин и оказался непригодным к переработке литьём или экструзией. Однако, при использовании избытка ДХДФС от 1 до 4% моль. наблюдалось закономерное увеличение ПТР вплоть до >50 г/10 мин. Примечательно, что наблюдаемая зависимость нарушалась в случае использования недостатка ДХДФС. Так, ПТР ПЭС, полученных при 1 и 2 % мольн. недостатке ДХДФС составил 5,3 и 14,5 г/10 мин. Однако, при дальнейшем увеличении недостатка ДХДФС наблюдалось снижение ПТР до 4,2 и 0 г/10 мин. в случае использования 3 и 4 % недостатка ДХДФС, соответственно. Выдвинуто предположение о том, что наблюдаемая экстремальная зависимость ПТР от недостатка ДХДФС связана с накоплением концентрации реакционноспособных фенольных групп на концах макромолекул и протеканием при 370 °С реакций разветвления и сшивки.

### Благодарность

Данная работа выполнена в МГТУ им. Н.Э. Баумана за счёт средств федерального гранта Фонда поддержки проектов национальной технологической инициативы (Фонд НТИ) №70-2021-00307 от 17.12.2021г.

УДК541(128+64):539.199

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИАМИНОВ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Цегельская А.Ю.<sup>1</sup>, Никифоров Р.Ю.<sup>2</sup>, Алентьев А.Ю.<sup>2</sup>, Кузнецов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: pech651@yandex.ru

**Ключевые слова:** поликонденсация, полиимиды, бензойная кислота, газоразделение.

Ароматические полиимиды (ПИ) представляют значительный интерес в качестве газоразделительных мембран. ПИ обладают высокой селективностью для некоторых пар газов ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ). Однако проницаемость большинства полиимидных мембран низкая, что ограничивает их применение. Для увеличения проницаемости без существенного снижения селективности используются средства молекулярного дизайна, в частности, подбор изменение химической структуры повторяющегося звена. Введение затрудненных, объемных боковых фрагментов приводит к повышению свободного объема и увеличению проницаемости, а также к улучшению растворимости в органических растворителях, что является важным свойством для получения мембран в виде полимерных пленок и полых волокон. Улучшению растворимости ПИ способствует и введение в структуру шарнирных и гибких фрагментов. Поиск оптимальной комбинации жестких и шарнирных фрагментов для создания ПИ, с удовлетворительными газотранспортными, механическими свойствами, обладающих технологичностью является актуальной задачей газоразделения. Для синтеза ПИ мембран были выбраны мономеры с жесткой структурой: метил-замещенные диаминны и дифенильные диангидриды (рис. 1). Методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (БК), были получены три серии высокомолекулярных ПИ: значения логарифмической вязкости находились в диапазоне 0.4 - 1.8 дл/г.

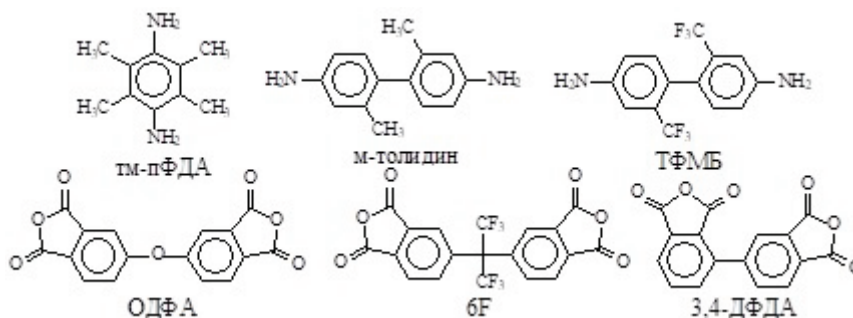


Рисунок 1. Структуры мономеров, используемых для синтеза ПИ

Все синтезированные ПИ хорошо растворимы в амидных растворителях и хлороформе кроме ПИ ОДФА-м-толидин. Полимеры обладают высокими термическими и удовлетворительными механическими свойствами. Исследование газотранспортных свойств показало, что с учетом высокой растворимости ПИ 3,4-ДФДА-тм-ПФДА следует признать перспективными для получения газоразделительных мембран. Проницаемость по газам составляет (баррер): He – 81.5,  $\text{H}_2$  – 134,  $\text{O}_2$  – 29,  $\text{N}_2$  – 7.7,  $\text{CO}_2$  – 184,  $\text{CH}_4$  – 10.8); селективность для пар газов:  $\text{O}_2/\text{N}_2$  – 3.8,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  – 24,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  – 17,  $\text{He}/\text{N}_2$  – 11,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  – 12,  $\text{He}/\text{CH}_4$  – 7.5.

### Благодарность

Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005.

УДК 547.458

## ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

**Черкасова А.В., Копылов А.С., Шершнев И.В., Савко М.А., Соловьева А.Б.**

*ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

*E-mail: anastasiya-cherk@mail.ru*

**Ключевые слова:** хитозан, альгинат натрия, полиэлектролитные комплексы, метиленовый синий, полимерные матричные системы.

Работа посвящена созданию полимерных матричных систем на основе твердых гелей биоразлагаемых полисахаридов – хитозана (ХТ) и альгината натрия (АН), которые могут найти применение как носители для водорастворимых лекарственных веществ. В качестве модельного водорастворимого вещества, обладающего антисептическими свойствами, был использован краситель - метиленовый синий (МС). Такие матричные композиции за счет собственной антибактериальной активности МС и ранозаживляющих свойств используемых полисахаридов могут применяться как стационарные антисептические повязки на кожу пролонгированного действия. Кроме того, благодаря выраженным фотосенсибилизирующим свойствам МС, указанные композиции можно использовать для проведения антимикробной фотодинамической терапии (АФДТ).

Для введения МС были получены твердые гели индивидуальных полисахаридов на основе хитозана и альгината натрия, а также полиэлектролитный комплекс (ПЭК) ХТ и АН в виде пленок толщиной порядка 100 мкм. МС вводили в полимерные матрицы двумя способами: 1) на стадии совместного замешивания растворов полисахаридов и МС, а также 2) методом пропитки готовых пленок полисахаридов раствором МС в воде.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена структура поверхности всех исследуемых в работе полимерных матриц. Показано, что поверхность пленок твердых гелей ХТ и ПЭК, в отличие от АН, имеет большую высоту шероховатости. Основным структурным элементом поверхности ПЭК являются фибриллы и фибриллоподобные образования диаметром 1,5-3 мкм. При этом на фибриллах и между ними могут образовываться нано- и микрополости.

Используемые в работе полисахаридные системы также были изучены с помощью ДТА и ТГА. Согласно данным ТГА наибольшая степень гидратации пленок наблюдается у АН и ПЭК.

Можно полагать, что развитая поверхность и высокая степень гидратации пленок ПЭК обеспечивает носителю на основе таких пленок хорошие сорбционные свойства по отношению к вводимым молекулам МС. Это обуславливает то, что именно в матрицу ПЭК удастся ввести наибольшее количество МС.

Методом спектrophотометрии исследована кинетика выхода МС из матриц полисахаридов в воду. Показано, что скорость выхода МС из матричных композиций в воду зависит как от природы полимерной матрицы, так и от способа введения МС в пленку полимера. При получении композиций методом совместного замешивания растворов наиболее высокие скорости выхода МС в воду наблюдались из образцов твердых гелей ПЭК и АН, сшитого ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Выход МС из матрицы твердого геля АН, полученного в присутствии  $\text{HCl}$ , характеризовался замедленной скоростью. А высвобождение МС в воду из матрицы ХТ в этом случае не наблюдалось. Очевидно, для матрицы ХТ при совместном замешивании растворов полисахарида и МС в результате конкурентных процессов в первую очередь характерно взаимодействие МС с фрагментами матрицы хитозана, а затем взаимодействие фрагментов разных молекул хитозана между собой, что приводит к закреплению МС в образце ХТ. Следует отметить, что в случае пропитки раствором МС готовых пленок полисахаридов метиленовый синий не выходил из матрицы твердого геля АН, полученного в присутствии  $\text{HCl}$  или ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

Таким образом, введение МС в полимерные матрицы на основе индивидуальных полисахаридов (ХТ и АН) и ПЭК позволяет получать твердофазные системы с антибактериальным действием, характеризующиеся разной скоростью выхода активного вещества из полимерной матрицы в водную фазу, которые могут применяться в фотодинамической терапии различных гнойных поражений кожи.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 24-43-00084 «Фотодинамическая терапия хронических гнойных ран с использованием полимерных фотосенсибилизирующих систем на основе красителей»).



УДК 544.723

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛАТА КОБАЛЬТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА

**Черноморова М.А., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А.**

*Южный федеральный университет*

*E-mail: chernomorova.m@mail.ru*

**Ключевые слова:** координационные полимеры; антибиотики; адсорбция; твердофазная экстракция; сорбенты.

В настоящее время антибиотики широко применяются в медицине, животноводстве и сельском хозяйстве. Они лечат инфекционные заболевания и применяются как питательные вещества, которые способствуют росту домашнего скота. Из-за активного использования антибиотики были обнаружены в различных водных средах. Сообщается о наличии антибиотиков в природной и городской воде, концентрация может достигать уровня мг/л. Адсорбция является эффективным методом удаления антибиотиков из-за низкой стоимости, простоты внедрения и возможности повторного использования адсорбента, поэтому важной задачей является разработка эффективных и экономичных координационных полимеров для удаления антибиотиков из сточных вод.

Целью данной работы являлся синтез терефталата кобальта и дальнейшее его использование в качестве сорбента для аналитического определения и удаления антибиотиков цефалоспоринового ряда из сточных вод. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: синтез терефталата кобальта в условиях относительно низких температур, проверка его адсорбционного потенциала и изучение его влияния на антибиотики в водной среде.

В данной работе координационный полимер на основе терефталата кобальта был синтезирован при низких температурах. Его структура была изучена методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Координационный полимер был протестирован в качестве сорбента для извлечения цефалоспориновых антибиотиков из водных растворов. Исследовались цефтриаксон, цефотаксим и цефазолин. На их примере было изучено влияние различных факторов на адсорбцию: начальной концентрации антибиотика, времени контакта и pH среды. Из полученных данных следует, что сорбционная емкость уменьшается с понижением начальной концентрации сорбата. При достижении антибиотиками концентраций 50-100 мг/л происходит резкое увеличение степени адсорбции. При этом наблюдается тенденция к увеличению сорбционной емкости с понижением температуры. Анализируя зависимость степени адсорбции от времени при различных температурах можно сделать вывод, что степень адсорбции для каждого антибиотика выше при более низкой температуре. Большая часть сорбата поглощается в первые 60 минут с последующим постепенным выравниванием и выходом на плато через 75-90 минут. Влияние pH на адсорбцию антибиотиков изучалось в диапазоне от 3,5 до 10,5. Анализируя зависимость степени адсорбции от pH среды можно сделать вывод, что степень адсорбции возрастает в нейтральной и щелочной среде и ниже в случае кислой среды. Изучая кинетику адсорбции был сделан вывод, что процесс адсорбции соответствует кинетической модели псевдо-второго порядка. Анализ изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха показывает, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с моделью Фрейндлиха, поскольку коэффициент корреляции достаточно высок ( $R^2$  более 0,89). Значения коэффициента  $1/n$  колеблются от 0 до 1, что свидетельствует о благоприятных условиях адсорбции. В изученных условиях отрицательные значения  $\Delta G^0$  указывают на самопроизвольный процесс адсорбции. Отрицательные значения  $\Delta H^0$  подтверждают экзотермичность процесса адсорбции. Положительные значения  $\Delta S^0$  указывают на увеличение числа степеней свободы на границе раздела твердое тело–жидкость в процессе адсорбции антибиотиков и отражают сродство сорбата к молекулам сорбента. Полученный координационный полимер обладает хорошей стабильностью и возможностью повторного использования. Регенерированный адсорбент сохранял высокую адсорбционную способность после пяти циклов. Также была исследована возможность разделения цефалоспоринов на хроматографической колонке, заполненной координационным полимером.

Таким образом, координационный полимер на основе терефталата кобальта является эффективным сорбентом для удаления цефалоспориновых антибиотиков из окружающей среды. Координационный полимер обладал высокой адсорбционной способностью (520,0 мг/г). При разделении смеси антибиотиков установлено, что цефазолин элюируется первым, в элюате содержалось 96,7% антибиотика по сравнению с введенным в колонку. Цефтриаксон и цефотаксим были получены в виде смеси содержащей 93,4% и 98,5% цефтриаксона и цефотаксима соответственно от массы введенных в колонку.

### **Благодарность**

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00260).

УДК 54

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Подвальная Ю.В., Черняев Д.А., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: chernyayevda@icp.ac.ru

**Ключевые слова:** полиакрилонитрил, анионная полимеризация, реакция циклизации, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Волокна широкого спектра назначения, в том числе и полимерные, на сегодняшний день востребованы во многих сферах промышленности. Углеродное волокно на основе линейного полиакрилонитрила (ПАН) успешно конкурирует с волокнами на основе других материалов. Одной из реакций, протекающих в процессе получения углеродного волокна, является циклизация нитрильных групп в цепях ПАН. Характер её протекания, а также природа сырья и среда, в которой ведётся технологический процесс, в значительной степени влияют на эксплуатационные характеристики конечного продукта.

Одним из перспективных направлений получения ПАН является синтез с использованием безметаллических инициаторов анионного типа, схожего по химическому и элементному составу с исходным мономером акрилонитрила.

В рамках работы синтезирован и охарактеризован методами дифференциальной сканирующей калориметрии, гель-проникающей хроматографии с детектором светорассеивания и ЯМР-спектроскопии ряд образцов полиакрилонитрила, полученного методом анионной полимеризации под действием бициклических третичных аминов – 1,4-диазабификло[2.2.2]октана (ДАБКО) и 1,8-диазабификло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ). Результаты сопоставлены с характеристиками коммерческого образца ПАН GF (AN316020, GoodFellow, USA).

Таблица 1. Термические характеристики полиакрилонитрила, полученных под действием третичных аминов: ДАБКО (образцы 1-3) и ДБУ (образцы 4-9)

Образец	DB $\pm 0,04$ *	$M_n \cdot 10^{-5}$	$T_{нач}$ , °C	$T_{пик}$ , °C	$T_{кон}$ , °C	$\Delta H$ , Дж·г <sup>-1</sup>
1	0,04	10,6	300,6	316,3	309,4	480,2
2	0,03	13,8	295,2	303,4	319,5	453,0
3	0,06	23,1	298,8	309,1	315,1	474,3
4	0,03	3,78	263,3	268,1	272,3	581,1
5	0,04	3,01	262,5	267,8	271,7	554,2
6	0,07	0,88	260,4	270,4	275,4	553,4
7	0,09	0,55	257,3	267,8	274,2	532,8
8	0,11	0,21	257,3	270,6	280,3	543,4
9	0,14	0,18	217,6	250,2	271,0	437,5
ПАН GF	-	0,80	294,0	308,3	319,7	741,9

\* DB, degree of branching – оценочные значения средней степени разветвления, определены по формуле  $DB = 2R/(2R+L)$ , где R – площадь сигналов  $CH_2$ -группы (2,68 м.д.) в разветвленных звеньях акрилонитрила, а L – площадь сигналов  $CH$ -группы (3,15 м.д.) в линейных звеньях акрилонитрила (рассчитано на основании ЯМР-спектров).

Из результатов сравнения следует, что полимеры, полученные под действием ДАБКО и обладающие более высокой молекулярной массой, демонстрируют теплофизические характеристики, сходные с коммерческим образцом, в то время как образцы полиакрилонитрила, синтезированные с использованием ДБУ, демонстрируют более низкие молекулярно-массовые характеристики и сравнительно низкие значения температуры начала циклизации. Это связано как с их относительно высокой степенью разветвления, так и с более низкой молекулярной массой относительно образцов, синтезированных на основе ДАБКО.

Исследование термического поведения полученных ПАН позволило установить, что с использованием третичных бициклических аминов возможно получение гомополимеров ПАН, по своему термическому поведению схожими с коммерческим образцом, что косвенно свидетельствует о возможности его применения в качестве прекурсора углеродных волокон.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 124020800013-7.

УДК 66.081.6

## ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ С ОБРАТИМЫМИ КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ

**Чеченов И.З., Борисов И.Л.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: chechenov@ips.ac.ru*

Ключевые слова: термопластичные полиуретаны, газопроницаемость, мембраны.

В настоящее время создание полимерных, газоразделительных мембран с высокой проницаемостью, хорошей механической и термической стабильностью является важной научной и прикладной задачей. Полиуретаны являются перспективными материалами для создания газоразделительных мембран, благодаря возможности регулирования физико-механических и транспортных свойств за счет дизайна структуры гибких и жестких блоков основной цепи полимера. Однако ПУ сшитые изоцианатами ограниченно применяются в мембранах, так как имеют относительно низкую газопроницаемость и сложности в переработке из-за необратимой сшивки, а при эксплуатации теряют тепловые и механические свойства.

Для решения данной проблемы были созданы полиуретановые композиции с обратимыми ковалентными сшивками на основе возобновляемого биологического сырья. В первую очередь были исследованы условия синтеза форполимера. Для этого был получен трёхфункциональный мономер с тремя фурановыми и с двумя гидроксильными группами, который в последствии реагировал с преполимером на основе полипропиленгликоля с молекулярной массой 2000 и толуилендиизоцианатом в растворе ДМФА. Далее к 1 моль форполимера было введено 1,5–2–2,5 моль бисмалеимида (БМИ) в горячем растворе ДМФА. После чего горячий раствор выливали во фторопластовую форму и отверждали при 60 °С в течение 48 часов, получая полупрозрачную плёнку. Для синтезированных материалов было определено оптимальное содержание сшивающего агента: 1 моль форполимера к 1,5 моль БМИ.

После конденсации полиуретановая композиция с 1,5 моль БМИ была исследована на газопроницаемость методом Дайнеса-Бэррера по таким газам как: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и CO<sub>2</sub>. Полученные результаты были использованы для сравнительного анализа с литературными данными, где были приведены газоразделительные свойства термопластичных полиуретанов на основе: полиокситетраметилена, поликапролактона, полибутадиенадипата, полигексаметилкарбоната и полидиметилсилоксан-полиокситетраметилена.

На основе полученных данных был сделан вывод, что полиуретаны с обратимыми сшивками являются плёнообразующими полимерами и имеют высокую газопроницаемость по CO<sub>2</sub> в сравнении с другими полиуретанами и приемлемой селективностью по паре газов: CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках Государственного Задания ИНХС РАН.

УДК 615.453.3

## ПОРИСТЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ГРАНУЛЫ ИЗ БИОПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ РАЗНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ. ДЕГРАДАЦИЯ В УСЛОВИЯХ IN VITRO

**Чиканова Е.С., Короткова А.В., Кучеряев К.А., Штанский Д.В.**

*Национальный университет науки и технологий МИСиС*

*E-mail: chikanova.es@misis.ru*

**Ключевые слова:** гидроксипатит, волластонит, хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, гранулы, биоматериалы.

Костные дефекты, особенно критических размеров, возникающие в результате переломов, заболеваний (остеопороз, остеомиелит и остеосаркома) или хирургических вмешательств (резекция опухоли, ревизионная операция), трудно поддаются восстановлению. Поэтому в настоящее время активно ведется разработка новых лечебных препаратов, предназначенных для заполнения и восстановления поврежденной костной ткани. При этом репаративные материалы, предназначенные для этих целей, должны соответствовать ряду требований – быть биосовместимыми, остеокондуктивным, остеогенными и биодеградируемыми, с достаточной механической прочностью и пористостью. Для этого обязательно нужно подбирать составы компонентов с контролируемой скоростью резорбции, чтобы обеспечить равномерное формирование здоровой костной ткани без инкапсуляции материала и образования фиброза.

В настоящей работе в качестве материалов для репаративного остеогенеза были получены композитные гранулы диаметром 4 мм, состоящие из минеральной порошковой смеси гидроксипатита (ГА) и волластонита (ВТ) (массовые соотношения ГА/ВТ - 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0), а также биополимеров – хитозана и карбоксиметилцеллюлозы. Неорганические компоненты состава гранул, обладая разной растворимостью, должны будут обеспечить формирование здоровой костной ткани, хитозан придаст препаратам антибактериальные и противовоспалительные свойства, а карбоксиметилцеллюлоза позволит гранулам сохранять свою форму в течение продолжительного времени при механической нагрузке в месте заполнения.

Целью исследования было изучить скорость in vitro деградации и резорбции образцов в двух модельных биологических растворах – трис-буфере с рН=7.4, который соответствует синовиальной жидкости человека, и изотоническом растворе (0.9%-ый раствор хлорида натрия, «физиологический» раствор) в условиях температуры человеческого тела при 37°C. Общая длительность эксперимента составила 21 день. Через определенные интервалы времени в растворе определяли концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , оценивали изменение рН раствора. Для определения ионов кальция использовали метод с Арсенazo-III, фосфат-ионов – УФ-метод с молибдатом аммония, силикат-ионов – реакцию с молибдатом аммония с добавлением винной кислоты. По полученным данным строили кинетические зависимости рН и концентраций от времени выдерживания образцов в растворах.

В результате было установлено, что гранулы, содержащие в своем составе волластонит в любых соотношениях, сохраняют форму в течение трех недель эксперимента, в то время как образцы из чистого гидроксипатита разрушаются через несколько часов, что связано с меньшими исходными размерами минерального порошка и лучшей гидрофильностью материала. При постепенном удалении полимерной матрицы из состава гранул наблюдается изменение их структуры и морфологии поверхности. Появляются множество углублений, поры становятся более крупными и увеличивается их количество в поле зрения. Оценивая кинетику выхода неорганических ионов, можно сказать, что наблюдается общая закономерность – максимальная концентрация ионов кальция достигается к седьмому дню эксперимента, затем либо выходит на плато, либо незначительно снижается, что может происходить в результате обратной сорбции  $\text{Ca}^{2+}$  поверхностным гидратированным слоем и вторичным фазообразованием. Наблюдаемая концентрация этих ионов зависит от содержания ВТ в составе и уменьшается пропорционально уменьшению его количества. Максимальный выход силикат-ионов в изотоническом растворе наблюдается на пятые сутки, а в трис-буфере на второй день. Тенденция так же зависит от содержания ВТ. Максимальная концентрация фосфат-ионов была отмечена на вторые сутки деградации, затем было отмечено снижение содержания, что может быть связано с процессами вторичного осаждения на поверхности гранул аморфного фосфата кальция. Сравнивая деградацию в двух модельных биологических средах следует отметить, что средняя скорость растворения в изотоническом растворе больше. Таким образом, мы видим, что сочетание веществ с разной растворимостью может контролировать кинетику резорбции и консолидации костной ткани.

### Благодарности

Коллектив авторов выражает глубокую благодарность всем членам научного коллектива НИЦ «Неорганические наноматериалы» за их помощь и ценный вклад в данную работу.

УДК 541(64+127):542.954

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ  
БИФЕНИЛЕНОКСИ(ДИФТАЛЕВОГО) АНГИДРИДА**  
**Чистякова Д.А.<sup>1,3</sup>, Баклагин В.Л.<sup>2</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>1</sup>, Абрамов И.Г.<sup>2</sup>, Пискарёв М.С.<sup>1</sup>,  
Кузнецов А.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Ярославский государственный технический университет

<sup>3</sup>РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова

E-mail: d.chistyakova1352@yandex.ru

**Ключевые слова:** поликонденсация, полиимиды, полиэфиримиды, изомерные диангидриды, ДФДА.

Ароматические полиэфиримиды (ПЭИ) обладают отличными термическими и механическими свойствами благодаря высокой жесткости полимерного звена и сильным межцепным взаимодействиям. Эти же факторы являются причиной плохой растворимости в органических растворителях и очень высоких температур размягчения ПЭИ, а, следовательно, и затрудненной их переработки. Одним из перспективных приемов для получения перерабатываемых ПЭИ без существенного снижения термических свойств является замена при их синтезе диангидридов с 4,4'-положением функциональных групп на их изомеры. В представленной работе были синтезированы три серии ПЭИ на основе изомеров бифениленокси(дифталевого) ангидрида (3,3'-ДФДА, 3,4'-ДФДА, 4,4'-ДФДА) методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты по схеме реакции (рис. 1).

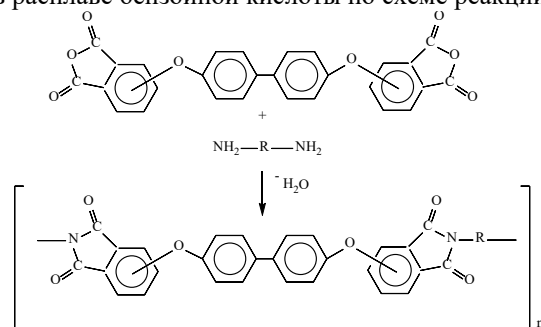


Рисунок 1. Схема реакции синтеза ПИ ДФДА-диамин

Сравнение исследованных термических, механических свойств синтезированных полимеров, а также реологии их расплавов показало, что серия ПЭИ на основе несимметричного 3,4'-ДФДА обладает оптимальным сочетанием термических, механических и переработочных свойств.

**Благодарность**

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005.



УДК 66.095.26.085

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $\text{TiO}_2$ В PET-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**Чичаров А.А., Краснова В.В., Власова А.О., Зайцев С.Д.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*E-mail: alexsandr.tchicharov@yandex.ru*

**Ключевые слова:** контролируемая радикальная полимеризация, фотокатализаторы, PET-RAFT полимеризация, фотоиницирование.

