



XXI

международная
научно-практическая
конференция

Новые полимерные
композиционные
материалы

Микитаевские чтения

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х. М. БЕРБЕКОВА
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО МАТЕРИАЛАМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН
МИРЭА – РОССИЙСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А.В. ТОПЧИЕВА РАН
ТУЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА
ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР КОНФЕРЕНЦИИ АО «ГК ТИТАН»
ОФИЦИАЛЬНЫЙ СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ ООО «САЙНТИФИК»

**НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.
МИКИТАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ**

материалы XXI международной
научно-практической конференции



УДК 54.1

ББК 24.7

Н 76

Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения
[Текст]: Материалы XXI Международной научно-практической конферен-
ции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2025. – 378 с.

ISBN 978-5-907951-46-4

Сборник содержит материалы ведущих специалистов и молодых ученых, работающих в области синтеза, модификации и исследования полимеров и полимерных композиционных материалов, представленных на XXI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», состоявшейся в г. Нальчике 6-11 июля 2025 года.

Редакционная коллегия:

Хаширова С.Ю.

Молоканов Г.О.

Климова Е.И.

Махмутова Л.И.

Ответственный редактор Молоканов Г.О.

ISBN 978-5-907951-46-4

УДК 54.1

ББК 24.7

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



ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СТИРОЛА И БУТАДИЕНА С ПОЛУЧЕНИЕМ СОПОЛИМЕРА СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Абрамова К.С., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.

НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом

E-mail: kris-h@mail.ru

Ключевые слова: сополимер, ядро-оболочка, эмульсионная полимеризация, метилметакрилат, бутадиен, стирол.

Бутадиен-стирольные каучуки (БСК) – обширный класс полимерных материалов, нашедших широкое применение в производстве резинотехнических изделий, покрытий и клеев. В зависимости от структуры и состава выделяют несколько типов БСК: классические стирол-бутадиеновые каучуки со статистическим распределением мономерных звеньев, блок-сополимеры бутадиена и стирола, каучуки высокой эластичности (БСКЭ) с повышенным содержанием бутадиена, а также модифицированные мономерами винилового ряда (например, эфиры акриловой кислоты, стирол, винилацетат и т.д.) БСК со структурой «ядро-оболочка». Особый интерес представляют сополимеры «ядро-оболочка», которые, благодаря своей структуре, сочетают высокую ударопрочность, прозрачность, перерабатываемость и термостойкость. Ядро этих сополимеров обычно состоит из бутадиена или его сополимера со стиролом, обеспечивая эластичность, а оболочка – из стирола и метилметакрилата (ММА), придавая жесткость и прочность. В качестве примера можно привести метилметакрилат-бутадиен-стирольный сополимер (МБС), широко используемый для модификации поливинилхлорида (ПВХ) и других полимеров. Важно отметить, что отсутствие крупномасштабного производства МБС в России обуславливает актуальность разработки технологии его получения, что позволит снизить зависимость от импорта и стимулировать развитие отечественной промышленности.

Целью данной работы является установление взаимосвязи между типом структуры (статистической и ядро-оболочка) и свойствами сополимеров с одинаковым мономерным составом ММА-бутадиен-стирол. Для синтеза сополимеров использовали метод эмульсионной полимеризации, позволяющий получать стабильные латексы с контролируемым составом и молекулярной массой, а также обеспечивающий высокую скорость реакции. Статистический сополимер синтезировали одноразовой загрузкой мономеров при 60°C в течение 7 часов, в результате чего был получен высокоэластичный материал. Сополимер структуры «ядро-оболочка» получали двухстадийной полимеризацией: на первой стадии при 50°C синтезировали латекс сополимера бутадиена со стиролом (ядро), на второй стадии при 70°C к ядру прививали мономеры ММА и стирол, формируя жесткую оболочку. Полученный сополимер представлял собой мелкий белый порошок.

Структура полученных сополимеров подтверждена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для статистического сополимера наблюдался только один переход стеклования ($T_g = -19,7^\circ\text{C}$), что свидетельствует о равномерном распределении эластомерных и жестких звеньев в полимере и относительно однородном составе (рис. 1 А). Сополимер со структурой ядро-оболочка демонстрировал два перехода стеклования ($T_g = 9,2^\circ\text{C}$ и $T_g = 85,1^\circ\text{C}$), соответствующие эластомерному ядру и жесткой оболочке, что говорит о наличии выраженного фазового разделения в материале (рис. 1 Б).