Среди методов контролируемой радикальной полимеризации особенной универсальностью обладает радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT). Она позволяет получать полимеры с заданными свойствами, работает с широким спектром мономеров и допускает использование различных подходов к проведению процесса полимеризации, таких как инициирование процесса фотоиндуцированным переносом электрона / энергии (PET). Сочетание двух этих методов (PET-RAFT) позволяет проводить процесс полимеризации в контролируемом режиме без нагрева системы.

В качестве катализатора диоксид титана вызывает интерес как доступный, дешевый и возобновляемый. Однако у него высокое значение ширины запрещенной зоны (3.5 эВ), а его свойства сильно зависят от размера частиц. Сузить запрещенную зону электронного перехода и повысить эффективность катализатора может модификация наночастиц  $\text{TiO}_2$  полимерной матрицей. Диоксид титана был сополимеризован с гидроксиэтилметакрилатом и акрилонитрилом в различных соотношениях. Полученный твердофазный катализатор инициировал радикальную полимеризацию при облучении УФ. В качестве агента обратимой передачи цепи была выбрана 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота (ЦДТПА). Она относительно устойчива к воздействию УФ-излучения, что позволяет сохранять контроль процесса во времени.

Полимеризация проводилась в кварцевых ампулах в среде аргона. К диметилформамиду добавлялась навеска катализатора (1 мг  $\text{TiO}_2$  / мл), смесь подвергалась УЗ-диспергированию. Далее в смесь добавляли метилметакрилат (трехкратный объемный избыток по отношению к диметилформамиду) и ЦДТПА (0.01 М). Смесь облучали при интенсивном перемешивании в течение определенного времени УФ-лампой ( $\lambda > 280$  нм) на расстоянии 30 см. Конверсию определяли гравиметрически. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гель-проникающей хроматографии.

Конверсионные зависимости имеют линейный вид в полулгарифмических координатах, свидетельствующие о контролируемом режиме процесса. Полидисперсность полученного полимера не превышает 1.6. При использовании катализатора, в состав которого входят звенья акрилонитрила, наблюдается наибольшая скорость процесса, что, предположительно, объясняется меньшей шириной запрещенной зоны – благодаря допирующему действию атомов азота, она снижена до 3 эВ, что делает возможным проведение процесса при облучении видимым светом.

### **Благодарность**

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

УДК 669.017

## НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОСТАТОЧНОГО АЦЕТАЛЬДЕГИДА, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПЭТ КОМПОЗИЦИЯХ

**Шабаетв А.С., Гедуев А.А., Хаширова С.Ю.**

*Кабардино-Балкарский Государственный университет*

*E-mail: albertshabaev53@mail.ru*

**Ключевые слова:** ПЭТ – полиэтилентерефталат, ПТМО – политетраметилеиоксид, АА - ацетальдегид, ЭГ - этиленгликоль, ДЭГ - диэтиленгликоль, газовая хроматография.

На сегодняшний день ПЭТ-тара занимает лидирующее положение среди возможных типов упаковок для газированных напитков, воды, растительного масла и прочих жидких продуктов.

Преимущества пластмассовых упаковок очевидны. Имея основные свойства стеклянных (прозрачность, атмосферостойкость, не пропускаемость посторонних запахов во внутрь и т.д.), ПЭТ упаковки намного легче и не подвержены механическим воздействиям. Кроме того, они могут перерабатываться для повторного использования. Однако технология производства ПЭТ-тары связана с нагреванием ПЭТ-гранулята и пресс-форм, при этом выделяется АА, ЭГ и ДЭГ которые при застывании остаются запертыми в микротрещинах и пустотах полимера. Со временем эти вещества выделяются в окружающую среду и растворяются в хранящихся в этой таре продуктах питания. Последствием этого является токсичность продуктов. Это обуславливает необходимость осуществления аналитического контроля за содержанием этих компонентов в ПЭТ-таре.

Для исследования содержания остаточного ацетальдегида, этиленгликоля и диэтиленгликоля была сконструирована специальная пиролизическая приставка к хроматографу, обеспечивающая нагревание образцов до необходимой температуры и подачу продуктов выделения на газовый хроматограф.

Работа проводилась на хроматографе «ЦВЕТ-800» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой zб-5 (5%-фенол-95%диметилсилоксан) длиной 30 метров при следующих режимах хроматографирования: объемный расход инертного газа-носителя - (30,0±5,0) мл/мин, объемный расход водорода - (30,0±5,0) мл/мин; объемный расход воздуха - (300,0±10,0) мл/мин; температура детектора - 250 °С; температура испарителя - 250 °С; температура термостата колонки - 240 °С

Образцы ПЭТ помещались в стеклянные ампулы диаметром 5-6 мм (масса навески от 10 до 100 мг, в зависимости от чувствительности хроматографа), которые запаиваются на воздухе или в вакууме (в зависимости от поставленной задачи).

После этого ампулы помещаются в пиролизическую приставку и выдерживаются при температуре 250±2 °С в течение 120 мин. Далее происходит вскрытие ампулы с помощью ударного механизма. Образованные в ампуле вещества без потерь попадают через испаритель на хроматограф.

Градуировочные коэффициенты для каждого из компонентов были получены методом абсолютной градуировки с использованием чистых веществ, с помощью которых, с точностью ± 10<sup>-4</sup> мкл рассчитывались их концентрации.

За результат определения градуировочного коэффициента принималось среднее арифметическое значение не менее 10 проб, относительное расхождение между наиболее различающимися которых не превышает 1,5%.

С помощью данной методики были выявлены оптимальные температурно-временные режимы синтеза ПЭТ, обеспечивающие минимальное содержание АА, ЭГ и ДЭГ. Установлена связь между режимами сушки полимеров и их способностью к адсорбированию вредных веществ в упаковочном материале.

При исследовании остаточного содержания АА, ЭГ и ДЭГ для блок-сополимеров и статистических сополимеров с различным процентным содержанием ПТМО было выявлено, что содержание ДЭГ для всех образцов с 50% содержанием ПТМО для блок-сополимеров на порядок меньше чем у образцов с 10% содержанием. Что касается АЦ, то их количества не сильно отличаются в зависимости от процентного содержания последнего. Для статистических полимеров с увеличением процентного содержания ПТМО уменьшается выход, как ацетальдегида, так и диэтиленгликоля в отличие от блок-сополимеров.

Таким образом, предлагаемая нами методика позволяет нам на тонком уровне оценить вклад, как режимов синтеза полимеров, так и условий переработки в изделия на содержание вредных примесей. Кроме этого, имеется возможность оценивать вклад различных полимерных добавок (например, полибутилтерефталат), наполнителей (аэросил, углеволокна, стекловолокна и т.д.) в безопасность изделий.

УДК 577.29

## МОДИФИКАЦИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ ОПТИЧЕСКОГО БИОСЕНСОРА РАЗВЕТВЛЕННЫМИ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЕГО АНАЛИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

**Шакуров Р.И.<sup>1,2</sup>, Сизова С.В.<sup>1,2</sup>, Дудик С.П.<sup>1</sup>, Басманов Д.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт системной биологии и медицины

<sup>2</sup> ФНКЦ физико-химической медицины им. акад. Ю.М. Лопухина ФМБА

E-mail: r.shakurov@sysbiomed.ru

**Ключевые слова:** биосенсоры, фотонные кристаллы, дендримеры, микрофлюидика.

Разработка диагностических методов, основанных на детекции низкомолекулярных соединений в биологических жидкостях, требует инструментов для быстрого и чувствительного обнаружения искомого вещества. Таким инструментом является биосенсор на поверхностных волнах в одномерном фотонном кристалле (ОФК). Рабочей поверхностью биосенсора является завершающий слой многослойной структуры ОФК - слой оксида кремния.

Важнейшими характеристиками, а именно чувствительности биосенсора, являются предел обнаружения и предел количественного определения. Изучаемые биохимические реакции характеризуются малым количеством искомым молекул, а также часто и низкой молекулярной массой, порядка 1кДа. Повысить чувствительность метода можно, создав развитое в пространстве, структурированное покрытие на чувствительной поверхности ОФК, позволяющее максимально увеличить плотность посадки биомолекул.

В данной работе была исследована модификация ОФК с помощью разветвленных полимеров полиэтиленimina (ПЭИ), и сверхразветвленных полимеров – дендримеров полиамидоамина (ПАМАМ). Объектами исследования выступали белковые молекулы (бычий сывороточный альбумин (БСА) и стрептавидин) и короткие олигонуклеотидные последовательности (ОП). Исследуемые растворы пропускались над предварительно модифицированной поверхностью ОФК через микрофлюидную кювету, вызывая, в результате сорбции на модифицированную поверхность ОФК, изменение параметров возбуждения поверхностной электромагнитной волны. Отслеживание результатов изменения этих параметров позволяло получить кривую сорбции биомолекул на модифицированную поверхность ОФК. В качестве независимого метода, подтверждающего создание разветвленной структуры на поверхности ОФК, использовалась атомно-силовая микроскопия в жидкой фазе.

Метод модификации поверхности ОФК ПАМАМ позволил достичь предела обнаружения 20 пг/мл для БСА и предела количественного определения 70 фМ/мл для ОП. В случае модификации поверхности ОФК ПЭИ предел обнаружения составил 100 пг/мл для БСА и предела количественного определения 210 фМ/мл для ОП. При этом, так как модификация рабочей поверхности ОФК ПЭИ происходит непосредственно в микрофлюидной кювете и время, необходимое для модификации, составляет не более 5 минут, то такая методика подходит для разработки экспресс-методов выявления маркерных молекул в биологических образцах .

УДК 54

## ВЛИЯНИЕ ТИПА СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА ТРАНСПОРТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПАРОВ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА

Грушевенко Е.А., Шалыгин М.Г., Грудковская В.К., Токарев П.О., Козлова А.А., Волков А.В.,  
Борисов И.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: mshalygin@ips.ac.ru*

**Ключевые слова:** полидецилметилсилоксан (ПДецМС), сшивающие агенты, полимерные мембраны, проницаемость, летучие органические соединения (ЛОС).

В работе исследован перенос паров различных летучих органических соединений (ЛОС) (толуола, изооктана, октана, бутилацетата) в мембранных материалах на основе полидецилметилсилоксана (ПДецМС), полученного одностадийным методом синтеза по реакции гидросилилирования с использованием различных сшивающих агентов: углеводородных (1,7-октадиен, 1,9-декадиен, 1,11-додекадиен) и силоксановых (дивинилтетраметилдисилоксан, винилтерминированный полидиметилсилоксан  $M_n = 500$  и  $25000$  г/моль). Характеризация синтезированных ПДецМС была проведена методами ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии, сорбционного взаимодействия, РФА, а также исследованием температурных зависимостей фазового состояния (ДСК) и механических свойств (ДМА).

На основании данных ИК и ЯМР спектроскопии показана высокая степень превращения исходных соединений. На ИК-спектрах наблюдаются спектральные признаки полного протекания реакции гидросилилирования: полное отсутствие связей Si-H ( $2168 \text{ см}^{-1}$ ) и образование новых связей -Si-CH<sub>2</sub>- на всех спектрах, а также отсутствие спектральных признаков двойных связей от олефинов для большинства образцов ( $1640\text{--}60 \text{ см}^{-1}$  от C=C и  $910 \text{ см}^{-1}$  CH=CH<sub>2</sub>). Калориметрические измерения образцов полимеров показали наличие фазового перехода первого порядка при температурах порядка 30–40 °С.

Данные сорбции изооктана, н-октана и толуола показали, что изотермы носят выраженный нелинейный характер. Наибольшее набухание образцов наблюдается в присутствии паров изооктана. При достижении давления насыщенного пара были получены рекордные значения объемной доли ЛОС в полимере 0.27 – 0.29, что соответствует объемному набуханию полимера на 35–42%. Наименьшее набухание образцов наблюдается в атмосфере бутилацетата (5.5–7.1%). Полученные изотермы сорбции бутилацетата оказываются близки к линейным, а коэффициент объемного набухания при достижении давления насыщенного пара не превышает 7%. Увеличение длины углеводородной сшивки увеличивает сорбцию и набухание в толуоле и уменьшает набухание в бутилацетате. Интересным является то, что тенденции снижения кажущейся плотности сшивки, набухания и сорбции при увеличении длины углеводородной сшивки воспроизводятся и в случае комбинированной сшивки.

Исследование транспортных характеристик паров ЛОС (октан, изооктан, толуол, бутилацетат) вшитых различными агентами полидецилметилсилоксанах показало высокие значения коэффициентов проницаемости: 63 000–110 000 Баррер для толуола; 66 000–120 000 Баррер для н-октана; 53 000–94 000 Баррер для бутилацетата; 16 000–32 500 Баррер для изооктана. В ряду углеводородных диеновых сшивок коэффициенты проницаемости изученных ЛОС хорошо коррелируют с данными по индивидуальной сорбции: с увеличением длины углеводородной сшивки возрастает величина сорбции растворителя и его коэффициент проницаемости. В ряду образцов с углеводородными сшивками получены наибольшие значения коэффициентов проницаемости бутилацетата (58 690 Баррер), толуола (68 300 Баррер) и н-октана (74 140 Баррер). Наибольшие коэффициенты проницаемости получены для линейного н-октана, а наименьшие для разветвленного изооктана. В случае комбинированной сшивки величины коэффициентов проницаемости паров растворителей имеют большие значения, чем образцы, сшитые одним сшивающим агентом. Тенденция распределения коэффициентов проницаемостей для образцов с комбинированной сшивкой определяется углеводородной сшивкой. Для н-октана наблюдается рост коэффициента проницаемости при увеличении длины углеводородной сшивки.

Полученные высокие значения коэффициентов проницаемости ЛОС и идеальной селективности ЛОС/N<sub>2</sub> (порядка  $10^2$  для изооктана и  $10^3$  для остальных) мембран на основе ПДецМС показывают перспективность их применения для задачи выделения и рекуперации паров ЛОС из отходящих газовых технологических потоков различных нефтехимических производств. В совокупности с данными о набухании полимеров с различными сшивающими агентами в парах ЛОС это позволяет делать предварительный выбор материала, наиболее подходящего для выделения паров конкретных компонентов.

### Благодарность

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-79-10265 (<https://rscf.ru/project/23-79-10265/>).

УДК 54

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO<sub>2</sub> ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ РАБОТЫ МЕМБРАННОГО МОДУЛЯ С УЧЁТОМ ПРИСУТСТВИЯ ПАРОВ ВОДЫ

Мирошниченко Д.В., Шалыгин М.Г., Баженов С.Д.  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
E-mail: dmiroshnichenko@ips.ac.ru

**Ключевые слова:** полимерные мембраны, мембранное извлечение CO<sub>2</sub>, влияние паров воды, математическое моделирование процесса, мембранный модуль.

Несмотря на развитие атомной и альтернативной энергетики, теплоэлектростанции, работающие за счёт сжигания ископаемого топлива (угля, нефтепродуктов или природного газа), в течение длительного времени будут сохранять существенную долю в энергетическом балансе. В этой связи особый интерес представляет снижение эмиссии CO<sub>2</sub> от сжигания органического топлива путём его улавливания и последующего использования или захоронения.

Улавливание CO<sub>2</sub> после сжигания топлива в энергетических установках может являться экономически оправданным при условии невысоких затрат на этот процесс. Перспективным методом является мембранное газоразделение, обладающее рядом преимуществ (простота обслуживания, компактность, лёгкость масштабирования, экологичность) по сравнению с традиционной технологией абсорбционного разделения с применением аминов. Мембраны также хорошо подходят для комбинирования с другими методами разделения и модернизации технологических процессов. Основной проблемой, связанной с применением мембранной технологии для улавливания CO<sub>2</sub> из дымовых газов, является низкое давление исходного газового потока. Сжатие потока дымовых газов связано с очень высокими энергозатратами из-за его большой величины (порядка 10<sup>2</sup> м<sup>3</sup>/с), поэтому в большинстве случаев рассматривается применение вакуума, продувки или их комбинации в дренажном канале мембранного модуля для обеспечения движущей силы процесса.

В большинстве работ, посвящённых мембранному выделению CO<sub>2</sub> из дымовых газов, рассматривается разделение двухкомпонентной модельной смеси N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> с содержанием CO<sub>2</sub> около 10 об.%. В то же время известно, что в дымовых газах всегда присутствуют пары воды, содержание которых сравнимо с количеством CO<sub>2</sub>. Учитывая более высокую проницаемость полимерных мембран для паров воды по сравнению с рассматриваемыми газами, присутствие паров может заметно влиять на показатели мембранного процесса выделения CO<sub>2</sub>. Другим важным, но редко исследуемым, параметром процесса мембранного разделения является режим работы мембранного модуля: прямоток, поперечный ток или противоток. В связи с этим в работе было теоретически исследовано влияние присутствия паров воды и режимов работы мембранного модуля на показатели мембранного процесса выделения CO<sub>2</sub> из дымовых газов. Математическое моделирование выполнено для случая одностадийного разделения с применением промышленно выпускаемых газоразделительных мембран на основе полифениленоксида, полидемитилсилоксана и сополимера на его основе (мембрана МДК-1), мембраны Polaris<sup>TM</sup> (производство компании MTR, США).

Результаты моделирования показали, что присутствие паров воды улучшает массоперенос CO<sub>2</sub>, что позволяет снизить требуемую площадь мембран и увеличить конечное содержание CO<sub>2</sub> в отводимом потоке для его дальнейшего использования или захоронения. Сравнение трёх режимов работы мембранного модуля показало, что для всех рассмотренных мембран при низких значениях степени извлечения CO<sub>2</sub> наименьшая требуемая площадь мембран будет в случае прямотока. По мере увеличения степени извлечения наиболее выгодным становится режим противотока. Таким образом, снижение капитальных затрат может быть обеспечено за счёт организации нужного режима в зависимости от заданных требований по степени извлечения CO<sub>2</sub>. В случае рассмотрения многостадийного разделения также возможна оптимизация процесса путём применения различных режимов работы мембранных модулей на каждой из стадий разделения.

### Благодарность

Работа выполнена за счёт средств государственного задания ИНХС РАН (FFZN-2022-0004 Улавливание и утилизация диоксида углерода №123012300040-4).



УДК 678.021

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
МИКРОСФЕР ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫХ  
ГИБРИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОПЛАСТИН  
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**Шальгина Т.А., Дудник А.И.**

*Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева*

*E-mail: leonova.ta@inbox.ru*

**Ключевые слова:** полиэфирэфиркетон, графеновые нанопластины, многостенные углеродные нанотрубки, углеродная оболочка, электропроводность, горячее прессование.

Разработка электропроводящих полимерных композиционных материалов на сегодняшний день является важной и актуальной задачей современного материаловедения. Такие материалы имеют важное значение в различных областях науки и техники. Одним из вариантов их использования может являться разработка актуаторов для интеллектуальных систем раскрытия трансформируемых конструкций космического аппарата. Для обеспечения плавного и контролируемого раскрытия необходимо обеспечить фиксацию упругого элемента (исполнительного устройства) в напряжённо-деформированном состоянии и предотвращение резкого высвобождения накопленной механической энергии.

Одним из решений этих задач является использование актуатора с регулируемыми физико-механическими свойствами, которые изменяются под воздействием внешней энергии, например, тепловой. При нагреве материала актуатора происходит плавное снижение модуля упругости и, следовательно, сопротивляемости актуатора напряжённому состоянию упругого элемента, обеспечивая плавность раскрытия. Инициация данного процесса с помощью теплового воздействия (наиболее применимо в космическом пространстве) может быть реализована двумя способами: раскрытие трансформируемой конструкции непосредственно от солнечной энергии или с использованием внешних нагревательных элементов. В этом контексте возникает вопрос о том, как обеспечить нагрев материала без использования внешних нагревательных элементов, минуя воздействие солнечной энергии. Один из подходов предполагает разработку материала, обеспечивающего резистивный нагрев при прохождении через него электрического тока. Важно отметить, что добавление электропроводящих дисперсных наполнителей в полимерную матрицу уменьшает электрическое сопротивление композита. Уменьшение электрического сопротивления в объёме полимерной матрицы связано с образованием трёхмерной дисперсной структуры из частиц наполнителя. Однако непосредственное введение частиц наполнителя в полимерное связующее или расплав полимера не гарантирует формирования прямого контакта между частицами наполнителя в объёме матрицы из-за процесса физического взаимодействия жидкости с поверхностью твёрдого тела (смачивания). В результате образуется полимерная прослойка между частицами дисперсного наполнителя, что препятствует прохождению электрического тока и делает модификацию полимера электропроводящими наполнителями менее эффективной.

Таким образом, настоящая работа направлена на разработку технологии получения электропроводящего композита, в котором реализуется прямой контакт между частицами дисперсного наполнителя. В основу разрабатываемой технологии положены принципы формирования предварительного покрытия микросфер ПЭЭК углеродными материалами на основе графеновых нанопластин и многостенных углеродных нанотрубок и технологии горячего прессования для переработки композита в готовое изделие. Используя данную технологию, были получены образцы ПЭЭК@ГНП/МУНТ в виде тонких пленок толщиной до 0,2 мм и дисков толщиной до 3 мм. Обнаружено, что увеличение концентрации наполнителя на основе ГНП/МУНТ до 3 вес. % приводит к увеличению модуля упругости пленок при растяжении на 25 %. Увеличение концентрации наполнителя до 5 вес. % приводит к снижению сопротивления до 79 Ом. Получен ПКМ с высоким модулем упругости при растяжении равным 1000 МПа, твердостью по Шору 75 Д и низким сопротивлением равным 79 Ом, при предварительной обработке микросфер ПЭЭК 5 вес % гибридной смеси на основе ГНП/МУНТ с соотношением компонентов 50/50, используя технологию горячего прессования при давлении 115 кпуд/см<sup>2</sup> и температуре 280 °С.

#### **Благодарность**

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

УДК 541.64

## МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ И СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ

**Шамсутдинова Р.Н.<sup>1,2</sup>, Солдатова А.Е.<sup>1</sup>, Цегельская А.Ю.<sup>1</sup>, Монахова К.З.<sup>1</sup>, Буртъ Е.С.<sup>3</sup>,  
Плиско Т.В.<sup>3</sup>, Бильдюкевич А.В.<sup>3</sup>, Кузнецов А.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

<sup>2</sup> Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА Российского Технологического  
Университета

<sup>3</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси

E-mail: rshamsutdinova2001@gmail.com

**Ключевые слова:** полиимиды, поликонденсация в активной среде, мембраны для первапорации.

Ароматические полиимиды – класс полимеров, сочетающих уникальные свойства: высокие термические характеристики, механические свойства, фото-, радиационную стойкость, возможность использования в экстремальных условиях. Одним из перспективных направлений использования ПИ является области газоразделения и первапорации, благодаря их высокой селективности в данных процессах. Следовательно, ПИ являются перспективными объектами в качестве мембранных материалов для улавливания диоксида углерода, концентрации и извлечения спиртов из биомассы для получения биотоплива, удаления летучих органических соединений из сточных вод и разделения алифатических и ароматических изомеров, что важно для получения сырья для химической промышленности. Кроме этого, в последнее десятилетие для данной цели активно изучаются полиимиды сложной топологии, в том числе разветвленной структуры.

Для целей данной работы были синтезированы и исследованы сильноразветвленные полиимиды, а также был синтезирован мономер – тетраамин с кардовым фрагментом 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] (Рисунок 1). В данной работе полиимиды сильно разветвленной (СР) структуры были использованы как сшивающие агенты для создания тонкопленочных мембран для разделения смеси вода-изопропиловый спирт на основе линейного полиимида, синтезированного из 3,4-оксидианилина (3,4-ОДА) и диангирида 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевого ангидрида) (диангидрид А). СР ПИ был синтезирован с использованием оригинального метода высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты на основе синтезированного тетраамина и диангирида А. Были исследованы термические свойства и механические свойства мембран. Установлено, что введение СР приводит к формированию более неоднородной рыхлой ячеистой структуры по сравнению с исходной мембраной на основе линейного полиимида. Обнаружено, что при увеличении содержания СР наблюдается увеличение нормированной удельной производительности для всех составов разделяемой смеси, особенно в случае мембраны с добавкой 20 % СР. Содержание воды в пермеате также немонотонно увеличивается при 12 и 30 % воды в исходной смеси, проходя через максимум при 10 % добавки СР ПИ. Показано, что мембраны с добавками 5-20 % СР ПИ характеризуются более высоким индексами нормированной по толщине эффективности первапорации, по сравнению с исходной мембраной.

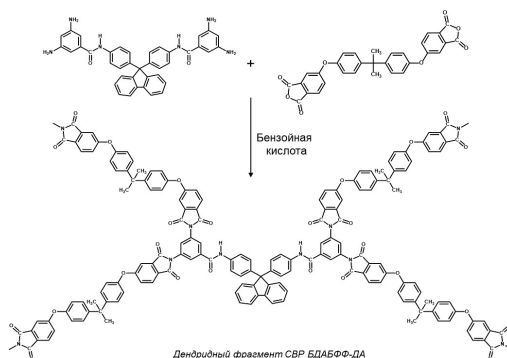


Рисунок 1. Схема синтеза СР ПИ

### Благодарность

Работа в части синтеза и исследования линейного ПИ выполнена при поддержке совместного гранта РФФИ-БРФФИ № 20–53–04022 (Россия)-X21PM-058 (Беларусь), в части синтеза и исследования СРП - в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005.

УДК 665.7.038.64

## СПЕЦИФИКА СИНТЕЗА ВЯЗКОСТНЫХ ПРИСАДОК К МАСЛАМ НА БАЗЕ ПОЛИАЛКИЛ-МЕТАКРИЛАТОВ МЕТОДАМИ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ

**Шанвар С.,<sup>1</sup> Колякина Е.В.,<sup>1</sup> Перепелицина Е.О.<sup>2</sup> Гришин Д.Ф.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

<sup>2</sup> *ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

*E-mail: sameehshanwar.1995@gmail.com*

**Ключевые слова:** минеральное масло, полиалкилметакрилаты, вязкость, индекс вязкости, деструкция.

Стабильное экономическое развитие страны непосредственно связано с рациональным использованием природных ресурсов. В этой связи современные задачи нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей направлены на улучшение качества нефтепродуктов, в том числе нефтяных масел. Один из путей усовершенствования технологических характеристик минеральных масел и расширения ресурса их работоспособности в двигателях внутреннего сгорания состоит во введении в их состав многофункциональных присадок на полимерной основе. Основная роль полимерных присадок заключается в улучшении вязкостно-температурных свойств масел, такие присадки называются модификаторами вязкости. К маслам, содержащим модификатор вязкости, предъявляются жесткие требования по механической, термической и термоокислительной стабильности.

Предложены два подхода контролируемой радикальной полимеризации (обратимое ингибирование и обратимая передача цепи) для синтеза модификаторов вязкости на основе сополимеров эфиров метакриловой кислоты фракции C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> линейной и разветвленной структуры с четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Синтез линейных и разветвленных сополимеров в условиях обратимого ингибирования проводился в присутствии источника стабильных нитроксильных радикалов – С-фенил-N-трет-бутилнитрона (ФБН). Регулятором молекулярно-массовых характеристик в процессах обратной передачи цепи являлся 2-пропил-2-цианодитиобензоат (ПЦБ). В качестве инициатора радикальной полимеризации применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), роль сшивающих агентов, позволяющих синтезировать разветвленные полимеры, выполняли бифункциональные мономеры (дивинилбензол и этиленгликольдиметакрилат).

Проанализировано влияние молекулярно-массовых характеристик присадок и их топологии на степень загущения средневязкостного компонента масла или индустриального масла, а также вязкостно-температурные свойства указанных нефтепродуктов. Показано, что наибольшей загущающей способностью обладают полимеры с высокими значениями молекулярных масс (50 – 100 тысяч Да) и широким молекулярно-массовым распределением. В случае использования низкомолекулярных образцов существенного повышения вязкости и индекса вязкости масла можно добиться путем увеличения концентрации присадок. Вместе с тем разветвленные полимеры обладают меньшей загущающей способностью при высоких температурах в сравнении с линейными полимерами с сопоставимой молекулярной массой, данный эффект обусловлен большей компактностью разветвленных структур. Компактность разветвленных полимеров была оценена на основе анализа их гидродинамических и конформационных свойств (вязкостный фактор Зимма, кажущаяся плотность, константа Хаггинса, вязкостный гидродинамический радиус).

Выявлены закономерности влияния концевых групп, входящих в состав полимеров, и молекулярно-массовых характеристик присадок на их стабильность к механической, термической и термоокислительной деструкции. Установлено, что линейные полимеры с низкими значениями молекулярных масс и полидисперсностью независимо от выбранного способа получения обладают большей стойкостью к механической, термической и термоокислительной деструкции. При этом масло, загущенное разветвленными полимерами, обладает самокомпенсирующимися свойствами в отношении индекса вязкости при механической деструкции присадки в масле.

УДК 541.64:661.634

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ БЛОКСОПОЛИЭФИРОВ ДИХЛОРАНГИДРИДОМ ЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Келвин Нжеква, Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Дауров А.А. Бесланеева А.Н.  
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
E-mail: ah\_shaov@mail.ru

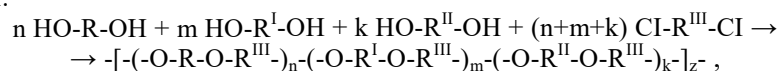
**Ключевые слова:** блоксополиэфиры, химическая модификация, дихлорангидрид циклогексилфосфоновой кислоты.

Высокомолекулярные соединения можно модифицировать принципиально двумя способами: физическим и химическим.

С целью выяснения характера влияния фосфорорганического фрагмента (остатка циклогексилфосфоновой кислоты) на физико-химические свойства блоксополиэфиров (БСПЭФ) была проведена химическая модификация полимеров на основе дифенилолпропана (БСПЭФ-Д) и фенолфталеина (БСПЭФ-Ф) путем введения дихлорангидрида циклогексилфосфоновой кислоты на стадии синтеза блоксополимеров.

Исходный дихлорангидрид циклогексилфосфоновой кислоты (ДХА ЦГФК), использованный для химической модификации блоксополиэфиров, получали по известной методике (Соборовский Л.З., Зиновьев Ю.М. Дихлорангидрид циклогексилфосфоновой кислоты (циклогексилдихлорфосфиноксид). – Методы получения химических реактивов и препаратов. – М. – 1965. – Вып.12. – С. 66-67.).

Схему синтеза фосфорсодержащих блок-сополимеров (ФОП) в общем виде можно представить следующим образом:



где R – остаток олигосульфона или олигокетона; R<sup>I</sup> – (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C=CCl<sub>2</sub>; R<sup>II</sup> – остаток диана или фенолфталеина; R<sup>III</sup> – смесь остатков ДХА изо- и терефталевой, а также циклогексилфосфоновой кислот.

Зависимость выхода фосфорилированного блоксополиэфира на основе дифенилолпропана приведена на рисунке 1.

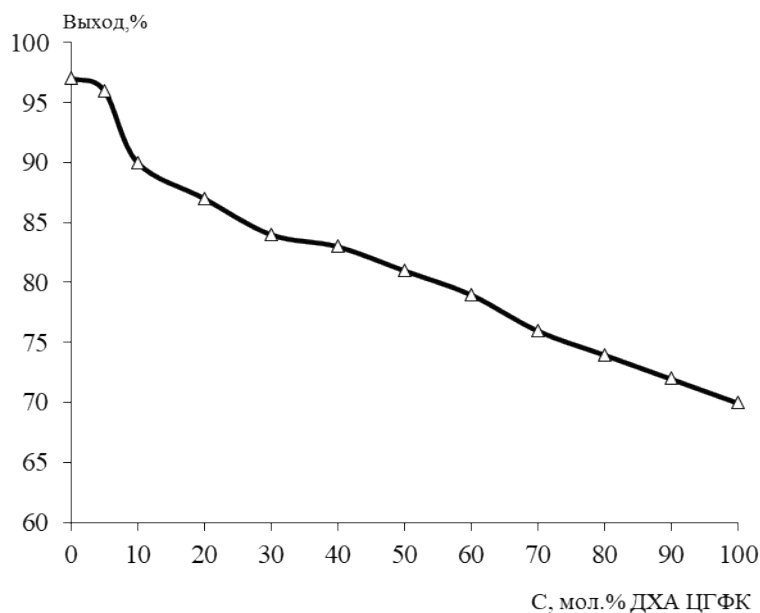


Рисунок 1. Зависимость выхода фосфорсодержащего блоксополисульфонарилата на основе диана от мольной концентрации ДХА ЦГФК (ФОП-Д)

Реакцию проводили, как и в случае синтеза самих блок-сополимеров, в две стадии: на первой высокотемпературным способом получали олигосульфен со степенью конденсации 10 и олигокетон со степенями конденсации 1, 5, 10, 20; на второй методом низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации в среде дихлорэтана получены химически модифицированные блоксополимеры.

УДК 620.30

## ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

**Шарапова А.А., Кудрявцева Е.В., Буринская А.А.**

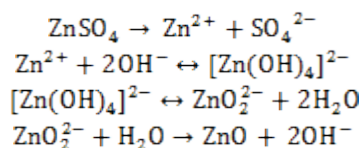
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: sharapova.2@mail.ru

**Ключевые слова:** наночастицы, оксид цинка, поливиниловый спирт.

Частицы в наноразмерной форме обладают усиленными и уникальными свойствами благодаря удельной площади поверхности, значительно превышающей аналогичный показатель для микрочастиц. Вследствие этого, наночастицы способны в большей степени сорбировать токсичные вещества, выделять ионы, участвовать в химических и фотохимических реакциях. Поэтому наночастицы оксидов металлов, в том числе оксида цинка ZnO, вызывают большой интерес в научном сообществе в связи с их уникальными электронными, химическими и физическими свойствами.

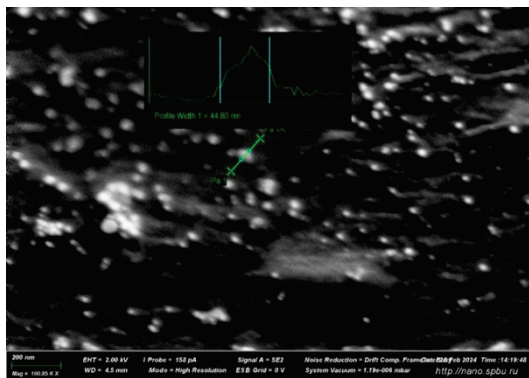
В настоящей работе химический синтез наноразмерных частиц оксида цинка осуществлялся путем восстановления катионов цинка из водного раствора сульфата цинка. Для обеспечения нужного значения pH использовали гидроксид натрия.



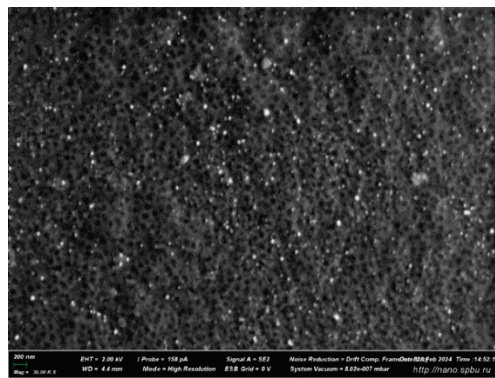
В качестве прекурсора использовали сульфат цинка ZnSO<sub>4</sub> (0,0008M). Для предотвращения агрегации частиц и сохранения их стабильности и монодисперсности использовали стабилизирующие агенты в концентрации 0,1%, таких как поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпироллидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ), желатин, глицерин и альгинат натрия. В качестве восстановителя использовали D-глюкозу C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.

В ходе реакций цвет коллоидных растворов менялся от бесцветного до тёмно-янтарного с экстинкцией при длине волны λ = 310–350 нм, что соответствует поверхностному плазменному резонансу наночастиц ZnO.

Полученные коллоидные растворы на основе стабилизатора поливинилового спирта (ПВС) с концентрацией соли цинка 0,0008 М и соотношением прекурсора к восстановителю 1:80 были использованы для модификации целлофановой пленки и натурального шелка. Размеры наночастиц, определенные на электронном микроскопе Merlin, составили в среднем 10–45 нм. На рис. 1 представлены микрофотографии наночастиц ZnO, полученных при исходной концентрации соли цинка 0,0008 М.



а



б

Рис. 1. Микрофотографии полученных наночастиц ZnO:

а – натуральный шелк; б – целлофановая пленка

Подтверждена стабильность полученных коллоидных растворов в течение 12-ти месяцев.

Полученные коллоидные растворы могут быть применены для придания повышенной устойчивости полимерных материалов к УФ-излучению.



УДК 665.45

**ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗИНОВЫХ КРОШЕК И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ  
КАК МОДИФИКАТОРОВ ДОРОЖНЫХ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ  
Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Ибрагимов К.Е., Гасанов С.Л., Асланова З.А.**

*Институт экологии и природных ресурсов Министерства науки и образования Азербайджана  
E-mail: sharifova54@mail.ru*

Ключевые слова: битум, наполнитель, модификатор, асфальт-бетон, полимер.

Асфальтобетонное покрытие, как материал, обладающий высокими эксплуатационными свойствами широко используется в строительстве дорог. Постоянное увеличение автомобильного потока повышает нагрузку на дорожное полотно, приводящую к преждевременному износу и необходимости его ремонта. На сокращение срока службы дорожного покрытия влияют и недостаточно высокие показатели качества окисленного дорожного битума. В этой связи, на сегодняшний день в области дорожного строительства наиболее остро обозначились две проблемы в двух как-будто бы различных, но связанных между собой сферах деятельности.

В дорожной-это проблема битумных вяжущих, свойства которых определяют срок службы асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог.

В экологической – проблема утилизации изношенных шин, полимеров, огромное количество которых образуется в процессе эксплуатации автомобильной техники и в быту.

Наиболее распространенным способом улучшения качества дорожных битумов является их модифицирование поверхностно-активными веществами, наполнителями, а также полимерными добавками или отходами их производства и применения. Широкое использование за последние 20-25 лет объясняется доступностью производства многотоннажных синтетических полимерных материалов, а также передачей битуму присущих полимерам ценных свойств: пластичности, прочности, стойкости к старению и агрессивным средам. Как известно, ежегодно во всем мире наращивается объем производства различных полимеров, используемых в народном хозяйстве. Именно эти полимеры, используемые в быту и имеющие широкое распространение, являются на сегодняшний день интенсивными загрязнителями окружающей среды. Каждый полимер имеет свой ресурс вторичной переработки, по истечении которого становится непригодным для дальнейшего использования и подлежит утилизации.

Таким образом, разработка новых составов битум-полимерных вяжущих для асфальтобетонов, используемых в верхних слоях дорожного покрытия является актуальной задачей. В этой связи, целью данной работы явилось использование бытовых полимерных отходов и крошек изношенных шин для модификации битумных вяжущих, улучшающих эксплуатационные свойства асфальтобетонных покрытий.

В лабораторных условиях получены три образца асфальтобетона: классическим общепринятым способом, где в качестве минерального наполнителя использованы отходы вскрышной породы алунита; на основе модифицированного резиновыми крошками битума; на основе битума, модифицированного смесью резиновых крошек и бытовых полимерных отходов. Во всех случаях качественные показатели полученных образцов соответствуют ГОСТам.

Практическое претворение в жизнь полученных научных результатов, несомненно, способствует оздоровлению окружающей среды Западного региона республики и даст определенный экономический эффект.

УДК 547.639.5

**ПОЛИАМИДОАМИННЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ С ЯДРОМ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫМИ СУБСТРАТАМИ**  
**Шиабиев И.Э., Падня П.Л., Мостовая О.А., Стойков И.И.**

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова  
E-mail: shiabiev.ig@yandex.ru

Ключевые слова: тиакаликс[4]арен, дендример, ПАМАМ, ДНК, лизоцим, связывание, самосборка.

Пристальное внимание учёных, работающих в самых разных областях науки, направлено в последние десятилетия на синтез и изучение свойств дендримеров – полимерных гиперразветвлённых синтетических молекул с повторяющейся структурой. По сравнению с обычными полимерами их структура чётко определена и прямо контролируется на этапе синтеза, они монодисперсны и симметричны. Дендримеры способны связывать субстраты различными способами: как с помощью функциональных групп на своей поверхности, так и посредством включения в своё внутреннее пространство. К одним из наиболее известных и широко распространённых дендримеров относятся полиамидоаминные (ПАМАМ) дендримеры. Однако, несмотря на огромный потенциал в области связывания и доставки биологических важных субстратов, практическое применение ПАМАМ дендримеров на данный момент оказывается ограничено из-за наличия у них ряда недостатков. Самым существенным из недостатков является повышение *in vivo* и *in vitro* цитотоксичности дендримеров при переходе от низших генераций к высшим, и соответственно, высокая токсичность дендримеров высших генераций. Другой проблемой при использовании дендримеров является высокая стоимость, обусловленная большим количеством повторяющихся синтетических процедур и сложностью очистки наиболее используемых высоких генераций. Таким образом, большие перспективы для применения должны иметь дендримеры, эффективно связывающие целевые субстраты уже в низких генерациях.

Нами предложено заменить ядро в структуре ПАМАМ дендримеров, в качестве которого обычно выступают простейшие диамины (этан-1,2-диамин, бутан-1,4-диамин, гексан-1,6-диамин), на макроциклическую платформу тиакаликс[4]арена. Производные тиакаликс[4]арена могут быть легко и с высокими выходами получены в различных стереоизомерных формах (*конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*), что позволит получать дендримерные производные различной формы: от классической «истинно симметричной» (*1,3-альтернат*) до амфифильной (*конус*), включая структуры с нарушенной симметрией (*частичный конус*). Благодаря легкой функционализации этой макроциклической платформы становится возможным варьирование различных структурных факторов (размер и генерация молекулы, ее гидрофильно-липофильный баланс, природа терминальных функциональных групп и их расположение в пространстве и т.д.), что открывает возможность поиска оптимальных дендримерных структур, способных к эффективному взаимодействию с биомолекулами. В дополнение к этому, внутреннее пространство дендримеров будет увеличено за счёт присутствия макроциклического ядра. Данный подход объединит преимущества дендримеров и тиакаликсаренов и нивелирует их недостатки, что позволит получать низко-токсичные дендримеры, обладающие увеличенным внутренним пространством, способные к эффективному многоточечному взаимодействию с субстратами уже в низких (первая–третья) генерациях.

В настоящей работе разработаны подходы к синтезу ПАМАМ дендримеров с ядром тиакаликс[4]арена в стереоизомерных формах *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Комплексом спектральных и физических методов (УФ и флуоресцентная спектроскопия, динамическое светорассеяние, электронная микроскопия, спектроскопия КД) изучено взаимодействие полученных ПАМАМ дендримеров первой генерации с макроциклическим ядром с биологически важными субстратами – модельной ДНК и лизоцимом. Установлены константы и механизм взаимодействия, оценены размер и форма образующихся в результате самосборки частиц, а также выявлены уникальные свойства полученных супрамолекулярных систем.

**Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-20067, <https://rscf.ru/project/21-73-20067>.

УДК 544.171.44

## XPS И XANES ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА CO/PAN

**Шишлов И.В., Шматко В.А., Яловега Г.Э.**

*Южный федеральный университет*

*E-mail: shishlov@srfedu.ru*

**Ключевые слова:** композит Co/PAN, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), near edge X-ray absorption fine structure (XANES), электронная структура.

В данной работе проведено исследование атомной и электронной структуры композита Co/PAN (0,4% Co) на основе анализа XPS и XANES экспериментальных данных.

Композит был получен в виде тонкой плёнки. Для приготовления плёнок использовались: полиакрилонитрил (PAN) в качестве органической матрицы, хлорид кобальта  $\text{CoCl}_2$  в качестве модифицирующей добавки и диметилформамид в качестве растворителя. Плёнки Co-содержащего PAN формировались под воздействием некогерентного ИК-излучения в условиях низкого вакуума. ИК-отжиг проводился в два этапа: первый при  $T = 250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$  и  $t = 5\text{--}20$  мин и второй при  $T = 350\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  и  $t = 2\text{--}10$  мин [Yalovega G, Semenistaya T. Chemical Bonding Specifics of Hybrid Metal-Polymer Nanocomposites Based on Cobalt Nanoparticles and Polyacrylonitrile: X-Ray Spectroscopy Investigation. SSP 2016;257:175–8. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.257.175>].

Регистрация XPS спектров проводилась при различных значениях энергии фотонов на станции Material Science Синхротронного центра Elettra при давлении остаточных газов в камере  $\sim 10^{-10}$  мбар. В ходе проведённых исследований проведен анализ Co2p-, Co3p-, O1s-, C1s-, N1s- линий XPS и для композита Co/PAN. Рентгеновские спектры поглощения за K-краем кобальта получены на станции КМС-2 синхротронного источника BESSY – 2.

Анализ полученных экспериментальных XPS – спектров проведён с вычитанием фона методом Ширли, с использованием разложения на составляющие формы Гауссиана. Установлено, что углерод образует C=C, C-N и C=N связи. Данные, полученные из XPS-спектров C1s при различной энергии фотонов, свидетельствуют о том, что по глубине композита химическое состояние углерода не меняется. Азот находится в пиррольной и пиридиновой формах, что свидетельствует о раскрытии нитрильной группы и общей циклизации структуры с образованием системы полисопряжённых связей. Химическое состояние азота по глубине композита несколько меняется, появляется состояние, соответствующее энергии связи 403 эВ. Кобальт преимущественно находится в степени окисления Co<sup>2+</sup>. Появление линий кислорода может быть объяснено остаточными газами в камере ИК-отжига. Fingerprint анализ (метод отпечатка пальца) XANES спектров за K-краем кобальта композита подтверждает выводы, полученные анализом XPS-спектров о степени окисления кобальта – кобальт преимущественно в композите находится в состоянии 2<sup>+</sup>, ионы кобальта имеют октаэдрическое окружение.

УДК 661.728.7;691.175

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Мясоедова В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> АО ГК «Титан»

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

E-mail: myasoedova.vv@titan-group.ru

Ключевые слова: порошковая целлюлоза, наноцеллюлоза, термопласты, эластомеры, композиты.

Целлюлоза, будучи основным и самым распространенным на Земле органическим полимером, привлекает все возрастающее внимание исследователей и в различных отраслях промышленности. Россия, как известно, богата не только углеводородными сырьевыми ресурсами, но и значительной долей мировых запасов древесины. Переработка однолетних и многолетних лигноцеллюлозных растений создает возможность возобновления и неисчерпаемую базу для производства различных материалов на основе целлюлозы. Дополнительные возможности для применения создаются при использовании вторичных ресурсов также хлопкопрядения, целлюлозно-бумажных производств для получения разнообразных изделий с заданными свойствами.

Порошковые целлюлозные материалы в зависимости от структурных особенностей можно классифицировать на порошковую, кристаллическую и фибриллярную, а также микро- и наноцеллюлозу.

К основным свойствам порошковых целлюлозных материалов относят сверхпрочность, псевдопластичность и сверхлегкость. Они способны улучшать свойства самых разных материалов, делая возможным создавать материалы с качественно и количественно новыми характеристиками. Также для композитных материалов, наполненных порошковыми целлюлозными материалами, крайне важны способность к растворению, морфология частиц и степень их полимеризации, нетоксичность и экологичность.

Порошковая целлюлоза обладает рядом уникальных свойств и характеристик, которые делают ее широко используемым продуктом в различных отраслях промышленности.

Для создания полимерных композитов дисперснонаполненных целлюлозой используют термопласты, терморектопласты и эластомеры. Около 90% публикаций, посвященных целлюлозным композитам, содержат сведения об использовании термопластичной матрицы. Целлюлозу вводили в термопластичные полимеры различной химической природы, например, полиэтилен, полипропилен, полиамид, полистирол, поливиниловый спирт, полилактид, поликапролактон, полибутиленадипинат-ко-терефталат, акрилонитрил-бутадиенстирол.

Большинство термопластов, используемых в настоящее время, являются неполярными. Полиолефины, например, представляющие собой наиболее распространенный вид синтетических полимеров применяются в различных областях деятельности. Хотя гидроксильные группы целлюлозы в структуре ее молекул имеют гидрофильный характер, большинство полимерных матриц термопластов представлены полимерами гидрофобного характера. Для улучшения механических свойств композитов, наполненных целлюлозой с термопластичной матрицей, необходимо использовать дополнительные ингредиенты, либо контролировать химическую структуру целлюлозного наполнителя. Например, для совмещения микрофибриллярной целлюлозы с полипропиленовой матрицей использовали компатибилизаторы. При такой модификации композита увеличение прочностных характеристик происходит благодаря укреплению границы раздела фаз между наполнителем и матрицей. Микрофибриллярную целлюлозу обрабатывали смесью ПАВ перед компаундированием с матрицей из линейного полиэтилена низкой плотности. Повышение армирующей способности в данном случае происходит из-за снижения агломерации целлюлозы и равномерного распределения в матрице.

В настоящее время в композиционных составах при производстве эластомеров, в частности, синтетических каучуков и композитов на их основе широко используются волокнистые и порошкообразные наполнители различной природы. Во всех известных способах порошкообразную целлюлозу вводили в крошку каучука на стадии выделения из латекса перед подачей его на коагуляцию. Достигнуто наполнение порошком целлюлозы до 90–95 мас. % в каучуки. Применение порошкообразного органического наполнителя на основе целлюлозы в процессе коагуляции позволяет снижать расход коагулянта вплоть до исключения его из процесса выделения каучука из латекса. Зачастую для введения наноцеллюлозы в эластомеры необходимо использование компатибилизаторов. Технологии получения инновационных целлюлозных композитов являются, безусловно, междисциплинарными и могут применяться для формирования, например, биосенсоров. В таких случаях бактериальную целлюлозу или наночастицы вводят в проводящие полимеры, например, в полианилин или полиэтиленмин. Таким образом, многообразие возможных форм и составов композитов с использованием порошковой целлюлозы, наноцеллюлозы, микрокристаллической целлюлозы на основе полимеров различной химической природы открывает широкие возможности для получения разнообразных композитов многоцелевого назначения.

УДК 54

## СТИМУЛИРОВАННАЯ УЛЬТРАЗВУКОМ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОВОЛОКОН ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОМ БАРИЯ

**Шуайбов А.О.<sup>1</sup>, Селимов Д.А.<sup>1,2</sup>, Рабаданова А.А.<sup>1</sup>, Абдурахманов М.Г.<sup>1</sup>, Гюлахмедов Р.Р.<sup>1</sup>,  
Оруджев Ф.Ф.<sup>1,2</sup>, Собола Д.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова, ДФИЦ РАН

E-mail: [abdulatip37@mail.ru](mailto:abdulatip37@mail.ru)

**Ключевые слова:** ПВДФ, ВаTiO<sub>3</sub>, пьезофотокатализ, нановолоконная композитная мембрана, AOPS (передовые процессы окисления), фотокатализ.

Загрязнение водной оболочки Земли, в связи с быстрой индустриализацией и модернизацией современной жизни, представляет серьезную проблему, влекущую за собой негативные последствия. В связи с этим разрабатываются новые эффективные подходы по удалению загрязнителей из водной среды. Среди известных химических подходов передовые процессы окисления (AOPS) привлекают особое внимание, протекающие за счет гидроксильных радикалов. Традиционно гидроксильные радикалы в AOP могут генерироваться химическими, электрохимическими или фотохимическими путями. Одним из перспективных методов очистки является технология фотокатализа, протекающая за счет поглощения фотона света участвующего в возбуждении и образование электрон-дырочных пар, которые взаимодействуют с молекулами воды, образуя высокореактивные окислительные формы. В последние годы в центре внимания ученых находятся материалы обладающие пьезофототронным эффектом то, есть способных генерировать переменное внутреннее электрическое поле за счет преобразования механической энергии в сочетании с фотоэлектрическими свойствами. ПВДФ является одним из наиболее привлекательных и хорошо изученных кандидатов на применение в области сбора механической энергии среди полимерных материалов. Однако полимер не обладает фотокаталитическими свойствами в связи с чем его используют в качестве матрицы для инкапсуляции фоточувствительных материалов. Титанат бария (ВаTiO<sub>3</sub>) является перспективным пьезофоточувствительным катализатором для инкапсуляции в полимерную матрицу. ВаTiO<sub>3</sub> представляет собой многофункциональный сегнетоэлектрический материал, перовскит типичной структуры (ABO<sub>3</sub>), обладающий превосходным пьезоэлектрическим коэффициентом.

В данной работе методом электропрядения была синтезирована нановолоконная композитная мембрана ПВДФ/ВаTiO<sub>3</sub>. Характеризация методом СЭМ показала агрегации наночастиц приведшие к деформации и уменьшению диаметра почти в 2.9 раза, методами спектроскопии комбинационного рассеяния и FTIR показано, что композит кристаллизовался в основном в пьезоактивные β- и γ-фазы. При помощи *in situ* температурных измерений FTIR, дополненных спектрами ДСК исследован механизм фазовых превращений и кристалличность. Исследование каталитических свойств показало, что композиты ПВДФ/ВаTiO<sub>3</sub> обладают высокой пьезофотокаталитической активностью при разложении МБ (2.5 мг/л). Скорость реакции пьезофотокатализа увеличилась в 2.87 2.71 3.7 и 2.57 раз по сравнению с фотолизом, сонолизом, фотокатализом и пьезокатализом. Синергетический эффект равняется 34.2%. Были измерены электрические сигналы изготовленного пьезоэлектрического наногенератора (ПЕНГ) из композита ПВДФ/ВаTiO<sub>3</sub>, полученные ультразвуковым воздействием. Максимальная амплитуда пьезоэлектрического сигнала составила 19 В, это доказывает что генерируется пьезопотенциал который участвует в каталитической реакции разложения. Исследован механизм разложения красителя для процессов пьезокатализа и пьезофотокатализа с использованием ловушек на активных окислительные формы. Результаты показали, что в обоих процессах доминирующую роль играют ·ОН радикалы.

### Благодарность

Исследования выполнены при поддержке гранта РФ № 22-73-10091.



УДК 54.05

## ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИАМИДА МЕТОДОМ СМЕШЕНИЯ В РАСПЛАВЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛАМЕНТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Шульгин А.В.,** **Прядезников Б.Ю.,** **Молоканов Г.О.,** **Селякова Д.Ю.,** **Молоканова (Москалюк) О.А.**

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

*E-mail: ashulgin@kantiana.ru*

**Ключевые слова:** полиамид, экструдер, термодеструкция, деструкция полимеров, филамент, фильерная вытяжка, механические свойства.

В качестве модельной полимерной матрицы в работе использовался – полиамид ПА 6.6-Л. Химическое волокно на основе полиамида 6.6, содержащий модифицирующие добавки, улучшающие литьевые характеристики и облегчающие выемку готовых изделий из пресс-форм. Применяется в изготовлении под давлением различных изделий и деталей, применяемых в машиностроении, автомобильной промышленности, приборостроении, товаров народного потребления.

Предварительно с целью удаления конденсированной воды полимер подвергался сушке в сушильном шкафу UT-4830V при температуре 80 °С в течение 14 ч.

Для отработки технологических режимов смешения и экструзии использовался лабораторный двухшнековый компаундер Xplore MC 15 HT с объемом загрузки 15 мл.

Первой задачей в работе было установление оптимальных температурно-временных параметров переработки полиамида расплавленным методом. Для этого были реализованы два вида экспериментов:

1) оценка реологического поведения ПА в режиме последовательного контролируемого нагрева и охлаждения в диапазоне температур от 230 до 310 °С. В процессе эксперимента фиксировались температурный профиль камеры экструдера, крутящий момент на шнеках (сопротивление шнеков вращению в процессе смешения полимера). Скорость вращения шнеков составляла 50 об/мин;

2) оценка времени «жизни» (условий начала деструкции) при смешении в расплаве при заданной температуре 230, 260, 300 °С. В изотермическом режиме фиксировался крутящий момент на шнеках, через 1, 8 и 20 минут после начала смешения производилась выгрузка материала и оценка цвета полимера в зависимости от времени и температуры переработки. Скорость вращения шнеков составляла 50 об/мин.

По итогам первой части работы были установлены следующие температурно-временные параметры переработки ПА расплавленным методом с использованием лабораторного микросмесителя: температурный диапазон переработки от 230 до 260 °С, время смешения не более 8 мин, общее время нахождения полимера в камере экструдера не более 20 мин.

Второй задачей было выявление оптимальных режимов приемно-тянущего устройства марки Xplore Fiber Line Winder Unit при экструзии филаментов. Использовались фильеры диаметром 0,25 мм и 0,75 мм. Скорость намотки в диапазоне от 25 до 125 м/мин. Скорость вращения шнеков при экструзии составляла от 5 до 10 об/мин. Таким образом были получены филаменты с различной степенью фильерой вытяжки в диапазоне от 0,02 до 0,26 мм. Далее была проведена оценка дрейфа диаметра филамента по всей длине с использованием микрометра с дискретностью измерений 0,01 мм.

Деформационно-прочностные характеристики филаментов при растяжении определялись с использованием универсальной испытательной машины Instron 34-TM10 по ГОСТ 6611.2-73. Зажимная длина – 100 мм, скорость растяжения - 500 мм/мин.

На основе полученных данных было показано, что при изготовлении филаментов из фильеры 0,25 мм, имеют кратность фильерной вытяжки находится в диапазоне от 2 до 10, в зависимости от скорости приемно-тянущего устройства. При получении филаментов из фильеры 0,75 мм, возможность получить кратность фильерной вытяжки в диапазоне от 3 до 15. Были установлены зависимости прочности при разрыве и удивление при разрыве от кратности фильерной вытяжки и определены оптимальные режимы приемно-тянущего устройства, обеспечивающие повышение прочностных характеристики филамента.

Полученные данные в дальнейшем будут использоваться при создании полимерных композиционных материалов на основе полиамида и высокодисперсных наполнителей.

### Благодарность

Работа выполнена в лаборатории «Полимерные и композиционные материалы «Smart Textiles» МНИЦ «Когерентная рентгеновская оптика для установок Мегасайенс» БФУ им. И. Канта в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

УДК 547.639.5+541.64

## НА ПУТИ ЭВОЛЮЦИИ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ: УНИКАЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[N]АРЕНОВ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

**Шурпик Д.Н., Александрова Ю.И., Махмутова Л.И., Ахмедов А.А., Мостовая О.А., Стойков И.И.**  
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова  
E-mail: dnshurpik@mail.ru

**Ключевые слова:** олигомеры, супрамолекулярная химия, тиолы, макроциклы, пиллар[5]арены.

Макроциклические системы на основе циклофанов уже на протяжении 50 лет представляют интерес для создания функциональных материалов биомедицинского назначения. Потребовалось почти тридцать лет для того, чтобы проводимые фундаментальные исследования нашли применение в фармакологии и медицине. Однако в последнее время всё больший интерес исследователей привлекают самособирающиеся и самоорганизующиеся органические супрамолекулярные архитектуры. Они находят применение в создании "интеллектуальных" функциональных материалов, что является актуальной задачей современного материаловедения. В последние годы пристальное внимание при разработке подобных материалов уделяется супрамолекулярным полимерам, построенным по принципу комплексов типа «гость-хозяин». В отличие от традиционных полимеров, получаемых полимеризацией мономера, супрамолекулярные полимерные материалы формируются за счёт супрамолекулярной самосборки. Построенные по принципу «гость-хозяин» супрамолекулярные полимеры приобретают ряд уникальных свойств, таких как управляемый процесс сборки-разборки материала, чувствительность к изменению окружающей среды, способность встраивать и удерживать в своей структуре дополнительные молекулы (например лекарственные вещества) и т.д.

Нами предложено и реализовано использование замещённых парациклофанов - пиллар[n]аренов в качестве мономерного звена самособирающихся супрамолекулярных полимеров. Материалы, полученные на основе этих систем, продемонстрировали уникальные свойства. Так, с помощью пиллар[5]аренов, содержащих тиольные и тиоэфирные фрагменты, а также ряда ионов металлов установлены закономерности нековалентной сборки. Также продемонстрирована способность синтезированных соединений к самосборке в наноразмерные супрамолекулярные архитектуры различной морфологии. Установлено, что большинство полученных материалов не проявляют статистически достоверной цитотоксической активности во всем диапазоне исследованных концентраций (10-500 мкг/мл).

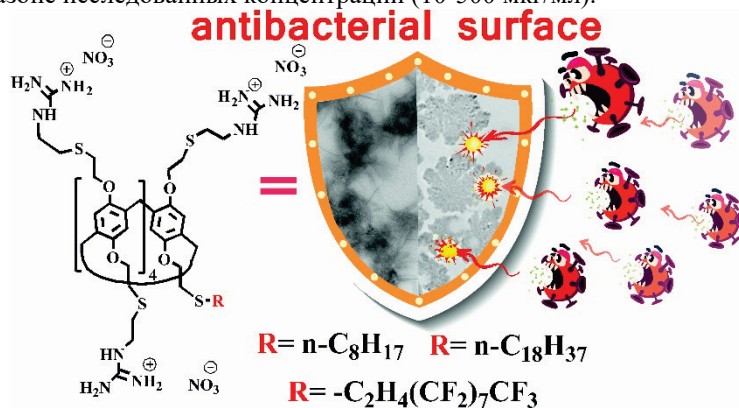


Рисунок 1. Антибактериальная супрамолекулярная полимерная система на основе пиллар[5]арена

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения замещённых пиллар[n]аренов в качестве универсальных синтетических блоков для конструирования биомедицинских систем нового поколения.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-73-00161.

УДК 678.686

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭПОКСИФУРАНОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 И ДИФУРФУЛИДЕНАЦЕТОНА

**Юманова Л.А., Васильева С.Ю., Насакин О.Е.**

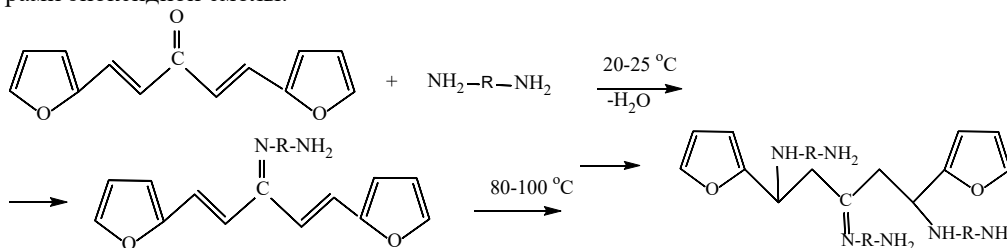
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

E-mail: Lyuba.yumanova@mail.ru

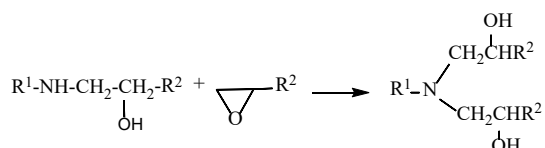
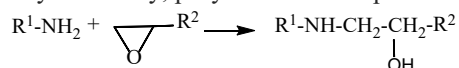
**Ключевые слова:** эпоксифураны, эпоксидная смола, дифурфулиденацетон, полиэтиленполиамн, свойства.

Фурановые смолы благодаря своим исключительным качествам, включая высокую термическую стабильность, химическую стойкость и низкую усадку, часто используются при создании композитов, клеев, замазок и покрытий. Однако они имеют ряд недостатков, которые ограничивают их применение в промышленности. К этим недостаткам относятся: хрупкость, низкая адгезия, относительно большая усадка при отверждении смол. Одним из перспективных путей устранения этих недостатков является их химическая модификация. При этом удается сочетать высокие теплофизические свойства фурановых полимеров с эластичностью, хорошей адгезией к различным поверхностям. Одним из методов модификации фурановых смол, является получение полиэпоксифурановых композиций. Эпоксидные смолы, не смотря на ряд прекрасных физико-механических показателей, имеют отрицательные свойства – высокую вязкость, что ухудшает технологические параметры, относительно низкую трещиностойкость и ударную вязкость композитов, горючесть. В связи с этим, представляет интерес разработка новых полимерных материалов на основе смесей эпоксидных и фурановых смол, например дифурфулиденацетона (ДФА).

Полиэпоксифураны получали смешением в разных пропорциях эпоксидной смолы ЭД-20 и ДФА. В качестве отвердителя добавляли полиэтиленполиамин (ПЭПА). Отверждение эпоксифуранов проводили ступенчато: сначала при комнатной температуре 20-25 °С в течение 2 ч и 4-6 ч при температуре 80-100 °С. Это связано с тем, что на первой стадии ДФА активно вступают в реакцию с аминами. Предположительно, на первой стадии между кетонной группой ДФА и амином протекает реакция с образованием азометина и выделения воды. При этом, неизрасходованные первичные аминные группы могут реагировать с эпоксидными группами смолы ЭД-20. При нагревании, аминные группы отвердителя ПЭПА могут взаимодействовать с непредельными группами ДФА с образованием аминифурановых аддуктов. Ниже приведена схема их образования. Полученные аддукты являются активными модификаторами эпоксидной смолы.



Отверждение эпоксидных смол включает в себя стадии образования линейных молекул и пространственную сшивку, результатом которой является образование трехмерной сетки зацеплений.



Полученные полиэпоксифураны представляли собой глянцевые темного коричневого цвета жесткие полимеры с температурой стеклования 65-75°С, прочностью при разрыве 55-70 МПа, прочностью при сжатии 112-139 МПа.

УДК 620.181.4

## ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА УСИЛЕНИЯ БЕЛОЙ САЖИ В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ РЕЗИНАХ НА ПРИМЕРЕ МАРОК НО-68 И 7В-14

**Мясникова Н.С., Шестаков И.Н., Абашева К.В.**

*Федеральный научно-производственный центр «Научно-исследовательский институт прикладной химии»  
E-mail: nata7958011@gmail.com*

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук, белая сажа, кремнекислотный наполнитель, технологические свойства, морозостойкие свойства, адгезионные свойства.

Резины марок 7В-14 и НО-68 широко применяются при изготовлении резинотехнических изделий промышленного назначения (рукава, формовые детали, конвейерные ленты, прорезиненные ткани, защитные покрытия и т.д.), в рецептуре которых принято использовать бутадиен-нитрильный каучук - жесткую марку БНКС-18АН (вязкость по Муни 90-120 ед.). Это подразумевает применение стадии предварительной пластикации каучука (в случае вальцевого смещения) или многостадийные режимы смещения с охлаждением (резиносмеситель) в технологии изготовления резиновых смесей на ее основе.

Следует отметить, что переработка мягкого каучука марки БНКС-18АМН (вязкость по Муни 40-60 ед.) не вызывает принципиальных затруднений. Однако, при прямой замене каучука жесткой марки БНКС-18АН на мягкую марку БНКС-18АМН в рецептуре данных резин наблюдается изменение всего комплекса технических характеристик. При соответствии упруго-прочностных и вулканизационных параметров, значений набухания в полярных и неполярных средах модельных резин происходит снижение стойкости к динамическим нагрузкам, ухудшение адгезионных и морозостойких показателей резин. Это вызвано отличиями микроструктуры каучуков различных групп вязкости: сополимеры БНК низкой вязкости отличаются большими значениями полидисперсности и содержанием низкомолекулярных фракций, высокой разветвленностью.

В настоящей работе показано, что при использовании в рецептуре мягких БНК при сохранении прочностных характеристик возможно улучшение технологических характеристик резин марок 7В-14, НО-68. Это достигается путем введения в рецептуру небольших добавок белой сажи любой марки, в представленной работе использованы наполнители У-333 и БС-100.

Предложена модификация резины 7В-14, заключающаяся в построении рецептуры на мягкой марке БНКС-18АМН с добавлением 10 масс.ч. наполнителя марки У-333. Это приводит к увеличению коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при минус 45 °С (Кв) на 150 % (0,5 усл. ед.) по сравнению с требованиями к серийной резине (0,2 усл. ед.). Сохраняется уровень прочностных и адгезионных показателей модифицированной резины 7В-14 к материалу Сталь 08кп через клей Лейконат. Адгезионная прочность дублированных образцов с капроновой технической тканью увеличивается на 54 %.

Подобный эффект усиления наблюдается при модификации смесей бутадиен-нитрильных каучуков с другими каучуками. На примере рецептуры резины марки НО-68, представляющей комбинацию каучуков БНКС-18АН и полихлоропрена, показана возможность ее модификации с целью улучшения технологических, прочностных и морозостойких показателей модельной резины. При построении рецептуры на мягкой марке БНКС-18АМН с добавлением 5 масс.ч. наполнителя марки БС-100 наблюдается сохранение всего комплекса физико-механических свойств (в том числе параметра «остаточная деформация сжатия») и увеличивается Кв при минус 50 °С на 75 % (0,35 усл. ед.) по сравнению с требованиями к серийной резине.

Предположительно, эффект усиления при введении белой сажи в бутадиен-нитрильные резины марок 7В-14 и НО-68 на основе мягкой марки БНКС-18АМН обусловлен упорядочиванием микроструктуры каучука, повышением гибкости цепей вследствие сорбции неупорядоченной молекулярной части сополимера на частицах кремнекислотного наполнителя.

УДК 678.8

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПВДФ И ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПЬЕЗОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РОДАМИНА Б

**Магомедова А.Г., Оруджев Ф.Ф.**

*Дагестанский государственный университет*

*E-mail: asiyat\_magomedova1996@mail.ru*

**Ключевые слова:** окисление, пьезокатализ, умные материалы, поливинилиденфторид (ПВДФ), гематит, маггемит, родамин Б.

Разработка "умных" материалов, реагирующих на раздражители и эффективно разрушающих органические загрязнители, в настоящее время является важной задачей. Особое преимущество имеют гибридные функциональные материалы, сочетающие в себе свойства 2-3 материалов.  $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является весьма перспективным материалом благодаря своим магнитным свойствам и узкой запрещенной зоне, что делает его идеальным кандидатом для фотокатализа. Однако использование этих катализаторов может привести к тому, что загрязняющие вещества в воде будут находиться в виде частиц, что ограничивает возможность их вторичной переработки. Поэтому композитные материалы на основе полимеров, обладающих нетоксичностью, биосовместимостью и химической инертностью, дают значительные преимущества в этой области. Среди них ПВДФ, благодаря своим свойствам, является отличным выбором в качестве матрицы для  $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Высокопористые мембраны на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) с добавкой наноразмерных частиц немагнитных и магнитных оксидов железа синтезированы комбинированным методом фазового разделения нерастворителем (NIPS) и термоиндуцированного фазового разделения (TIPS) техникой рачельного ножа. Полученные мембраны были охарактеризованы с помощью SEM, EDS, XRD, IR, спектроскопии диффузного отражения и флуоресцентной микроскопии. Показано, что мембраны обладают высокой долей электроактивной фазы, которая увеличивается максимум до 96% при добавлении 2 мас.% наночастиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Показано, что допирование ПВДФ наночастицами способствует уменьшению размера пор в мембране. Все мембраны проявляли пьезокаталитическую активность при деградации родамина Б. Степень деградации увеличивалась с 69% при использовании мембраны из чистого ПВДФ до 90% при использовании композитной мембраны. Природа добавки не повлияла на пьезокаталитическую активность. Было установлено, что основными химически активными веществами, ответственными за разложение родамина Б, являются  $\cdot\text{OH}$  и  $\cdot\text{O}_2^-$ . Также было показано, что в пьезокаталитических условиях композитные мембраны генерируют пьезопотенциал около 2,5 В.

### **Благодарность.**

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10091).



СОЗДАЕМ УСЛОВИЯ ДЛЯ РОСТА



**ТИТАН**  
группа компаний



ГК «Титан» – российский динамично развивающийся нефтехимический холдинг, реализует импортозамещающие проекты в мало-, средне- и крупнотоннажной химии

СОЗДАЕМ УСЛОВИЯ ДЛЯ РОСТА



**ТИТАН**  
группа компаний



**ГК «Титан»** – системообразующая компания, которая занимается производством химической и нефтехимической продукции, представлена в 8 субъектах РФ



СОЗДАЕМ УСЛОВИЯ ДЛЯ РОСТА



**ТИТАН**  
группа компаний

**ГК «Титан»** создает промышленные кластеры и инфраструктуру в регионах присутствия, развивает нефтехимический комплекс страны и является лидером по выпуску ряда продуктов нефтехимии



**СОЗДАЕМ УСЛОВИЯ ДЛЯ РОСТА**



**ТИТАН**  
группа компаний

**ГК «Титан» реализует экологические, социальные и импортозамещающие инвестиционные проекты**

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Абдрахманова А.Э., Сотов А.В., Зайцев А.И., Попович А.А.</i> АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА	3
<i>Алексян К.В., Самойлова Н.А., Абушахманова З.Р., Масталыгина Е.Е., Пантюхов П.В.</i> МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА	4
<i>Абызова Е.Г., Петров И.С., Бриль И.И., Чешев Д.Л., Иванов А.А., Хоменко М., Аверкиев А., Фаткуллин М.И., Коголев Д.А., Большасов Е.Н., Маткович А., Чен Дж., Родригес Р.Д.</i> ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ	5
<i>Агоева Э.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А.</i> ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА ГУАНИДИНИЛИРОВАНИЯ ХИТОЗАНА МЕТАКРИЛАТОМ ГУАНИДИНА	6
<i>Лолаева А.В., Живчикова А.Н., Теплякова М.М., Сагдуллина Д.К., Кузнецов И.Е., Аккуратов А.В.</i> АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ТИАЗОЛТИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	7
<i>Алакаева Д.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Парчиева М.М., Ялхороева М.А.</i> СИНТЕЗ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СО-ПОЛИАРЕЛЕНЭФИРКЕТОНОВ	8
<i>Алентьев А.Ю., Сырцова Д.А., Никифоров Р.Ю., Рыжих В.Е., Белов Н.А., Волкова Ю.А., Пономарев И.И.</i> ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	9
<i>Алентьев Д.А., Возняк А.И., Борисов И.Л., Белов Н.А., Алентьев А.Ю., Бермешев М.В.</i> МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ СО СПЕЦИФИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ	10
<i>Алферов Д.Л., Рыбля А.А., Лебедева А.А., Биличенко Ю.В.</i> МЕТАКРИЛОВЫЕ МОНОМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ КЛИК-РЕАКЦИЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	11
<i>Старостин Н.П., Аммосова О.А., Данзанова Е.В.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ СВАРКЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВОЗДУХА НИЖЕ РЕКОМЕНДУЕМЫХ	12
<i>Андреев А.А., Дьяконов А.А.</i> ВЛИЯНИЕ ДИТИОДИМОРФОЛИНА И ПЕРОКСИДА ДИКУМИЛА НА ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛЬНОГО ЭЛАСТОМЕРА СО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ	13
<i>Андреянов Ф.А., Лунин А.О., Алентьев Д.А., Борисов И.Л., Волков А.В., Алентьев А.Ю., Никифоров Р.Ю., Бермешев М.В.</i> ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕНИЛ-2-МЕТАНОЛА, СОДЕРЖАЩИЕ АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ	14
<i>Аниськова В.А.</i> ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ МОДИФИКАТОРАМИ	15
<i>Анохина Т.С., Гришков О.Л., Ершова Т.О., Анисимов А.А., Волков А.В., Музафаров А.М.</i> ПЛОСКИЕ И ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛЕСЕСКВИОКСАНОВ (Л-ПФСС)	16
<i>Антилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Васильев И.Ю., Попов А.А.</i> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРУЗИЕЙ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ РАСПЛАВА	17
<i>Антипова К.Г., Крупнин А.Е., Храмова Е.А., Григорьев Т.Е.</i> КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА, НАПОЛНЕННЫЕ ПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПОЛИЛАКТИДА	18
<i>Анишин В.С., Дьяконов В.А., Зелененко Г.О., Назаров Е.С.</i> ДЛИТЕЛЬНОЕ ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ФЕНОЛТРИАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ	19
<i>Аргунова А.Г., Петухова Е.С., Федоров А.Л., Петрова П.Н., Слепцов В.В.</i> РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МАРОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА	20
<i>Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т.</i> ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ СКОРЛУПОЙ ФУНДУКА	21



<i>Архипцев И.С., Бондаренко И.А., Иванов В.С.</i> НЕГОРЮЧИЕ РЕАКТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕВОГО MF/UP-СВЯЗУЮЩЕГО	22
<i>Астафьева С.А., Лебедева Е.А., Иванова Е.В., Трухинов Д.К., Князев Н.С., Малкин А.И., Четкин В.А., Коротков А.Н.</i> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛБУТА- ДИЕНСТИРОЛА И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНЕТИТОМ	23
<i>Афаунов Ш.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Мусов Х.В., Мусов И.В., Мурзаканова М.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПЭТФ	24
<i>Ахмадуллин Р.М., Волков И.В., Мусин И.Н., Лисаневич М.С., Ахмедьянова Р.А.</i> ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА 4,4'-ДИХЛОРИДИФЕНИЛСУЛЬФОНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИФЕНИЛСУЛЬФОНА	25
<i>Ахмадуллин Р.М., Волков И.В., Мусин И.Н., Лисаневич М.С., Ахмедьянова Р.А.</i> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛА	26
<i>Ахметова А.И., Попова Е.В., Тихомирова В.Е., Ильина И.Ю., Кост О.А., Яминский И.В.</i> АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ ДЦРНК В РАСТЕНИЯ	27
<i>Романюк Н.А., Ачох А.Р., Бондарев Д.А., Куренная Е.В., Шарафан М.В.</i> ТРАНСПОРТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ	28
<i>Ачох А.Р., Бондарев Д.А., Мельников С.С.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГОМОГЕННЫХ БИСЛОЙНЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	29
<i>Алентьев А.Ю., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Шалыгин М.Г., Волков А.В., Баженев С.Д.</i> МЕМБРАННОЕ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЕ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	30
<i>Анохина Т.С., Борисов И.Л., Шалыгин М.Г., Белов Н.А., Vanerjee S., Баженев С.Д.</i> РАЗРАБОТКА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	31
<i>Байгильдин В.А., Шакирова Ю.Р., Туник С.П.</i> СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ	32
<i>Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.Ю., Байказиев А.Э., Кожемова К.Р., Санакоева М.О., Виндижева А.С.</i> НОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КЕТОКСИМАТНЫЕ ГРУППЫ, ИХ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	33
<i>Балагова М.З., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.</i> ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ - ОЛИГОФУРИТ	34
<i>Балькаев Д.А., Зимин К.С., Ларионов И.С., Ахметова Д.И., Амиров Р.Р., Антитин И.С.</i> ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА	35
<i>Баннов А.Г.</i> ПЕРКОЛЯЦИЯ В СИСТЕМАХ «ДИЭЛЕКТРИК-ПРОВОДНИК» И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ	36
<i>Баранник А.А., Механиков И.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i> АНИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ L-CYS - AGNO <sub>3</sub> ГИДРОГЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ОДНОСТАДИЙНЫМИ МЕТОДОМ	37
<i>Барышева А.В., Суворов С.С., Воротынцева А.В., Мокрецов Н.Д.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИСИЛАЗАНА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПЛЕНОК ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ	38
<i>Баско А.В., Лебедева Т.Н., Ильасова А.Н., Юров М.Ю., Почивалов К.В.</i> КОНТРОЛИРУЕМОЕ НАБУХАНИЕ МОНОЛИТНЫХ ПЛЕНОК КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАН ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА	39
<i>Басов Б.А., Макарова К.Т., Моисеев К.М., Осипков А.С.</i> МЕТОД ПОЛЯРИЗАЦИИ ПВДФ ПЛЕНОК В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА	40
<i>Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А.</i> АППРЕТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН	41
<i>Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Кодзокова М.Х.</i> МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН АППРЕТАМИ	42

<i>Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У.</i> НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА НИТРИЛОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ	43
<i>Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Кодзокова М.Х.</i> ОБРАБОТКА АППРЕТАМИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ	44
<i>Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У.</i> СПОСОБЫ СИНТЕЗА АМИНОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ	45
<i>Беева Д.А., Беев А.А., Хаширова С.Ю., Борисов В.А.</i> ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА	46
<i>Беева Д.А., Беев А.А., Хаширова С.Ю., Борисов В.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА	47
<i>Беева Д.А., Беев А.А., Хаширова С.Ю., Борисов В.А.</i> УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И МЕТОДЫ ЕГО РЕЦИКЛИНГА	48
<i>Беева Д.А., Беев А.А., Хаширова С.Ю., Борисов В.А.</i> ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА	49
<i>Беева Д.А., Беев А.А., Хаширова С.Ю., Борисов В.А., Карданова Р.А.</i> ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА	50
<i>Белецкий Е.В.</i> ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ	51
<i>Белов Н.А., Алентьев А.Ю., Никифоров Р.Ю., Сырцова Д.А., Рыжих В.Е., Макрушин В.П., Матсон С.М., Скрялева Е.А., Гайдар А.И.</i> СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНА), ОБРАБОТАННЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫМ ФТОРОМ В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПЕРФТОРДЕКАЛИНА	52
<i>Белов Н.А., Алентьев А.Ю.</i> ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ И ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ В МЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ. ОБЗОР	53
<i>Беляева А.А., Аверчук А.С., Коржикова-Влах Е.Г., Салмина А.Б., Морозова С.М.</i> МУЛЬТИСТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(N- ИЗОПРОПИЛ-АКРИЛАМИДА) ДЛЯ КЛЕТОЧНЫХ СКАФФОЛДОВ И АКТЮАТОРОВ	54
<i>Беляков А.Н., Марков М.А.</i> ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИКИ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГТД С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЛИТЬЕВЫХ ФОРМ ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА	55
<i>Бердюгин А.И., Пидотова Д.А., Перевалов А.В., Дорожкин К.В., Бадьин А.В.</i> МЕТОД ФАЗО-КОНТРАСТНОЙ ТЕРАГЕРЦОВОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА	56
<i>Бобрынина Е.А., Апрятина К.В., Семеньева Л.Л., Черкасова Е.И., Ковылин Р.С., Зарубин Д.М., Смирнова Л.А.</i> БИОСОВМЕСТИМЫЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И КОЛЛАГЕНА	57
<i>Богомолова А.Д., Синицын А.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И КЛИМАТИЧЕСКИХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ ФАКТОРОВ (ВВФ) НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЧНОСТИ УГЛЕПЛАСТИКОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ	58
<i>Бокова Е.С., Терашкевич Д.И.</i> ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕТКАНЫХ МАТРИЦ И ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН	59
<i>Воинова В.В., Сурменев Р.А., Сурменева М.А., Бонарцев А.П.</i> МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА С НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА И ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ	60
<i>Архитцев И.С., Бондаренко И.А., Иванов В.С.</i> НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ КАК СВЯЗУЮЩЕЕ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ОЛИГОМЕРОЁМКОСТИ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	61
<i>Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Матвеев Д.Н., Волков В.В.</i> ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ И ПЕРВАПОРАЦИИ	62

Раева А.Ю., Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Борисов И.Л. СОЗДАНИЕ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ	63
Борисова Ю.Ю., Гайнуллина А.М., Галиханов М.Ф., Якубов М.Р., Борисов Д.Н. ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	64
Бородин А.М., Костромин С.В., Бронников С.В. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНОГО ГИДРОГЕЛЯ С УГЛЕРОДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)	65
Бородулин А.С., Терешков А.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ОТ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ	66
Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Маламатов А.Х., Молова З.В. АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНОТРИАРИЛМЕТАНА И ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАГИДРИДА	67
Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Шаов А.Х. ОГНЕСТОЙКОСТЬ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЭВП, СОДЕРЖАЩИЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА И ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ	68
Борукаев Т.А., Архагова З.З., Кодзова А.М., Саламов А.Х. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ О-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛИДЕН-М-ФЕНИЛЕН-ДИАМИНА И О-ТОЛУИДИНА	69
Булкатов Д.П., Сторожук И.П., Хина А.Г., Прокопова Е.В. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ СОПОЛИМЕРНОГО СТРОЕНИЯ	70
Булычев Н.А. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ	71
Бурьянская Е.Л., Кочервинский В.В., Осипков А.С. Киселев Д.А., Нечаев А.Н., Пономарева О.Ю., Набиев А.А. СОЗДАНИЕ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛЕДЕНФТОРИДА С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧЕШУЕК ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА	72
Быкова А.Д., Марков М.А. АНТИФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИКО-ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ	73
Вакулин И.В., Кулиш Е.И., Мухамедьяров Т.Н. ОСОБЕННОСТИ ПРОТОНИРОВАНИЯ АЦЕТАТА ХИТОЗАНА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ	74
Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Кольцов Н.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ГОРЧИЧНОГО МАСЛА ГИПОХЛОРИДОМ НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ N,N'-БИС(-САЛИЦИЛИДЕН)- 1,2-ФЕНИЛЕНДИАМИНО-(2-) ХЛОРИДА МАРГАНЦА (III)	75
Васильчук Е.А., Гуляев И.Н., Клименко О.Н., Ткачук А.И. ВЛИЯНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЧНОСТИ УГЛЕПЛАСТИКА: СЖАТИЕ ПОСЛЕ УДАРА	76
Далингер А.И., Вацадзе С.З. ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НИТРОСТИРОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ БИСПИДИНОВ	77
Висханов С.С., Сапаев Х.Х. ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОРГАНОМОДИФИКАЦИИ БЕНТОНИТА	78
Витковская Р.Ф., Шагров С.Д., Лозюк Е.В., Петров С.В. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИНА ДЛЯ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ ЦВЕТНЫХ РАСТВОРОВ	79
Власов А.М., Власова А.О., Зайцев С.Д. PH-ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ АГЕНТЫ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ	80
Власова А.О., Титеева М.И., Зайцев С.Д. МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА МЕТОДАМИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	81
Лукина П.Д., Николаев А.Л., Сурменев Р.А., Сурменева М.А., Бонарцева Г.А., Бонарцев А.П., Воинова В.В. АДГЕЗИЯ LACTOBACILLUS FERMENTUM К ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК ИЗ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА И ЕГО КОМПОЗИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ И ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА	82

<i>Анохина Т.С., Борисов И.Л., Матвеев Д.Н., Юшкин А.А., Волков В.В., Антонов С.В., Хаширова С.Ю., Волков А.В.</i> СОЗДАНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕД	83
<i>Воронина С.Ю.</i> СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ИЗ ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПРОМЫШЛЕННОМ ИНТЕРНЕТЕ ВЕЩЕЙ	84
<i>Гаврикова Ю.И., Гаврилова Н.Н.</i> ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ПРОЦЕСС ИНФИЛЬТРАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА	85
<i>Гаврилюк Е.Ю., Азанова А.А., Мустафина Р.Р., Сухова А.А.</i> ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОРЕЗИНЕННЫХ ТКАНЕЙ	86
<i>Галимзянова Г.И., Сорвин М.И., Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А.</i> ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОФАМИНА	87
<i>Галиновский А.Л., Терентьева З.С., Филимонов А.С., Янко М.А.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНОВ	88
<i>Гатауллина Р.М., Солодов А.Н., Амиров Р.Р., Никифоров В.Г., Жарков Д.К., Шмелев А.Г.</i> ИЗНОСОСТОЙКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ	89
<i>Герасимова Д.С., Шульгин А.В., Молоканов Г.О., Селякова Д.Ю., Молоканова (Москалюк) О.А.</i> ПКМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТОМ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ 2,5D-КАРКАСОВ В РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ОРТОПЕДИИ	90
<i>Герасимова Е.В., Серый П.В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СФЕРОПЛАСТИКОВ	91
<i>Потапов А.А., Говоров И.С., Гнидина И.В., Малахо А.П.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ FDM-ПЕЧАТИ И МЕТОДОВ ПОСТОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ИЗ ABS ПЛАСТИКА	92
<i>Головачева А.А., Казарина О.В., Марков А.Н., Головкина А.И., Маркин З.А.</i> РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ CO <sub>2</sub> В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ	93
<i>Голубков С.С., Морозова С.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ ГЕЛЕЙ АНИЗОТРОПНЫХ И ИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ	94
<i>Горбачев С.А., Зувев В.В.</i> ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЖНОГО СМЕКТОГЕННОГО МЕЗОМОРФИЗМА У ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНА	95
<i>Горшкова Р.М., Слободова Д.А., Ремнев В.Е.</i> СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ТЕРМООБРАТИМЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ	96
<i>Гребеницкова М.М., Миронов М.М.</i> ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ НИТРИДА ГАФНИЯ В ПОКРЫТИЯХ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	97
<i>Григорьева Т.А.</i> ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ АДГЕЗИИ ЭПОКСИ ПОЛИМЕРНЫХ КОПОЗИЦИЙ	98
<i>Гришин Д.Ф.</i> СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ: ПРИРОДОПОДОБНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И «ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ	99
<i>Грозова Н.А., Кобышно И.А., Толочко О.В.</i> ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРЛАМУТРА	100
<i>Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Борисов И.Л., Баженов С.Д.</i> ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ 1-УНДЕЦЕНОЛА В БОКОВУЮ ЦЕПЬ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА	101



<i>Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Костина Ю.В., Голубев Г.С., Борисов И.Л.</i>	
ВЛИЯНИЕ ФТОРАЛКИЛАКРИЛАТНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ АБЭ-ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ	102
<i>Гудкин А.В., Григорьев Д.В., Сивцов Е.В., Успенская М.В.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА КИНЕТИКУ РЕЛИЗА СУЛЬФАНИЛАМИДА ИЗ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ	103
<i>Гудкина Ж.В.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ДЕНТИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОИНСПИРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ	104
<i>Гуренко А.В.</i>	
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	105
<i>Пальчиков Д.С., Демчишин А.В.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБРОСА УСТАЛОСТНЫХ СВОЙСТВ В ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТРЕБУЕМОГО УРОВНЯ НАДЕЖНОСТИ ПРИ СЕРТИФИКАЦИИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	106
<i>Джангуразов Э.Б., Корохин Р.А., Третьяков И.В., Кирейнов А.В., Юрков Г.Ю., Солодилов В.И.</i>	
УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ С ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕМ СЛОЕМ К ОБРАЗОВАНИЮ ТРЕЩИН ПОСЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЗОК	107
<i>Догадина Е.М., Фаткуллин М.И., Бриль И.И., Шеремет Е.С., Родригес Р.Д.</i>	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА	108
<i>Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Быстрикова Д.В., Грачева А.Д., Городилова Н.А.</i>	
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫЕ ВАКУУМНЫМ ФОРМОВАНИЕМ ПРЕПРЕГОВ И СЕМИПРЕГОВ	109
<i>Голуб М.В., Дорошенко О.В., Арсенов М.А.</i>	
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ЗОН НЕИДЕАЛЬНОГО КОНТАКТА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МАТЕРИАЛОВ ЛАМИНАТА И АКУСТИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ	110
<i>Дубашинская Н.В., Бокатый А.Н., Боровской А.Ю., Доля Д.А., Скорик Ю.А.</i>	
СТРАТЕГИИ УЛУЧШЕНИЯ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИМИКСИНОВ	111
<i>Дулмина И.С., Сундарева Ю.А., Фукина Д.Г., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.</i>	
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА В ХИТОЗАНОВОЙ МАТРИЦЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	112
<i>Дьяконов А.А., Винокуров А.А., Васильев А.П., Кычкин А.К., Туисов А.Г., Охлопкова А.А.</i>	
АНИЗОТРОПНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НИТРИЛЬНОГО ЭЛАСТОМЕРА С ОРИЕНТИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНА	113
<i>Елохин И.В., Михайловская А.П.</i>	
ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БИОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА	114
<i>Ерошенко Н.С.</i>	
ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОРЕАКТИВНОГО ПОЛИИМИДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННЫМ ГРАФИТОМ	115
<i>Ерошик М.Ю., Мальфанов И.Л., Сафонов Д.А., Лаврова А.И.</i>	
НОВЫЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ГЕЛИ, ПРИВОДИМЫЕ В ДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИЕЙ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО	116
<i>Ершов А.А., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамынина Э.Р.</i>	
РЕАКЦИИ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ЦЕПИ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА	117
<i>Жуков В.И., Молоканов Г.О., Кириченко С.О., Молоканова (Москалюк) О.А.</i>	
ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНА И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	118
<i>Журавлев И.А., Сорокин А.В., Лавлинская М.С.</i>	
СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СУПЕРАБСОРБЕНТОВ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ	119
<i>Забуга Н.Н., Климешина Е.Ю., Котова С.В.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА	120
<i>Зайцев А.И., Сотов А.В., Абдрахманова А.Э., Попович А.А.</i>	
АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА (FDM-ТЕХНОЛОГИЯ)	121



<i>Зайцев В.М., Баранов И.С., Данилова А.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ КОМПОЗИТОВ СТЕКЛОВОЛОКНО-ПОЛИПРОПИЛЕН	122
<i>Закопайко Б.А., Александрова С.А., Товпеко Д.В., Чеботарев С.В., Волов Д.А., Кондратенко А.А., Калюжная Л.И.</i> ВНЕКЛЕТочный МАТРИКС ПУПОВИНЫ ЧЕЛОВЕКА КАК ИСТОЧНИК БИОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ХОНДРОПЛАСТИКИ	123
<i>Заморецков Д.С., Живчикова А.Н., Лолаева А.В., Теплякова М.М., Кузнецов И.Е., Конушкин И.А., Аккуратов А.В.</i> ЭФФЕКТ БЛОКА А' В ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПОЛИМЕРАХ [X-DA'D] <sub>n</sub> АРХИТЕКТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРОВСКИТНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ	124
<i>Зарубин Д.М., Качалова Е.А., Масленникова М.С., Абарбанель Н.В., Смирнова Л.А., Петухов А.Н.</i> БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛА И ХИТОЗАНА	125
<i>Захарова Д.В., Айсин Р.Р., Павлов А.А., Нелюбина Ю.В., Платонова Е.О., Полежаев А.В.</i> ТЕПЛОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТАНДЕМНОЙ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА	126
<i>Зеников Г.Р., Богаченков Н.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М.</i> ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИСТЕИНСЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ С ХИТОЗАНОМ И АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ	127
<i>Зильбрег Р.А., Булышева Е.О., Терес Ю.Б., Мухаметдинов Ч.Р.</i> ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ В ДИЗАЙНЕ ХИРАЛЬНЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ И МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ	128
<i>Зильбрег Р.А., Терес Ю.Б., Булышева Е.О., Сычева М.А.</i> ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПОЗИТОМ БИСАРГИНИНАТА ЦИНКА(II) И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА И СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА	129
<i>Зимин К.С., Солодов А.Н., Амирова Л.М.</i> ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ	130
<i>Зорин И.М., Зорина Н.А., Вальд Д.А.</i> ПВХ И МЕДЬ: ЕСЛИ ДОЛГО, ДОЛГО, ДОЛГО?...	131
<i>Зоткин М.А., Алентьев Д.А., Борисов И.Л., Гаврилова Н.Н., Бермешев М.В.</i> МИКРОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИНОРБОРЕНОВ С КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ	132
<i>Зубков И.Н., Катария Я.В., Клушин В.А., Каширова В.П., Яковенко Р.Е.</i> ПОЛУЧЕНИЕ БАЗОВЫХ ПОЛИ- $\alpha$ -ОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ ПУТЕМ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИЙ ОЛЕФИНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА-ТРОПША	133
<i>Зуев Д.Н., Калинина О.Ю., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А., Елагин В.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЛОК СОПОЛИМЕРОМ ХИТОЗАН-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН	134
<i>Иванова Е.В., Лебедева Е.А., Трухинов Д.К., Истомина Т.С., Астафьева С.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ АКРИЛОНИТРИБУТАДИЕНСТИРОЛА, НАПОЛНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ И МАГНЕТИТОМ	135
<i>Игнатьев С.Д., Степашкин А.А.</i> ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ	136
<i>Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А., Гостюшов С.С.</i> ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ	137
<i>Ильясов В.Х., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф., Шамбулина В.Н.</i> ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ В СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНКАХ ПММА	138
<i>Исмаилов И.Б., Мухидинов З.К., Абдуллаев Х.М.</i> НАБУХАНИЕ И ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТЬ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГЛЮКОМАННАНА И ЗЕЙНА	139
<i>Казанин А.М., Красильников В.П., Малахо А.П., Волгин В.М.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ ПРОКЛАДOK ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	140

<i>Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Охлопкова А.А., Лазарева Н.Н.</i> ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ	141
<i>Каплин В.С., Шеринев И.В., Глаголев Н.Н., Тимофеева В.А., Соловьёва А.Б.</i> ПОЛИАЛКАНОАТЫ И СШИТЫЕ СТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В ФДТ	142
<i>Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А., Янцен Н.В.</i> ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И НАСЫЩЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	143
<i>Катария Я.В., Самойлова Е.А., Королев Ю.В., Кашипарова В.П., Клушин В.А.</i> НОВЫЕ ИОННО-ОБМЕННЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	144
<i>Качалова Е.А., Ковылин Р.С., Смирнова Л.А., Зайцев С.Д.</i> БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИТОЗАНА И КРАХМАЛА	145
<i>Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Мальшев А.М., Сиротин И.С.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДИК СИНТЕЗА ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОКСАЗИНОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА, ФЕНОЛА, БИСФЕНОЛА А И АНИЛИНА	146
<i>Клушин В.А., Катария Я.В., Самойлова Е.А., Королев Ю.В., Кашипарова В.П.</i> ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ФУРАНОВЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ	147
<i>Князева Н.А., Гришин И.Д.</i> НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА	148
<i>Коваленко Г.М., Бокова Е.С.</i> НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЮ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	149
<i>Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Санакоева М.О., Кожемова К.Р., Виндижеева А.С., Алтуева А.М.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКЕТОКСИМОВС СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ	150
<i>Козырева Ж.В., Синдеева О.А., Демина П.А., Терентьева Д.А., Сухоруков Г.Б.</i> ОТСЛЕЖИВАНИЕ МИГРАЦИИ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТРОМАЛЬНЫХ КЛЕТОК В ГЛИОБЛАСТОМУ С ПОМОЩЬЮ ФОТОКОНВЕРТИРУЕМЫХ МИКРОЧАСТИЦ	151
<i>Константинова Д.А., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Хохлова Е.В., Атамас К.А.</i> ВЛИЯНИЕ КАРДОВОГО ПОЛИСУЛЬФОНА НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭД-20	152
<i>Конюх Д.А., Семенов А.А., Бельтюков Я.М.</i> НЕАФФИННЫЕ ДЕФОРМАЦИИ АМОРОФНЫХ ПОЛИМЕРОВ	153
<i>Коптилова А.А., Цобкалло Е.С., Молоканова (Москалюк) О.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ СРЕДСТВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДАННЫХ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА	154
<i>Коржова М.А., Коржов А.Н., Шарафан М.В.</i> ПЕРАБОТКА КИСЛОТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА	155
<i>Косенко Е.А., Баурова Н.И.</i> ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ	156
<i>Костандян Е.С., Цырульников А.С., Дятлов В.А.</i> СИНТЕЗ ОКИСЛЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ БИОМАТЕРИАЛОВ	157
<i>Костромина Н.В., Малаховский С.С., Тарасов И.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.</i> СВОЙСТВА ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО	158
<i>Краснова В.В., Власова А.О., Чичаров А.А., Зайцев С.Д.</i> РЕТ-РАФТ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ	159
<i>Криуличев И.П., Павловская М.В., Замышляева О.Г., Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.</i> СИНТЕЗ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРОВ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	160

<i>Никуленкова О.В., Крупнин А.Е., Загоскин Ю.Д., Малахов С.Н., Дмитрияков П.В., Кузнецов Н.М., Чвалун С.Н.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ К ЗАДАЧЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	161
<i>Крыгина Д.М., Сивцов Е.В., Гостев А.И., Байгильдин В.А.</i> КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ И N-ВИНИЛПИРРО- ЛИДОНА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ – ПЕРСПЕКТИВЫ И ВЫЗОВЫ	162
<i>Крылов А.В., Цобкалло Е.С., Мецеракова Г.П.</i> ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ЦИФРОВАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С АНИЗОТРОПНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ	163
<i>Кудрявцева Д.А., Цымбалюк А.А., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А.</i> КОМПОЗИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С НИЗКИМ ЗНАЧЕНИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ (МЕНЕЕ 2) ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ СВЧ ЭЛЕКТРОНИКИ	164
<i>Кудрявцева Д.А., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А.</i> МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА (ПТФЭ)	165
<i>Куканова В.С., Фролова А.А., Котова С.Л., Ефремов Ю.М., Костюк С.В., Тимашев П.С.</i> ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И ИХ КОМПОЗИЦИЙ С КОЛЛАГЕНОМ ДЛЯ БИОИНЖЕНЕРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ	166
<i>Куличихин В.Г., Зуев К.В., Михайлов П.А., Шабеко А.А.</i> ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНАЯ МАССА КАК ПРИРОДНЫЙ КОМПОЗИТ И ИСТОЧНИК ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ	167
<i>Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г., Малков Г.В., Орган В.М., Кузнецова Н.А., Бадамишина Э.Р.</i> РАЗРАБОТКА АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ФОТОЛИТОГРАФИИ С РАБОЧЕЙ ДЛИНОЙ 248 НМ	168
<i>Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Жанситов А.А., Гедуев А.А., Мамхегов Р.М., Хаширова С.Ю., Борисов И.Л.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА НА ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА	169
<i>Курьянова А.С., Кардумян В.В., Аксенова Н.А., Поздняков А.А., Соловьева А.Б.</i> ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ГНОЙНЫХ РАН	170
<i>Писарев П.В., Баяндин С.Р., Кустов П.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ КЛЕЕВОЙ ПРОСЛОЙКИ И КОЛИЧЕСТВА МАСРО FIBER COMPOSITE (MFC) АКТУАТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	171
<i>Кучеряев К.А., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.</i> ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕГРАДАЦИИ ЖЕЛАТИН-ХИТОЗАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ СЛЮНЫ ЧЕЛОВЕКА	172
<i>Лавлинская М.С., Сорокин А.В., Гончарова С.С., Кондратьев М.С., Файзуллин Д.А., Зуев Ю.Ф., Холявка М.Г., Артюхов В.Г.</i> КОМПЛЕКСЫ ЦИСТЕИНОВЫХ ПРОТЕАЗ И СУЛЬФАНИЛАМИДХИТОЗАНА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ НОВЫХ СОСТАВОВ НАРУЖНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СРЕДСТВ	173
<i>Лагунова О., Чупахин Е.</i> НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА/СЕ4+, ПРОЯВЛЯЮЩЕГО САМОХОДНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО	174
<i>Ламашвили Л.С., Хаширова С.Ю., Мусов Х.В., Мусов И.В., Ржевская Е.В., Глухов А.Ф.</i> ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНАЯ СМЕСЬ НА ОСНОВЕ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ	175
<i>Латина А.П.</i> «УМНЫЕ» СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	176
<i>Ларионов И.С., Балькаев Д.А., Андросов Н.А., Зимин К.С., Амирова Л.М.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛАМЕНТА И ПРИМЕНЕНИЕ В 3D ПЕЧАТИ СТЕКЛОНАПОЛНЕННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА	177
<i>Латфуллин И.И., Рахматуллина Г.Р.</i> ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА	178
<i>Лебедева А.А., Рыбян А.А., Алферов Д.Л., Биличенко Ю.В.</i> ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА, СОДЕРЖАЩИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ	179

<i>Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Иванова Е.В., Трухинов Д.К.</i> ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА ПРОЧНОСТЬ АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА	180
<i>Левицкая А.В., Анисимова С.В.</i> РОЛЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫХ МЕМБРАНАХ	181
<i>Лёшина М.Н., Барута Д.С., Ширшин К.В.</i> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНОК ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ	182
<i>Липушкина Е.А., Власова А.О., Зайцев С.Д.</i> ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ	183
<i>Лисенков К.В., Цегельская А.Ю., Чистякова Д.А., Баклагин В.Л., Абрамов И.Г., Кузнецов А.А.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ОСНОВЕ (2,2',6,6'-ТЕТРАМЕТИЛ-БИФЕНИЛЕН)ОКСИДИФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА	184
<i>Лобанова Н.А., Бондаренко Д.С., Тальрозе Р.В., Лобанов А.Н., Погорелый А.М.</i> ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ИХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ХИРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ	185
<i>Локьяева З.А., Соболева Ю.А., Сторожук И.П.</i> САМОВОСТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ	186
<i>Лось Н.С., Ивашкина В.Н., Сиротин И.С.</i> ВЫБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН ПО ТЕХНОЛОГИИ ЛИОЦЕЛЛ	187
<i>Магомедов Гус.М., Долбин И.В.</i> ВЛИЯНИЕ ТИПА СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ	188
<i>Макарец Ю.А., Пермьякова Е.С., Котьякова К.Ю., Каршиева С.Ш., Игнатов С.Г., Штанский Д.В.</i> АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА ПОЛИКАПРОЛАКТОНА, НАГРУЖЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ХЛОРГЕКСИДИНОМ, ДЛЯ ТЕРАПИИ ХРОНИЧЕСКИХ РАН	189
<i>Басов Б.А., Макарова К.Т., Моисеев К.М., Осипков А.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПВДФ ПЛЕНКИ, ПОЛЯРИЗОВАННОЙ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА	190
<i>Малаховский С.С., Костромина Н.В., Тарасов И.В., Лукашов Н.И., Горбунова И.Ю.</i> ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОГО МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО	191
<i>Малык Б.В., Хавпачев М.А.</i> ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ХИТОЗАНА	192
<i>Мальшиев А.М., Тарасов И.В., Кирьянова Ю.Д., Сиротин И.С.</i> СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С Пониженной вязкостью	193
<i>Мальфанов И.Л., Проскуркин И.С., Лаврова А.И.</i> НОВЫЕ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ГЕЛИ, ПРИВОДИМЫЕ В ДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИЕЙ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО	194
<i>Бибикина Н.Б., Борисов В.Н., Лысенко О.В., Мамаева Ю.А., Миронова М.А.</i> УМЕНЬШЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИАМИДА, ИЗГОТОВЛЕННОГО ПО АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ	195
<i>Мамин Э.А., Бурмистров И.Н., Ермоленко А.В., Шевелев А.А., Колесников Е.А., Хайдаров Б.Б.</i> КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(ЭТИЛЕН-ВИНИЛАЦЕТАТА) С ТИТАНАТОМ СВИНЦА ДЛЯ ОСЛАБЛЕНИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ	196
<i>Марков Д.П., Лихачев А.И., Нащекина Ю.А., Павлов С.И., Сироткина М.Ю., Нащёкин А.В.</i> ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ АГЛОМЕРАТОВ КОЛЛАГЕНА ВО ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ	197
<i>Петрова П.Н., Маркова М.А., Федоров А.Л.</i> РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОВЫШЕННОЙ СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬЮ К ДЕФОРМАЦИЯМ ПОД НАГРУЗКОЙ	198
<i>Маряшевская А.В., Иванов Д.А.</i> СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК РВТТТ- <sup>8</sup> О	199



<i>Масленникова М.С., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А.</i> ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КРАХМАЛА С ХИТОЗАНОМ, УСИЛЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА	200
<i>Масталыгина Е.Е., Трофимчук Е.С., Бровина С.Д., Леонова И.Б., Чердынцева Т.А., Попов А.А.</i> БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ	201
<i>Махмутова Л.И., Шуртик Д.Н., Стойков И.И.</i> СИНТЕЗ ПИЛЛАР[Н]АРЕНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ С ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	202
<i>Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Кяров А.А.</i> ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ТЕРМОПЛАСТАХ АКЦЕПТОРАМИ КИСЛОРОДА	203
<i>Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Кяров А.А.</i> МОДИФИКАЦИЯ СПЛАВОВ ПК+АБС	204
<i>Машуков Н.И.</i> МОДИФИКАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СТАБИЛИЗАТОРОМ	205
<i>Мезенцев М.А., Мыктыбеков Б., Ежов А.Ю., Сеницын А.В.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В АВИАЦИОННОМ ДВИГАТЕЛЕСТРОЕНИИ	206
<i>Механиков И.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М.</i> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТЫ L-ЦИСТЕИН, НИТРАТА СЕРЕБРА И ГАЛОГЕНИД-АНИОНОВ	207
<i>Цобкалло Е.С., Мещерякова Г.П.</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПРОЦЕССА	208
<i>Митюков А.В., Дудка Д.В., Малкин А.Я.</i> СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОРОШКОВОГО ЛИТЬЯ ПОД ДОД ДАВЛЕНИЕМ И 3D-ПЕЧАТИ	209
<i>Молоканова (Москалюк) О.А., Цобкалло Е.С., Молоканов Г.О.</i> РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР С ЗАДАННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО ТИПА	210
<i>Моргачева С.И., Дудик С.П., Басманов Д.В., Сизова С.В.</i> СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ПАНИ/ДЕКСТРАН И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ	211
<i>Морозова В.С., Иванов М.С., Шестаков А.М., Павлюкович Н.Г.</i> ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ОТ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ФОРМОВАНИЯ	212
<i>Морозова С.М.</i> НАНОКОЛЛОИДНЫЕ ГЕЛИ: СИНТЕЗ, ДИЗАЙН И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ АКТЮАТОРОВ, ИМПЛАНТОВ И ИОН-ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ	213
<i>Мугатаров А.И., Староверов О.А., Струнгарь Е.М., Вильдеман В.Э.</i> ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ОРТОГОНАЛЬНО-АРМИРОВАННОГО УГЛЕПЛАСТИКА ПРИ СДВИГЕ В ПЛОСКОСТИ АРМИРОВАНИЯ	214
<i>Музыка С.С., Терешков А.Г.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРОНИЦАЕМОСТИ В СИСТЕМЕ СВЯЗУЮЩЕЕТАКАНЬ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СЛОИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	215
<i>Мусов Х.В., Слонов А.Л., Тлупов А.Ф., Мусов И.В., Афаунов Ш.А., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПА-6	216
<i>Мыктыбеков Б., Лутов А.А.</i> АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕЧЕНИЯ ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ В МИКРОКАНАЛАХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОПИТКИ НЕПРЕРЫВНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ	217
<i>Набиев А.А., Мустафаев И.И., Нуриев М.А., Ажибеков А.К., Вершинина Т.Н., Пономарева О.Ю.</i> МОРФОЛОГИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛЕДЕНФТОРИДА С ДОБАВЛЕНИЕМ ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА	218
<i>Назарова А.А., Стойков И.И.</i> ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АМИНОКИСЛОТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА: ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА САМОСБОРКУ, ТОКСИЧНОСТЬ И СВЯЗЫВАНИЕ С РЯДОМ ГЕРБИЦИДОВ	219



<i>Наумкина В.Н., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А.</i> НАНОКОМПОЗИТЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР И ОКСИДА ГРАФЕНА КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ	220
<i>Начаркина А.В., Валуева М.И., Зеленина И.В.</i> ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНОГО УГЛЕПЛАСТИКА	221
<i>Нацекин А.В., Лихачев А.И., Марков Д.П., Нацекина Ю.А., Павлов С.И., Сироткина М.Ю.</i> ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНИЗОВАННОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА I ТИПА МЕТОДОМ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФОКУСИРОВКИ НА ПЛАНАРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ	222
<i>Нацекина Ю.А., Сироткина М.Ю., Вырезкова Е.В., Чабина А.С., Марков Д.П., Нацекин А.В., Михайлова Н.А.</i> ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАНИЯ КОЛЛАГЕНА I ТИПА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ДЛЯ ЗАДАЧ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ	223
<i>Балынин А.В., Небеская А.П., Юшкин А.А.</i> ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ МЯГКИХ ОСАДИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ ПАН	224
<i>Небеская А.П., Шворобей Ю.В., Маркелов А.В., Юшкин А.А., Волков А.В., Волков В.В.</i> РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА	225
<i>Некрасов И.К.</i> ТОМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМООБРАБОТАННЫХ СВМПЭ ВОЛОКОН	226
<i>Салохединова Р.Р., Новикова С.П., Орлова А.А., Голухова Е.З.</i> ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ	227
<i>Салохединова Р.Р., Орлова А.А., Новикова С.П., Голухова Е.З.</i> РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ БИОАКТИВНЫХ ПЛАСТИН ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ПОСЛЕОПЕРАЦИОННЫХ СПАЕК	228
<i>Оруджев Ф.Ф.</i> ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЬЕЗОСТИМУЛИРОВАННОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОД	229
<i>Соколова В.В., Осокина Д.О., Апаева Н.С.</i> ВЛИЯНИЕ ПОЛИОЛЬНОГО СОСТАВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНА	230
<i>Падня П.Л., Назарова А.А., Шиабиев И.Э., Шиабаева К.С., Стойков И.И.</i> ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАКАЛИКСАРЕНА: СИНТЕЗ, САМОСБОРКА И ИНГИБИРОВАНИЕ ФИБРИЛЛЯЦИИ ЛИЗОЦИМА	231
<i>Панов А.А., Смагина В.В., Кусков А.Н.</i> ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЕЙ ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ	232
<i>Пантюхов П.В., Иванушкина Н.Е., Самойлова Н.А., Рыжманова Я.В., Алексанян К.В.</i> БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИСАХАРИДОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	233
<i>Паньков А.А., Воронков А.А.</i> ДИАГНОСТИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРОПИТКИ АРМИРУЮЩИХ НИТЕЙ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА	234
<i>Паньков А.А.</i> ДЕФОРМАЦИОННАЯ АНИЗОТРОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАЧАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ И МАКСВЕЛЛ-ВАГНЕРОВСКОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ	235
<i>Паньков А.А.</i> ИНДИКАТОРНОЕ ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ	236
<i>Паньков А.А., Писарев П.В., Баяндин С.Р.</i> МОДАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИНДИКАТОРНОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ	237
<i>Пашева Е.Ю., Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В., Никитина К.М., Онучин Д.В.</i> КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ	238
<i>Паитова Л.Р., Борукаев Т.А., Тхакахов Р.Б., Бесланеева З.Л., Шокумова М.У.</i> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ ОЛИГОЭФИРЫ НА ОСНОВЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ, БУТАНДИОЛА-1,4 И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	239

<i>Пермякова Е.С., Соловьева А.О., Штанский Д.В.</i> СУПЕРАБСОРБИРУЮЩИЕ ПЕНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ КУРДЛАН ХИТОЗАН С БИОАКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ЗАЖИВЛЕНИЯ РАН	240
<i>Петренко А.А., Петренко Д.С., Клушин В.А.</i> ПОЛИУРЕТАНЫ ДЛЯ КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ	241
<i>Петренко Д.С., Петренко А.А., Клушин В.А.</i> ПОЛИЭФИР-УРЕТАНАКРИЛАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	242
<i>Петров Н.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИАКРИЛОВОГО ОЛИГОМЕРА	243
<i>Петухова Е.С., Федоров А.Л., Аргунова А.Г.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПЭНД В УСЛОВИЯХ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)	244
<i>Петухова Е.С., Ботвин Г.В., Чириков А.А., Петров В.В., Исакова Т.А., Павлова В.В., Хабаров Д.Р.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ БИВНЕЙ МАМОНТА III-IV СОРТА	245
<i>Пидотова Д.А., Бадьин А.В., Дорожкин К.В., Бердюгин А.И., Фролова Д.А., Трофимов Е.А.</i> ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ FDM 3D ПЕЧАТИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТГЦ ДИАПАЗОНЕ	246
<i>Пичугин А.М., Фархутдинова Е.И., Коновалов А.П., Попов К.Р., Новаков И.А.</i> СИНТЕЗ НОВЫХ (СО)ПОЛИИМИДОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ДИАМИНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ	247
<i>Платонов Р.А., Алтынников А.Г., Комлев А.Е., Цымбалюк А.А., Кудрявцева Д.А.</i> МЕТОД РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МАТЕРИАЛА С ПЕРИОДИЧЕСКИ РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ	248
<i>Подзорова М.В., Тертышина Ю.В.</i> ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО КОМПОНЕНТА НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТРИЦЫ ПОЛИЛАКТИДА	249
<i>Подрезов Г.А., Петров А.О., Карпов С.В., Малков Г.В., Черняев Д.А.</i> ПОЛИМЕРЫ И ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ТРИАЗИН-ТРИАЗОЛОВ	250
<i>Полонский В.А., Зайцев С.Д., Печников А.В.</i> ВКЛАД ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ В ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	251
<i>Полонский В.А., Зайцев С.Д., Печников А.В.</i> ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	252
<i>Полотнянников К.С., Светличный В.М., Ваганов Г.В., Иванов А.Г., Иванькова Е.М., Камалов А.М., Попова Е.Н., Юдин В.Е.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПЕНОПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ФОРПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ГИБКИМИ СЕГМЕНТАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО ДИАМИНА	253
<i>Полякова О.Ю., Прудченко А.П., Протасевич Ю.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТЕПРОДУКТАМ	254
<i>Пономарева П.Ф., Локьяева З.А., Платонова Е.О.</i> НОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИУРЕТАНОВ	255
<i>Попова Е.И., Карезин К.И., Лазарева О.Л., Зотова Е.А., Невский Р.Е., Соковишин А.В.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ	256
<i>Попова Т.О., Лактионов М.Ю., Жулина Е.Б., Борисов О.В.</i> ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЩЕТОК С ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ НАНОКОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ: ПРИБЛИЖЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ	257
<i>Попок В.Н.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ДААННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ	258
<i>Почивалов К.В., Баско А.В., Лебедева Т.Н., Ильясова А.Н., Бронников С.В.</i> ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД – ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД – ВОДА: НОВАЯ ТОПОЛОГИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА	259

Пресняков К.Ю., Ильичева П.М., Курпиянова В.Л., Ленивая А.А., Бурмистрова Н.А. ИМПРИНТИРОВАННЫЕ БЕЛКИ: ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МАТРИЧНОГО БЕЛКА НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЕМПЛАТА	260
Прокопович К.В. ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА PLA-СВ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПРОПИЛЕНКАРБОНАТОМ	261
Прядезников Б.Ю., Прядезникова А.А., Шульгин А.В., Молоканова (Москалюк) О.А., Солонин С.А., Сычев А.В. ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	262
Пулялина А.Ю., Тянь Н.С., Файков И.И., Золотовский К.А., Полоцкая Г.А. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОПОЛИИМИДНЫМИ ЩЕТКАМИ, ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	263
Пушница А.С., Власов В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ	264
Рабаданова А.А., Собола Д.С., Селимов Д.А., Оруджев Ф.Ф. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОВОЛОКОН ПВДФ/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	265
Разуваева Ю.С., Кашипов Р.Р., Зиганшина А.Ю., Сапунова А.С., Волошина А.Д., Сальников В.В., Захарова Л.Я. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ВИОЛОГЕНОВЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ И КАЗЕИНАТА НАТРИЯ	266
Рыжаскова Н.В., Коннова Г.Н. ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)	267
Сырцова Д.А., Алентьев А.Ю., Николаев А.Ю., Клетнов Д.А., Чистякова Д.А., Никифоров Р.Ю., Рыжих В.Е., Sabouri R., Demirci M., Yildirim C., Tantekin-Ersolmaz S.B. ЭФФЕКТ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ СО <sub>2</sub> МЕМБРАН СО СМЕШАННЫМИ МАТРИЦАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ	268
Рюмин С.Н., Фирсова А.В. ВЫБОР МАТЕРИАЛА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СКОРОСТНЫХ СУДОВ	269
Савицкая Ю.А., Харламова К.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НА ПАРАМЕТР МАКСИМАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ	270
Саломатина Е.В., Шелудько П.Н., Фукина Д.Г., Смирнова Л.А. НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИД ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ	271
Салохеидинова Р.Р., Орлова А.А., Цыганков Ю.М., Мироненко В.А., Гарманов С.В., Голухова Е.З. ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ МНОГОВАНШЕВЫЕ ПРОТЕЗЫ ДУГИ АОРТЫ ИЗ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА С НЕОБХОДИМЫМ КОМПЛЕКСОМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ	272
Самусенко С.О., Андреева А.В., Крайник И.И., Межуев Я.О. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИВИНИЛОВЫЕ СПИРТЫ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	273
Санагоева М.О., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Байказиев А.Э. БЛОКСОПОЛИМЕРЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИПИРРОЛОКСИМАТОВ	274
Саркисян В.К., Андрианова Я.В., Вишневецкий Д.В. ВЛИЯНИЕ PH НА ПОВЕДЕНИЕ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНЫХ ЗОЛЕЙ	275
Соколова В.В., Севериновская Е.Ю., Вдовин М.Ю. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ РЕЦЕПТУРЫ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО НАЛИВНОГО ПОЛА НА ИСТИРАЕМОСТЬ	276
Селякова Д.Ю., Молоканова (Москалюк) О.А., Бабич О.О., Кудрявцева Е.В., Летовальцева М.А. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	277
Семенуха О.В., Воронина С.Ю. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИБРИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ	278
Сивак А.С., Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А., Тригорльий С.В., Сивак Т.П., Васинкина Е.Ю. ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ	279

<i>Сивова О.А., Ладилова Н.Ю., Магжанова А.И., Корниенко П.В.</i> ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИННИЛХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ	280
<i>Сивцов Е.В., Крыгина Д.М., Гостев А.И.</i> RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ В СИНТЕЗЕ УЗКОДИСПЕРСНЫХ И КОМПОЗИЦИОННО ОДНОРОДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ	281
<i>Сидорова Д.Н., Захарова С.Р., Сивцев Д.В., Дьяконов А.А., Спирidonов А.М., Троев И.П., Пальшин Г.А., Охлопкова А.А.</i> Трибологические характеристики сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного $\alpha$ -токоферолом и диоксидом циркония	282
<i>Синдеева О.А., Гусякова О.И., Прихожденко Е.С., Майорова О.А., Куликов О.А., Шушунова Н.А., Козырева Ж.В., Терентьева Д.А., Дёмина П.А., Сухоруков Г.Б.</i> Полимерные микрокапсулы для направленной терапии рака почек при артериальной доставке	283
<i>Слободова Д.А., Горикова Р.М., Ремнев В.Е.</i> Исследование взаимодействия в биополимерных системах для создания новых фармацевтических и медицинских продуктов	284
<i>Смирнова М.П., Кудрявцева Е.В.</i> Получение наночастиц серебра биохимическим методом	285
<i>Соловьев Е.А., Эндерс П.Я., Султанов Т.П., Холин К.В.</i> Никельсодержащая наноструктурированная поверхность, полученная с использованием биополимерного комплекса, для выделения водорода из воды	286
<i>Соломахин С.М., Донецкова Л.Ю., Дроздов Е.В., Шевченко К.Е., Тарапатин М.С., Буравов Б.А., Тужиков О.О.</i> Полимер-олигомерные композиции на основе эпоксидной смолы с повышенным сопротивлением к ударным нагрузкам	287
<i>Сорин Е.С., Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И.</i> Самозаживляющиеся высокопрочные металлосополимеры акриламида и акриловой кислоты: получение, структура и свойства	288
<i>Сорокин А.В., Кузнецов Е.И., Лавлинская М.С.</i> Синтез композиционных суперабсорбентов на основе рисовой шелухи	289
<i>Стаценко Т.Г., Гец Д.С., Морозова С.М.</i> Полимерные функциональные материалы на основе наночастиц для оптических сенсоров и устройств	290
<i>Сундарева Ю.А., Саломатина Е.В., Буланов Е.Н., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А</i> Нанокompозитные биоразлагаемые пленки хитозан-TiO <sub>2</sub> . Влияние различных факторов на комплекс свойств	291
<i>Сухошкина А.Ю., Власова А.О., Зайцев С.Д</i> Влияние состава сополимеров на физико-механические свойства костных цементов на основе (мет)акрилатов	292
<i>Лозинская Е.И., Сылко Д.Н., Понкратов Д.О., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Кононова Е.Г.</i> Влияние архитектуры литий-содержащих блок-сополимеров на их морфологию, реологические свойства и ионную проводимость	293
<i>Сырцова Д.А., Алентьев А.Ю., Никифоров Р.Ю., Зиновьев А.В., Возняк А.И., Бермешев М.В., Кузнецов А.А</i> Обработка этилиденнорборнена низкотемпературной плазмой для разделения метан-содержащих смесей газов	294
<i>Тарасова П.Н., Капитонова Ю.В., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А.</i> Исследование влияния алюмосиликатов подгруппы каолинита на свойства и структуру политетрафторэтилена	295
<i>Тимофеева А.М., Костандян Е.С., Дятлов В.А.</i> Синтез наночастиц гиалуроновой кислоты для трансдермальной доставки мелатонина	296
<i>Тимофеева Н.Ф.</i> Способ модификации полилактида для применения в медицине	297
<i>Тихомиров А.Ф., Цобкалло Е.С.</i> Полимерные композиционные материалы с нелинейными эффектами проводимости	298



<i>Тлунов А.Ф., Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Мусов Х.В., Мусов И.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА	299
<i>Торкунов М.К., Шиянова К.А., Гудков М.В., Рывкина Н.Г., Мельников В.П.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДА ГРАФЕНА	300
<i>Точиев Дж.С., Висханов С.С., Абаев А.М., Сапаев Х.Х., Долбин И.В.</i> ВЛИЯНИЕ АФИННОСТИ КОМПОНЕНТ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ СВОЙСТВА	301
<i>Трухинов Д.К., Лебедева Е.А., Иванова Е.В., Малкин А.И., Чечеткин В.А., Коротков А.Н., Астафьева С.А.</i> ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ЧАСТИЦАМИ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА ИЗ АБС ПЛАСТИКА	302
<i>Уварова А.А., Мочалова М.С., Меньшутина Н.В.</i> ХИТОЗАНОВЫЕ АЭРОГЕЛИ КАК НАЗАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	303
<i>Удод Л.С.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДА СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	304
<i>Умаров А.З., Иванов Д.А.</i> НОВЫЙ КЛАСС СВЕРХМЯГКИХ АДАПТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЩЕТОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ	305
<i>Фазылова Д.И., Хуснутдинов А.К.</i> ОСТЕОПЛАСТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КОСТНЫХ ПОЛОСТЕЙ	306
<i>Федотов А.С., Грачёв Д.Ю., Капустин Р.Д., Цодиков М.В.</i> РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ	307
<i>Федотова О.В., Ларреа Лапшина Л.Р., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГИДРОЛИЗОМ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	308
<i>Фетисов М.В., Бредов Н.С.</i> ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИДИХЛОРОФОСФАЗЕНОВ С АМИНАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ТРИХЛОРОФОСФАЗОДИХЛОРОФОСФОНИЛА	309
<i>Фирсин А.А., Хасанова Э.И., Хайруллова А.Р., Мельникова Я.И., Балыева Л.К.</i> ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	310
<i>Фирсова А.В., Рюмин С.Н.</i> ЦИФРОВОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ В СУДОСТРОЕНИИ	311
<i>Фомичева И.Н., Калиш П.Э., Волгин В.М.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПУЛТРУЗИОННОГО КАНАЛА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕНТ-ПРЕРЕГОВ	312
<i>Фролова А.А., Ефремов Ю.М., Куканова В.С., Котова С.Л., Костюк С.В., Тимашев П.С.</i> ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ: КЛЮЧ К УСПЕШНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В ТЕХНОЛОГИИ КЛЕТОЧНЫХ ПЛАСТОВ	313
<i>Фролова Д.А., Пидотова Д.А., Бадьин А.В., Кулешов Г.Е.</i> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В FDM 3D-ПЕЧАТИ	314
<i>Голуб М.В., Арсенов М.А., Еремин А.А., Дорошенко О.В., Серегин Г.М.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ FDM И SLA 3D ПЕЧАТИ, ПО СКОРОСТЯМ БЕГУЩИХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН	315
<i>Футорянская А.М., Кудышкин В.О.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ДЛЯ СОЗДАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК	316
<i>Хавпачев М.А., Малык Б.В.</i> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И АЛКИЛИРОВАННОГО ХИТОЗАНА	317
<i>Халдеева А.Р., Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Федорова А.Ф., Шадрин Н.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОвого КАУЧУКА	318



<i>Ольхов А.А., Хан О.И., Карпова С.Г., Станишевский Я.М.</i> НЕТКАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА	319
<i>Харкин Т.Р., Еремеева А.А., Дводненко Д.С., Лянова З.Х., Лим Л.А.</i> КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННОЙ ПВХ МАТРИЦЫ	320
<i>Хина А.Г., Булкатов Д.П., Сторожук И.П.</i> РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ	321
<i>Цегельская А.Ю., Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю., Кузнецов А.А.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИАМИНОВ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН	322
<i>Черкасова А.В., Копылов А.С., Шеринев И.В., Савко М.А., Соловьева А.Б.</i> ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ	323
<i>Черноморова М.А., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А.</i> АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛАТА КОБАЛЬТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА	324
<i>Подвальная Ю.В., Черняев Д.А., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамицина Э.Р.</i> ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ	325
<i>Чеченов И.З., Борисов И.Л.</i> ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ С ОБРАТИМЫМИ КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ	326
<i>Чиканова Е.С., Короткова А.В., Кучеряев К.А., Штанский Д.В.</i> ПОРИСТЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ГРАНУЛЫ ИЗ БИОПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ РАЗНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ. ДЕГРАДАЦИЯ В УСЛОВИЯХ IN VITRO	327
<i>Чистякова Д.А., Баклагин В.Л., Цегельская А.Ю., Абрамов И.Г., Пискарёв М.С., Кузнецов А.А.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ БИФЕНИЛЕНОКСИ(ДИФТАЛЕВОГО) АНГИДРИДА	328
<i>Чичаров А.А., Краснова В.В., Власова А.О., Зайцев С.Д.</i> ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ TiO <sub>2</sub> В PEG-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	329
<i>Шаббаев А.С., Гедуев А.А., Хаширова С.Ю.</i> НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОСТАТОЧНОГО АЦЕТАЛЬДЕГИДА, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПЭТ КОМПОЗИЦИЯХ	330
<i>Шакуров Р.И., Сизова С.В., Дудик С.П., Басманов Д.В.</i> МОДИФИКАЦИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ ОПТИЧЕСКОГО БИОСЕНСОРА РАЗВЕТВЛЕННЫМИ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЕГО АНАЛИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ	331
<i>Грушевенко Е.А., Шалыгин М.Г., Грудковская В.К., Токарев П.О., Козлова А.А., Волков А.В., Борисов И.Л.</i> ВЛИЯНИЕ ТИПА СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА ТРАНСПОРТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПАРОВ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА	332
<i>Мирошниченко Д.В., Шалыгин М.Г., Баженов С.Д.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO <sub>2</sub> ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ РАБОТЫ МЕМБРАННОГО МОДУЛЯ С УЧЁТОМ ПРИСУТСТВИЯ ПАРОВ ВОДЫ	333
<i>Шалыгина Т.А., Дудник А.И.</i> ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫХ ГИБРИДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОПЛАСТИН И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	334
<i>Шамсутдинова Р.Н., Солдатова А.Е., Цегельская А.Ю., Монахова К.З., Бурть Е.С., Плиско Т.В., Бильдюкевич А.В., Кузнецов А.А.</i> МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ И СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ	335

<i>Шанвар С., Колякина Е.В., Перепелицина Е.О., Гришин Д.Ф.</i> СПЕЦИФИКА СИНТЕЗА ВЯЗКОСТНЫХ ПРИСАДОК К МАСЛАМ НА БАЗЕ ПОЛИАЛКИЛ-МЕТАКРИЛАТОВ МЕТОДАМИ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ	336
<i>Келвин Нжеква, Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Дауров А.А., Бесланеева А.Н.</i> ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ БЛОКСОПОЛИЭФИРОВ ДИХЛОРАНГИДРИДОМ ЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ	337
<i>Шарапова А.А., Кудрявцева Е.В., Буринская А.А.</i> ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА	338
<i>Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Ибрагимов К.Е., Гасанов С.Л., Асланова З.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗИНОВЫХ КРОШЕК И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ КАК МОДИФИКАТОРОВ ДОРОЖНЫХ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ	339
<i>Шиабиев И.Э., Падня П.Л., Мостовая О.А., Стойков И.И.</i> ПОЛИАМИДОАМИННЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ С ЯДРОМ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫМИ СУБСТРАТАМИ	340
<i>Шишилов И.В., Шматко В.А., Яловега Г.Э.</i> ХПС И ХАНЕС ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА СО/PAN	341
<i>Мясоедова В.В.</i> ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	342
<i>Шуайбов А.О., Селимов Д.А., Рабаданова А.А., Абдурахманов М.Г., Гюлахмедов Р.Р., Оруджев Ф.Ф., Собола Д.С.</i> СТИМУЛИРОВАННАЯ УЛЬТРАЗВУКОМ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОВОЛОКОН ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОМ БАРИЯ	343
<i>Шульгин А.В., Прядзеников Б.Ю., Молоканов Г.О., Селякова Д.Ю., Молоканова (Москалюк) О.А.</i> ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИАМИДА МЕТОДОМ СМЕШЕНИЯ В РАСПЛАВЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛАМЕНТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ	344
<i>Шурпик Д.Н., Александрова Ю.И., Махмудова Л.И., Ахмедов А.А., Мостовая О.А., Стойков И.И.</i> НА ПУТИ ЭВОЛЮЦИИ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ: УНИКАЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[N]АРЕНОВ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ	345
<i>Юманова Л.А., Васильева С.Ю., Насакин О.Е.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭПОКСИФУРАНОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 И ДИФУРФУЛИДЕНАЦЕТОНА	346
<i>Мясникова Н.С., Шестаков И.Н., Абашева К.В.</i> ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА УСИЛЕНИЯ БЕЛОЙ САЖИ В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ РЕЗИНАХ НА ПРИМЕРЕ МАРКОВ НО-68 И 7В-14	347
<i>Магомедова А.Г., Оруджев Ф.Ф.</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПВДФ И ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПЬЕЗОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РОДАМИНА Б	348
СОДЕРЖАНИЕ	349
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	367

### АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Абаев А.М.	301	Андреев А.А.	13	Бадамшина Э.Р.	168
Абарбанель Н.В.	125	Андреева А.В.	273	Бадамшина Э.Р.	325
Абашева К.В.	347	Андрянов Ф.А.	14	Бадьин А.В.	56
Абдрахманова А.Э.	3	Андрианова Я.В.	275	Бадьин А.В.	246
Абдрахманова А.Э.	121	Андросов Н.А.	177	Бадьин А.В.	314
Абдуллаев Х.М.	139	Анисимов А.А.	16	Бажева Р.Ч.	8
Абдурахманов М.Г.	343	Анисимова С.В.	181	Баженов С.Д.	30
Абрамов И.Г.	184	Аниськова В.А.	15	Баженов С.Д.	31
Абрамов И.Г.	328	Анохина Т.С.	16	Баженов С.Д.	101
Абушахманова З.Р.	4	Анохина Т.С.	30	Баженов С.Д.	333
Абызова Е.Г.	5	Анохина Т.С.	31	Байгильдин В.А.	32
Аверкиев А.	5	Анохина Т.С.	63	Байгильдин В.А.	162
Аверчук А.С.	54	Анохина Т.С.	83	Байказиев А.Э.	33
Агоева Э.А.	6	Анпилова А.Ю.	17	Байказиев А.Э.	34
Ажибеков А.К.	218	Антипин И.С.	35	Байказиев А.Э.	169
Азанова А.А.	86	Антипова К.Г.	18	Байказиев А.Э.	274
Айсин Р.Р.	126	Антонов С.В.	83	Баймуратова Р.К.	288
Аккуратов А.В.	7	Аншин В.С.	19	Баклагин В.Л.	184
Аккуратов А.В.	124	Апаева Н.С.	230	Баклагин В.Л.	328
Аксенова Н.А.	170	Апратина К.В.	57	Балагова М.З.	34
Алакаева Д.А.	8	Аргунова А.Г.	20	Баллыева Л.К.	310
Александрова С.А.	123	Аргунова А.Г.	244	Балынин А.В.	224
Александрова Ю.И.	345	Арзуманова Н.Б.	21	Балькаев Д.А.	35
Алексанян К.В.	4	Арсенов М.А.	110	Балькаев Д.А.	177
Алексанян К.В.	233	Арсенов М.А.	315	Баннов А.Г.	36
Алентьев А.Ю.	53	Артюхов В.Г.	173	Баранник А.А.	37
Алентьев А.Ю.	9	Архагова З.З.	69	Баранов И.С.	122
Алентьев А.Ю.	10	Архипцев И.С.	22	Барута Д.С.	182
Алентьев А.Ю.	14	Архипцев И.С.	61	Барышева А.В.	38
Алентьев А.Ю.	30	Асланова З.А.	339	Баско А.В.	39
Алентьев А.Ю.	52	Астафьева С.А.	302	Баско А.В.	259
Алентьев А.Ю.	268	Астафьева С.А.	23	Басманов Д.В.	211
Алентьев А.Ю.	294	Астафьева С.А.	135	Басманов Д.В.	331
Алентьев А.Ю.	322	Астафьева С.А.	180	Басов Б.А.	40
Алентьев Д.А.	10	Атамас К.А.	152	Басов Б.А.	190
Алентьев Д.А.	14	Афаунов Ш.А.	24	Баурова Н.И.	156
Алентьев Д.А.	132	Афаунов Ш.А.	216	Баяндин С.Р.	171
Алтуева А.М.	150	Ахмадуллин Р.М.	25	Баяндин С.Р.	237
Алтынников А.Г.	164	Ахмадуллин Р.М.	26	Беев А.А.	41
Алтынников А.Г.	165	Ахмедов А.А.	345	Беев А.А.	42
Алтынников А.Г.	248	Ахмедьянова Р.А.	25	Беев А.А.	43
Алферов Д.Л.	11	Ахмедьянова Р.А.	26	Беев А.А.	44
Алферов Д.Л.	179	Ахметова А.И.	27	Беев А.А.	45
Амиров Р.Р.	35	Ахметова Д.И.	35	Беев А.А.	46
Амиров Р.Р.	89	Ачох А.Р.	28	Беев А.А.	47
Амирова Л.М.	130	Ачох А.Р.	29	Беев А.А.	48
Амирова Л.М.	177	Бабич О.О.	277	Беев А.А.	49
Аммосова О.А.	12	Бадамшина Э.Р.	117	Беев А.А.	50

Беева Д.А.	41	Борисов В.А.	47	Быкова А.Д.	73
Беева Д.А.	42	Борисов В.А.	48	Быстрикова Д.В.	109
Беева Д.А.	43	Борисов В.А.	49	Ваганов Г.В.	253
Беева Д.А.	44	Борисов В.А.	50	Вакулин И.В.	74
Беева Д.А.	45	Борисов В.Н.	195	Валуева М.И.	221
Беева Д.А.	46	Борисов Д.Н.	64	Вальд Д.А.	131
Беева Д.А.	47	Борисов И.Л.	10	Васильев А.П.	113
Беева Д.А.	48	Борисов И.Л.	14	Васильев В.Г.	293
Беева Д.А.	49	Борисов И.Л.	30	Васильев И.Ю.	17
Беева Д.А.	50	Борисов И.Л.	31	Васильева С.Ю.	75
Белецкий Е.В.	51	Борисов И.Л.	62	Васильева С.Ю.	346
Белов Н.А.	9	Борисов И.Л.	63	Васильчук Е.А.	76
Белов Н.А.	10	Борисов И.Л.	83	Васинкина Е.Ю.	279
Белов Н.А.	31	Борисов И.Л.	101	Вацадзе С.З.	77
Белов Н.А.	52	Борисов И.Л.	102	Вдовин М.Ю.	276
Белов Н.А.	53	Борисов И.Л.	132	Вершинина Т.Н.	218
Бельтюков Я.М.	153	Борисов И.Л.	169	Вильдеман В.Э.	214
Беляева А.А.	54	Борисов И.Л.	326	Виндижева А.С.	33
Беляков А.Н.	55	Борисов И.Л.	332	Виндижева А.С.	150
Бердюгин А.И.	56	Борисов О.В.	257	Винокуров А.А.	113
Бердюгин А.И.	246	Борисова Ю.Ю.	64	Висханов С.С.	78
Бермешев М.В.	10	Боровской А.Ю.	111	Висханов С.С.	301
Бермешев М.В.	14	Бородин А.М.	65	Витковская Р.Ф.	79
Бермешев М.В.	132	Бородулин А.С.	66	Вишневецкий Д.В.	275
Бермешев М.В.	294	Борукаев Т.А.	67	Власов А.М.	80
Бесланеева А.Н.	337	Борукаев Т.А.	68	Власов В.В.	264
Бесланеева З.Л.	239	Борукаев Т.А.	69	Власова А.О.	80
Бибикина Н.Б.	195	Борукаев Т.А.	239	Власова А.О.	81
Биличенко Ю.В.	11	Борукаев Т.А.	337	Власова А.О.	159
Биличенко Ю.В.	179	Ботвин Г.В.	245	Власова А.О.	183
Биличенко Ю.В.	238	Бредов Н.С.	309	Власова А.О.	292
Бильдюкевич А.В.	335	Бриль И.И.	5	Власова А.О.	329
Бобрынина Е.А.	57	Бриль И.И.	108	Возняк А.И.	10
Богаченков Н.А.	127	Бровина С.Д.	201	Возняк А.И.	294
Богомолова А.Д.	58	Бронников С.В.	65	Воинова В.В.	60
Бокатый А.Н.	111	Бронников С.В.	259	Воинова В.В.	82
Бокова Е.С.	59	Буланов Е.Н.	291	Волгин В.М.	140
Бокова Е.С.	149	Булкатов Д.П.	70	Волгин В.М.	312
Большасов Е.Н.	5	Булкатов Д.П.	321	Волков А.В.	14
Бонарцев А.П.	60	Булычев Н.А.	71	Волков А.В.	16
Бонарцев А.П.	82	Булышева Е.О.	128	Волков А.В.	30
Бонарцева Г.А.	82	Булышева Е.О.	129	Волков А.В.	83
Бондарев Д.А.	28	Буравов Б.А.	287	Волков А.В.	225
Бондарев Д.А.	29	Буринская А.А.	338	Волков А.В.	332
Бондаренко Д.С.	185	Бурмистров И.Н.	196	Волков В.В.	62
Бондаренко И.А.	22	Бурмистрова Н.А.	260	Волков В.В.	83
Бондаренко И.А.	61	Бурть Е.С.	335	Волков В.В.	225
Борисов В.А.	46	Бурьянская Е.Л.	72	Волков И.В.	25

Волков И.В.	26	Гостев А.И.	281	Дорожкин К.В.	56
Волкова Ю.А.	9	Гостюшов С.С.	137	Дорожкин К.В.	246
Волов Д.А.	123	Грачёв Д.Ю.	307	Дорошенко О.В.	110
Волошина А.Д.	266	Грачева А.Д.	109	Дорошенко О.В.	315
Воронина С.Ю.	84	Гребенщикова М.М.	97	Дроздов Е.В.	287
Воронина С.Ю.	278	Григорьев Д.В.	103	Дубашинская Н.В.	111
Воронков А.А.	234	Григорьев Т.Е.	18	Дудик С.П.	211
Воротынцев А.В.	38	Григорьева Т.А.	98	Дудик С.П.	331
Вырезкова Е.В.	223	Гришин Д.Ф.	99	Дудка Д.В.	209
Гаврикова Ю.И.	85	Гришин Д.Ф.	160	Дудник А.И.	334
Гаврилова Н.Н.	85	Гришин Д.Ф.	336	Думина И.С.	112
Гаврилова Н.Н.	132	Гришин И.Д.	148	Дьяконов А.А.	13
Гаврилук Е.Ю.	86	Гришин И.Д.	160	Дьяконов А.А.	113
Гаджиева Э.М.	339	Гришков О.Л.	16	Дьяконов А.А.	282
Гайдар А.И.	52	Грищук А.А.	117	Дьяконов В.А.	19
Гайнуллина А.М.	64	Грищук А.А.	325	Дятлов В.А.	157
Галимзянова Г.И.	87	Грозова Н.А.	100	Дятлов В.А.	296
Галиновский А.Л.	88	Грудковская В.К.	332	Евтюгин Г.А.	87
Галиханов М.Ф.	64	Грушевенко Е.А.	62	Ежов А.Ю.	206
Гарманов С.В.	272	Грушевенко Е.А.	101	Елагин В.В.	134
Гасанов С.Л.	339	Грушевенко Е.А.	102	Елохин И.В.	114
Гатауллина Р.М.	89	Грушевенко Е.А.	332	Еремеева А.А.	320
Гедуев А.А.	169	Гудкин А.В.	103	Еремин А.А.	315
Гедуев А.А.	330	Гудкина Ж.В.	104	Ермоленко А.В.	196
Герасимова Д.С.	90	Гудков М.В.	300	Ерошенко Н.С.	115
Герасимова Е.В.	91	Гуляев И.Н.	76	Ерошик М.Ю.	116
Гец Д.С.	290	Гуренко А.В.	105	Ершов А.А.	117
Глаголев Н.Н.	142	Гуслякова О.И.	283	Ершова Т.О.	16
Гнидина И.В.	92	Гучинов В.А.	41	Ефремов Ю.М.	166
Говоров И.С.	92	Гюлахмедов Р.Р.	343	Ефремов Ю.М.	313
Головачева А.А.	93	Давыдова М.Л.	318	Жанситов А.А.	24
Головкина А.И.	93	Далингер А.И.	77	Жанситов А.А.	6
Голуб М.В.	110	Данзанова Е.В.	12	Жанситов А.А.	34
Голуб М.В.	315	Данилова А.И.	122	Жанситов А.А.	63
Голубев Г.С.	102	Дауров А.А.	337	Жанситов А.А.	169
Голубков С.С.	94	Двудненко Д.С.	320	Жанситов А.А.	216
Голухова Е.З.	227	Демина П.А.	151	Жанситов А.А.	299
Голухова Е.З.	228	Дёмина П.А.	283	Жарков Д.К.	89
Голухова Е.З.	272	Демчишин А.В.	106	Живчикова А.Н.	7
Гончарова С.С.	173	Джангуразов Э.Б.	107	Живчикова А.Н.	124
Горбачев С.А.	95	Джардималиева Г.И.	288	Жинжило В.А.	220
Горбунова И.Ю.	152	Дмитряков П.В.	161	Жинжило В.А.	324
Горбунова И.Ю.	158	Догадина Е.М.	108	Жуков В.И.	118
Горбунова И.Ю.	191	Долбин И.В.	188	Жулина Е.Б.	257
Городилова Н.А.	109	Долбин И.В.	301	Журавлев И.А.	119
Горшкова Р.М.	96	Доля Д.А.	111	Забуга Н.Н.	120
Горшкова Р.М.	284	Донецкий К.И.	109	Загоскин Ю.Д.	161
Гостев А.И.	162	Донецкова Л.Ю.	287	Зайцев А.И.	3



Зайцев А.И.	121	Иванов М.С.	212	Качалова Е.А.	125
Зайцев В.М.	122	Иванова А.И.	127	Качалова Е.А.	145
Зайцев С.Д.	292	Иванова А.И.	207	Кашапов Р.Р.	266
Зайцев С.Д.	80	Иванова Е.В.	23	Кашпарова В.П.	133
Зайцев С.Д.	81	Иванова Е.В.	135	Кашпарова В.П.	144
Зайцев С.Д.	145	Иванова Е.В.	180	Кашпарова В.П.	147
Зайцев С.Д.	159	Иванова Е.В.	302	Келвин Нжеква	337
Зайцев С.Д.	183	Иванушкина Н.Е.	233	Кирейнов А.В.	107
Зайцев С.Д.	251	Иванькова Е.М.	253	Кириченко С.О.	118
Зайцев С.Д.	252	Ивашкина В.Н.	187	Кирьянова Ю.Д.	146
Зайцев С.Д.	329	Игнатов С.Г.	189	Кирьянова Ю.Д.	193
Закопайко Б.А.	123	Игнатъев С.Д.	136	Киселев Д.А.	72
Заморецков Д.С.	124	Игонченкова К.Е.	137	Клетнов Д.А.	268
Замышляева О.Г.	160	Игонченкова К.Е.	143	Клименко О.Н.	76
Зарубин Д.М.	57	Ильина И.Ю.	27	Климешина Е.Ю.	120
Зарубин Д.М.	125	Ильичева П.М.	260	Клушин В.А.	133
Захарова Д.В.	126	Ильясов В.Х.	138	Клушин В.А.	144
Захарова Л.Я.	266	Ильясова А.Н.	39	Клушин В.А.	147
Захарова С.Р.	282	Ильясова А.Н.	259	Клушин В.А.	241
Зелененко Г.О.	19	Исакова Т.А.	245	Клушин В.А.	242
Зеленина И.В.	221	Исмоилов И.Б.	139	Князев Н.С.	23
Зеников Г.Р.	127	Истомина Т.С.	135	Князева Н.А.	148
Зиганшина А.Ю.	266	Кадыкова Ю.А.	279	Кобычно И.А.	100
Зильбрег Р.А.	128	Казанин А.М.	140	Коваленко Г.М.	149
Зильбрег Р.А.	129	Казарина О.В.	93	Ковылин Р.С.	57
Зимин К.С.	35	Калганова С.Г.	279	Ковылин Р.С.	145
Зимин К.С.	130	Калинина О.Ю.	134	Коголев Д.А.	5
Зимин К.С.	177	Калиш П.Э.	312	Кодзова А.М.	69
Зиновьев А.В.	294	Калюжная Л.И.	123	Кодзокова М.Х.	42
Золотовский К.А.	263	Камалов А.М.	253	Кодзокова М.Х.	44
Зорин И.М.	131	Капитонова Ю.В.	141	Кожемова К.Р.	33
Зорина Н.А.	131	Капитонова Ю.В.	295	Кожемова К.Р.	150
Зоткин М.А.	132	Каплин В.С.	142	Кожемова К.Р.	274
Зотова Е.А.	256	Капустин Р.Д.	307	Козлова А.А.	332
Зубков И.Н.	133	Караваев Р.Ю.	109	Козырева Ж.В.	151
Зуев В.В.	95	Карамов Д.Д.	138	Козырева Ж.В.	283
Зуев Д.Н.	134	Карданова Р.А.	50	Колесников Е.А.	196
Зуев К.В.	167	Кардумян В.В.	170	Кольцов Н.И.	75
Зуев Ю.Ф.	173	Карезин К.И.	256	Колякина Е.В.	336
Зюзин А.М.	137	Карпеев А.А.	137	Комлев А.Е.	164
Зюзин А.М.	143	Карпеев А.А.	143	Комлев А.Е.	165
Ибрагимов К.Е.	339	Карпов С.В.	250	Комлев А.Е.	248
Иванов А.А.	5	Карпова С.Г.	319	Кондратенко А.А.	123
Иванов А.Г.	253	Каршиева С.Ш.	189	Кондратьев М.С.	173
Иванов В.С.	22	Катария Я.В.	133	Коннова Г.Н.	267
Иванов В.С.	61	Катария Я.В.	144	Коновалов А.П.	247
Иванов Д.А.	199	Катария Я.В.	147	Кононова Е.Г.	293
Иванов Д.А.	305	Кахраманов Н.Т.	21	Константинова Д.А.	152

Конушкин И.А.	124	Кузнецов А.А.	322	Лебедева Е.А.	302
Конюх Д.А.	153	Кузнецов А.А.	328	Лебедева Т.Н.	39
Копотилова А.А.	154	Кузнецов А.А.	335	Лебедева Т.Н.	259
Копылов А.С.	323	Кузнецов Е.И.	289	Левицкая А.В.	181
Коржикова-Влакх Е.Г.	54	Кузнецов И.Е.	7	Ленивая А.А.	260
Коржов А.Н.	155	Кузнецов И.Е.	124	Леонова И.Б.	201
Коржова М.А.	155	Кузнецов Н.М.	161	Летовальцева М.А.	277
Корниенко П.В.	280	Кузнецова Н.А.	168	Лёшина М.Н.	182
Королев Ю.В.	144	Куканова В.С.	166	Лим Л.А.	320
Королев Ю.В.	147	Куканова В.С.	313	Липушкина Е.А.	183
Коротков А.Н.	23	Кулешов Г.Е.	314	Лисаневич М.С.	25
Коротков А.Н.	302	Куликов О.А.	283	Лисаневич М.С.	26
Короткова А.В.	327	Куличихин В.Г.	167	Лисенков К.В.	184
Корохин Р.А.	107	Кулиш Е.И.	74	Лихачев А.И.	197
Косенко Е.А.	156	Куприянова В.Л.	260	Лихачев А.И.	222
Кост О.А.	27	Курбатов В.Г.	168	Лобанов А.Н.	185
Костандян Е.С.	157	Курданова Ж.И.	34	Лобанова Н.А.	185
Костандян Е.С.	296	Курданова Ж.И.	169	Лозинская Е.И.	293
Костина Ю.В.	102	Куренная Е.В.	28	Лозюк Е.В.	79
Костромин С.В.	65	Курьянова А.С.	170	Локьяева З.А.	186
Костромина Н.В.	158	Кусков А.Н.	232	Локьяева З.А.	255
Костромина Н.В.	191	Кустов П.С.	171	Лолаева А.В.	7
Костюк С.В.	166	Кучеряев К.А.	172	Лолаева А.В.	124
Костюк С.В.	313	Кучеряев К.А.	327	Лось Н.С.	187
Котова С.В.	120	Кычкин А.К.	113	Лукашов Н.И.	191
Котова С.Л.	166	Лавлинская М.С.	119	Лукина П.Д.	82
Котова С.Л.	313	Лавлинская М.С.	173	Лунин А.О.	14
Котякова К.Ю.	189	Лавлинская М.С.	289	Луппов А.А.	217
Кочервинский В.В.	72	Лаврова А.И.	116	Лысенко О.В.	195
Крайник И.И.	273	Лаврова А.И.	194	Льянова З.Х.	320
Красильников В.П.	140	Лагунова О.	174	Магжанова А.И.	280
Краснова В.В.	159	Ладилова Н.Ю.	280	Магомедов Гус.М.	188
Краснова В.В.	329	Лазарева Н.Н.	141	Магомедова А.Г.	348
Криуличев И.П.	160	Лазарева Н.Н.	295	Майорова О.А.	283
Крупнин А.Е.	18	Лазарева О.Л.	256	Макарец Ю.А.	189
Крупнин А.Е.	161	Лактионов М.Ю.	257	Макарова К.Т.	40
Крыгина Д.М.	162	Ламашвили Л.С.	175	Макарова К.Т.	190
Крыгина Д.М.	281	Лапина А.П.	176	Макрушин В.П.	52
Крылов А.В.	163	Ларионов И.С.	35	Маламатов А.Х.	67
Кудрявцева Д.А.	164	Ларионов И.С.	177	Малахо А.П.	92
Кудрявцева Д.А.	165	Ларреа Лапшина Л.Р.	308	Малахо А.П.	140
Кудрявцева Д.А.	248	Латфуллин И.И.	178	Малахов С.Н.	161
Кудрявцева Е.В.	277	Лачинов А.Н.	138	Малаховский С.С.	158
Кудрявцева Е.В.	285	Лебедева А.А.	11	Малаховский С.С.	191
Кудрявцева Е.В.	338	Лебедева А.А.	179	Малкин А.И.	23
Кудышкин В.О.	316	Лебедева Е.А.	23	Малкин А.И.	302
Кузнецов А.А.	294	Лебедева Е.А.	135	Малкин А.Я.	209
Кузнецов А.А.	184	Лебедева Е.А.	180	Малков Г.В.	168

Малков Г.В.	250	Мещерякова Г.П.	208	Мусов И.В.	24
Малык Б.В.	192	Мироненко В.А.	272	Мусов И.В.	175
Малык Б.В.	317	Миронов М.М.	97	Мусов И.В.	216
Малышев А.М.	146	Миронова М.А.	195	Мусов И.В.	299
Малышев А.М.	193	Мирошниченко Д.В.	333	Мусов Х.В.	24
Мальфанов И.Л.	116	Митюков А.В.	209	Мусов Х.В.	175
Мальфанов И.Л.	194	Михайлов П.А.	167	Мусов Х.В.	216
Мамаева Ю.А.	195	Михайлова Н.А.	223	Мусов Х.В.	299
Мамин Э.А.	196	Михайловская А.П.	114	Мустафаев И.И.	218
Мамхегов Р.М.	34	Моисеев К.М.	40	Мустафина Р.Р.	86
Мамхегов Р.М.	169	Моисеев К.М.	190	Мухамедьяров Т.Н.	74
Маркелов А.В.	225	Мокрецов Н.Д.	38	Мухаметдинов Ч.Р.	128
Маркин З.А.	93	Молова З.В.	67	Мухидинов З.К.	139
Марков А.Н.	93	Молоканов Г.О.	90	Мыктыбеков Б.	206
Марков Д.П.	197	Молоканов Г.О.	118	Мыктыбеков Б.	217
Марков Д.П.	222	Молоканов Г.О.	210	Мясникова Н.С.	347
Марков Д.П.	223	Молоканов Г.О.	344	Мясоедова В.В.	342
Марков М.А.	55	Молоканова (Москалюк) О.А.	90	Набиев А.А.	72
Марков М.А.	73	Молоканова (Москалюк) О.А.	118	Набиев А.А.	218
Маркова М.А.	198	Молоканова (Москалюк) О.А.	154	Назаров Е.С.	19
Марясевская А.В.	199	Молоканова (Москалюк) О.А.	210	Назарова А.А.	219
Масленникова М.С.	125	Молоканова (Москалюк) О.А.	262	Назарова А.А.	231
Масленникова М.С.	200	Молоканова (Москалюк) О.А.	277	Насакин О.Е.	75
Масталыгина Е.Е.	4	Молоканова (Москалюк) О.А.	344	Насакин О.Е.	346
Масталыгина Е.Е.	17	Монахова К.З.	335	Наумкина В.Н.	220
Масталыгина Е.Е.	201	Моргачева С.И.	211	Начаркина А.В.	221
Матвеев Д.Н.	62	Морозова В.С.	212	Нащекин А.В.	222
Матвеев Д.Н.	63	Морозова С.М.	213	Нащекин А.В.	223
Матвеев Д.Н.	83	Морозова С.М.	290	Нащёкин А.В.	197
Маткович А.	5	Морозова С.М.	54	Нащекина Ю.А.	197
Матсон С.М.	52	Морозова С.М.	94	Нащекина Ю.А.	222
Махмутова Л.И.	202	Мостовая О.А.	340	Нащекина Ю.А.	223
Махмутова Л.И.	345	Мостовая О.А.	345	Небесская А.П.	224
Машуков Н.И.	203	Мочалова М.С.	303	Небесская А.П.	225
Машуков Н.И.	204	Мугатаров А.И.	214	Невский Р.Е.	256
Машуков Н.И.	205	Музафаров А.М.	16	Некрасов И.К.	226
Межуев Я.О.	273	Музыка С.С.	215	Нелюбина Ю.В.	126
Мезенцев М.А.	206	Мурзаканова М.М.	24	Нечаев А.Н.	72
Мельников В.П.	300	Мусаев Ю.И.	33	Никитина К.М.	238
Мельников С.С.	29	Мусаев Ю.И.	150	Никифоров В.Г.	89
Мельникова Я.И.	310	Мусаев Ю.И.	274	Никифоров Р.Ю.	9
Меньшутина Н.В.	303	Мусаева Э.Б.	33	Никифоров Р.Ю.	14
Меньшутина Н.В.	308	Мусаева Э.Б.	150	Никифоров Р.Ю.	52
Механиков И.А.	37	Мусаева Э.Б.	274	Никифоров Р.Ю.	268
Механников И.А.	207	Мусин И.Н.	25	Никифоров Р.Ю.	294
Мещерякова Г.П.	163	Мусин И.Н.	26	Никифоров Р.Ю.	322

Никифорова Г.Г.	293	Пашева Е.Ю.	238	Понкратов Д.О.	293
Николаев А.Л.	82	Паштова Л.Р.	239	Пономарев А.Ф.	138
Николаев А.Ю.	268	Перевалов А.В.	56	Пономарев И.И.	9
Никуленкова О.В.	161	Перепелицина Е.О.	336	Пономарева О.Ю.	72
Новаков И.А.	247	Пермякова Е.С.	189	Пономарева О.Ю.	218
Новикова С.П.	227	Пермякова Е.С.	240	Пономарева П.Ф.	255
Новикова С.П.	228	Петренко А.А.	241	Попов А.А.	17
Нурiev М.А.	218	Петренко А.А.	242	Попов А.А.	201
Олихова Ю.В.	158	Петренко Д.С.	241	Попов К.Р.	247
Ольхов А.А.	319	Петренко Д.С.	242	Попова Е.В.	27
Онучин Д.В.	238	Петров А.О.	250	Попова Е.И.	256
Орган В.М.	168	Петров В.В.	245	Попова Е.Н.	253
Орлова А.А.	227	Петров И.С.	5	Попова Т.О.	257
Орлова А.А.	228	Петров Н.С.	243	Попович А.А.	3
Орлова А.А.	272	Петров С.В.	79	Попович А.А.	121
Оруджев Ф.Ф.	229	Петрова П.Н.	20	Попок В.Н.	258
Оруджев Ф.Ф.	265	Петрова П.Н.	198	Порфирьева А.В.	87
Оруджев Ф.Ф.	343	Петухов А.Н.	125	Потапов А.А.	92
Оруджев Ф.Ф.	348	Петухова Е.С.	20	Почивалов К.В.	39
Осипков А.С.	40	Петухова Е.С.	244	Почивалов К.В.	259
Осипков А.С.	72	Петухова Е.С.	245	Пресняков К.Ю.	260
Осипков А.С.	190	Печников А.В.	251	Прихожденко Е.С.	283
Осокина Д.О.	230	Печников А.В.	252	Прокопова Е.В.	70
Охлопкова А.А.	113	Пидотова Д.А.	56	Прокопович К.В.	261
Охлопкова А.А.	141	Пидотова Д.А.	246	Проскуркин И.С.	194
Охлопкова А.А.	282	Пидотова Д.А.	314	Протасевич Ю.С.	254
Охлопкова А.А.	295	Писарев П.В.	171	Прудченко А.П.	254
Павлов А.А.	126	Писарев П.В.	237	Прядезников Б.Ю.	262
Павлов С.И.	197	Пискарёв М.С.	328	Прядезников Б.Ю.	344
Павлов С.И.	222	Пичугин А.М.	247	Прядезникова А.А.	262
Павлова В.В.	245	Платонов Р.А.	164	Пугачёва Т.А.	168
Павловская М.В.	160	Платонов Р.А.	165	Пулялина А.Ю.	263
Павлюкович Н.Г.	212	Платонов Р.А.	248	Пушница А.С.	264
Падня П.Л.	231	Платонова Е.О.	126	Рабаданова А.А.	265
Падня П.Л.	340	Платонова Е.О.	255	Рабаданова А.А.	343
Пальчиков Д.С.	106	Плиско Т.В.	335	Раева А.Ю.	63
Пальшин Г.А.	282	Погорелый А.М.	185	Разуваева Ю.С.	266
Панов А.А.	232	Подвальная Ю.В.	325	Рахматуллина Г.Р.	178
Пантюхов П.В.	4	Подзорова М.В.	249	Ремнев В.Е.	96
Пантюхов П.В.	233	Подрезов Г.А.	250	Ремнев В.Е.	284
Паньков А.А.	234	Поздняков А.А.	170	Ржевская Е.В.	175
Паньков А.А.	235	Полежаев А.В.	126	Ржевская Е.В.	299
Паньков А.А.	236	Полонский В.А.	251	Родригес Р.Д.	5
Паньков А.А.	237	Полонский В.А.	252	Родригес Р.Д.	108
Парчиева М.М.	8	Полотнянщиков К.С.	253	Романюк Н.А.	28
Пахомов П.М.	37	Полоцкая Г.А.	263	Рохманка Т.Н.	101
Пахомов П.М.	127	Полунин С.В.	152	Рохманка Т.Н.	102
Пахомов П.М.	207	Полякова О.Ю.	254	Рыбьян А.А.	11

Рыбян А.А.	179	Серегин Г.М.	315	Соколова М.Д.	318
Рывкина Н.Г.	300	Серый П.В.	91	Солдатова А.Е.	335
Рыжакова Н.В.	267	Сивак А.С.	279	Соловьев Е.А.	286
Рыжих В.Е.	9	Сивак Т.П.	279	Соловьева А.Б.	170
Рыжих В.Е.	52	Сивова О.А.	280	Соловьева А.Б.	323
Рыжих В.Е.	268	Сивцев Д.В.	282	Соловьёва А.Б.	142
Рыжманова Я.В.	233	Сивцов Е.В.	103	Соловьева А.О.	240
Рюмин С.Н.	269	Сивцов Е.В.	162	Солодилов В.И.	107
Рюмин С.Н.	311	Сивцов Е.В.	281	Солодов А.Н.	89
Савицкая Ю.А.	270	Сидорова Д.Н.	282	Солодов А.Н.	130
Савко М.А.	323	Сизова С.В.	211	Соломахин С.М.	287
Сагдуллина Д.К.	7	Сизова С.В.	331	Солонин С.А.	262
Саламов А.Х.	67	Синдеева О.А.	151	Сорвин М.И.	87
Саламов А.Х.	68	Синдеева О.А.	283	Сорин Е.С.	288
Саламов А.Х.	69	Синицын А.В.	58	Сорокин А.В.	119
Салмина А.Б.	54	Синицын А.В.	206	Сорокин А.В.	173
Саломатина Е.В.	112	Сиротин И.С.	146	Сорокин А.В.	289
Саломатина Е.В.	134	Сиротин И.С.	187	Сотов А.В.	3
Саломатина Е.В.	200	Сиротин И.С.	193	Сотов А.В.	121
Саломатина Е.В.	271	Сироткина М.Ю.	197	Спиридонов А.М.	282
Саломатина Е.В.	291	Сироткина М.Ю.	222	Станишевский Я.М.	319
Салохединова Р.Р.	227	Сироткина М.Ю.	223	Староверов О.А.	214
Салохединова Р.Р.	228	Скорик Ю.А.	111	Старостин Н.П.	12
Салохединова Р.Р.	272	Скрылева Е.А.	52	Стаценко Т.Г.	290
Сальников В.В.	266	Слепцов В.В.	20	Степашкин А.А.	136
Самойлова Е.А.	144	Слободова Д.А.	96	Стойков И.И.	202
Самойлова Е.А.	147	Слободова Д.А.	284	Стойков И.И.	219
Самойлова Н.А.	4	Слонов А.Л.	24	Стойков И.И.	231
Самойлова Н.А.	233	Слонов А.Л.	216	Стойков И.И.	340
Самусенко С.О.	273	Слонов А.Л.	299	Стойков И.И.	345
Санакоева М.О.	33	Смагина В.В.	232	Сторожук И.П.	70
Санакоева М.О.	150	Смирнова Л.А.	291	Сторожук И.П.	186
Санакоева М.О.	274	Смирнова Л.А.	57	Сторожук И.П.	321
Сапаев Х.Х.	78	Смирнова Л.А.	112	Струнгарь Е.М.	214
Сапаев Х.Х.	301	Смирнова Л.А.	125	Суворов С.С.	38
Сапунова А.С.	266	Смирнова Л.А.	134	Султанов Т.П.	286
Саркисян В.К.	275	Смирнова Л.А.	145	Сундарева Ю.А.	112
Сафонов Д.А.	116	Смирнова Л.А.	200	Сундарева Ю.А.	291
Светличный В.М.	253	Смирнова Л.А.	271	Сурменев Р.А.	60
Севериновская Е.Ю.	276	Смирнова М.П.	285	Сурменев Р.А.	82
Селимов Д.А.	265	Смирнова О.Н.	200	Сурменева М.А.	60
Селимов Д.А.	343	Смирнова О.Н.	291	Сурменева М.А.	82
Селякова Д.Ю.	90	Собола Д.С.	265	Сухова А.А.	86
Селякова Д.Ю.	277	Собола Д.С.	343	Сухоруков Г.Б.	151
Селякова Д.Ю.	344	Соболева Ю.А.	186	Сухоруков Г.Б.	283
Семенов А.А.	153	Соковишин А.В.	256	Сухошкина А.Ю.	292
Семенуха О.В.	278	Соколова В.В.	230	Сылко Д.Н.	293
Семенычева Л.Л.	57	Соколова В.В.	276	Сырцова Д.А.	9



Сырцова Д.А.	52	Трухинов Д.К.	23	Харасев А.М.	8
Сырцова Д.А.	268	Трухинов Д.К.	135	Харкин Т.Р.	320
Сырцова Д.А.	294	Трухинов Д.К.	180	Харламова К.И.	270
Сычев А.В.	262	Трухинов Д.К.	302	Хасанова Э.И.	310
Сычева М.А.	129	Тужиков О.О.	287	Хаширова С.Ю.	175
Тальрозе Р.В.	185	Туисов А.Г.	113	Хаширова С.Ю.	6
Тарапатин М.С.	287	Туник С.П.	32	Хаширова С.Ю.	24
Тарасов А.Е.	117	Тхакахов Р.Б.	239	Хаширова С.Ю.	33
Тарасов А.Е.	325	Тян Н.С.	263	Хаширова С.Ю.	34
Тарасов И.В.	146	Уварова А.А.	303	Хаширова С.Ю.	41
Тарасов И.В.	158	Удод Л.С.	304	Хаширова С.Ю.	42
Тарасов И.В.	191	Умаров А.З.	305	Хаширова С.Ю.	43
Тарасов И.В.	193	Успенская М.В.	103	Хаширова С.Ю.	44
Тарасова П.Н.	141	Уфлянд И.Е.	220	Хаширова С.Ю.	45
Тарасова П.Н.	295	Уфлянд И.Е.	324	Хаширова С.Ю.	46
Теплякова М.М.	7	Фазылова Д.И.	306	Хаширова С.Ю.	47
Теплякова М.М.	124	Файзуллин Д.А.	173	Хаширова С.Ю.	48
Терашкевич Д.И.	59	Файков И.И.	263	Хаширова С.Ю.	49
Терентьева Д.А.	151	Фам Ван Тхуан	238	Хаширова С.Ю.	50
Терентьева Д.А.	283	Фархутдинова Е.И.	247	Хаширова С.Ю.	63
Терентьева З.С.	88	Фаткуллин М.И.	5	Хаширова С.Ю.	83
Терес Ю.Б.	129	Фаткуллин М.И.	108	Хаширова С.Ю.	169
Терес Ю.Б.	128	Федоров А.Л.	20	Хаширова С.Ю.	216
Терешков А.Г.	66	Федоров А.Л.	198	Хаширова С.Ю.	299
Терешков А.Г.	215	Федоров А.Л.	244	Хаширова С.Ю.	330
Тертышная Ю.В.	249	Федорова А.Ф.	318	Хижняк С.Д.	37
Тимашев П.С.	166	Федотов А.С.	307	Хижняк С.Д.	127
Тимашев П.С.	313	Федотова О.В.	308	Хижняк С.Д.	207
Тимофеева А.М.	296	Фетисов М.В.	309	Хина А.Г.	70
Тимофеева В.А.	142	Филимонов А.С.	88	Хина А.Г.	321
Тимофеева Н.Ф.	297	Фирсин А.А.	310	Холин К.В.	286
Титеева М.И.	81	Фирсова А.В.	269	Холявка М.Г.	173
Тихомиров А.Ф.	298	Фирсова А.В.	311	Хоменко М.	5
Тихомирова В.Е.	27	Фомичева И.Н.	312	Хохлова Е.В.	152
Ткачук А.И.	76	Фролова А.А.	166	Храмцова Е.А.	18
Тлупов А.Ф.	175	Фролова А.А.	313	Хуснутдинов А.К.	306
Тлупов А.Ф.	216	Фролова Д.А.	246	Цегельская А.Ю.	184
Тлупов А.Ф.	299	Фролова Д.А.	314	Цегельская А.Ю.	322
Товпеко Д.В.	123	Фукина Д.Г.	112	Цегельская А.Ю.	328
Токарев П.О.	332	Фукина Д.Г.	271	Цегельская А.Ю.	335
Толочко О.В.	100	Футорянская А.М.	316	Цобкалло Е.С.	154
Торкунов М.К.	300	Хабаров Д.Р.	245	Цобкалло Е.С.	163
Точиев Дж.С.	301	Хавпачев М.А.	192	Цобкалло Е.С.	208
Третьяков И.В.	107	Хавпачев М.А.	317	Цобкалло Е.С.	210
Тригорный С.В.	279	Хайдаров Б.Б.	196	Цобкалло Е.С.	298
Троев И.П.	282	Хайруллова А.Р.	310	Цодиков М.В.	307
Трофимов Е.А.	246	Халдеева А.Р.	318	Цыганков П.Ю.	308
Трофимчук Е.С.	201	Хан О.И.	319	Цыганков Ю.М.	272

Цымбалюк А.А.	164	Шалыгин М.Г.	332	Шокумова М.У.	44
Цымбалюк А.А.	248	Шалыгин М.Г.	333	Шокумова М.У.	45
Цырульников А.С.	157	Шалыгина Т.А.	334	Шокумова М.У.	239
Чабина А.С.	223	Шамбулина В.Н.	138	Штанский Д.В.	172
Чвалун С.Н.	161	Шамсутдинова Р.Н.	335	Штанский Д.В.	189
Чеботарев С.В.	123	Шанвар С.	336	Штанский Д.В.	240
Чен Дж.	5	Шаов А.Х.	68	Штанский Д.В.	327
Чердынцева Т.А.	201	Шаов А.Х.	337	Шуайбов А.О.	343
Черкасова А.В.	323	Шарапова А.А.	338	Шульгин А.В.	90
Черкасова Е.И.	57	Шарафан М.В.	28	Шульгин А.В.	262
Черноморова М.А.	324	Шарафан М.В.	155	Шульгин А.В.	344
Черняев Д.А.	250	Шарифова М.Т.	339	Шурпик Д.Н.	202
Черняев Д.А.	325	Шахмурзова К.Т.	34	Шурпик Д.Н.	345
Чеченов И.З.	326	Шахмурзова К.Т.	169	Шушунова Н.А.	283
Чечеткин В.А.	23	Шворобей Ю.В.	225	Эндерс П.Я.	286
Чечеткин В.А.	302	Шевелев А.А.	196	Юдин В.Е.	253
Чешев Д.Л.	5	Шевченко К.Е.	287	Юманова Л.А.	346
Чиканова Е.С.	172	Шелудько П.Н.	271	Юрков Г.Ю.	107
Чиканова Е.С.	327	Шеремет Е.С.	108	Юров М.Ю.	39
Чириков А.А.	245	Шершнев И.В.	142	Юшкин А.А.	83
Чистякова Д.А.	184	Шершнев И.В.	323	Юшкин А.А.	224
Чистякова Д.А.	268	Шестаков А.М.	212	Юшкин А.А.	225
Чистякова Д.А.	328	Шестаков И.Н.	347	Яковенко Р.Е.	133
Чичаров А.А.	159	Шиабиев И.Э.	231	Якубов М.Р.	64
Чичаров А.А.	329	Шиабиев И.Э.	340	Яловега Г.Э.	341
Чупахин Е.	174	Шиабаева К.С.	231	Ялхороева М.А.	8
Шабаев А.С.	330	Ширшин К.В.	182	Яминский И.В.	27
Шабеко А.А.	167	Шишлов И.В.	341	Янко М.А.	88
Шагров С.Д.	79	Шиянова К.А.	300	Янцен Н.В.	143
Шадрин Н.В.	318	Шматко В.А.	341	Banerjee S.	31
Шакирова Ю.Р.	32	Шмелев А.Г.	89	Demirci M.	268
Шакуров Р.И.	331	Шокумова М.У.	41	Sabouri R.	268
Шалыгин М.Г.	30	Шокумова М.У.	42	Tantekin-Ersolmaz S.B.	268
Шалыгин М.Г.	31	Шокумова М.У.	43	Yildirim C.	268

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Новые полимерные композиционные материалы**  
*Микитаевские чтения*



Материалы XX Международной научно-практической конференции

Ответственный редактор *Г.О. Молоканов*

ISBN 978-5-907725-94-2



В печать 18.10.2024 г. Формат 60×94/8  
Печать цифровая. Бумага офсетная. 47,5 печатных листов.  
Тираж 250 экз. Заказ № 114

Отпечатано в типографии «Принт Центр»  
360000, КБР, г. Нальчик, ул. Братьев Кушховых, 79 «А»  
[www.print07.ru](http://www.print07.ru)

ОГРН 304072123700064  
Рег. номер 409072634500010 от 11.12.2009 г.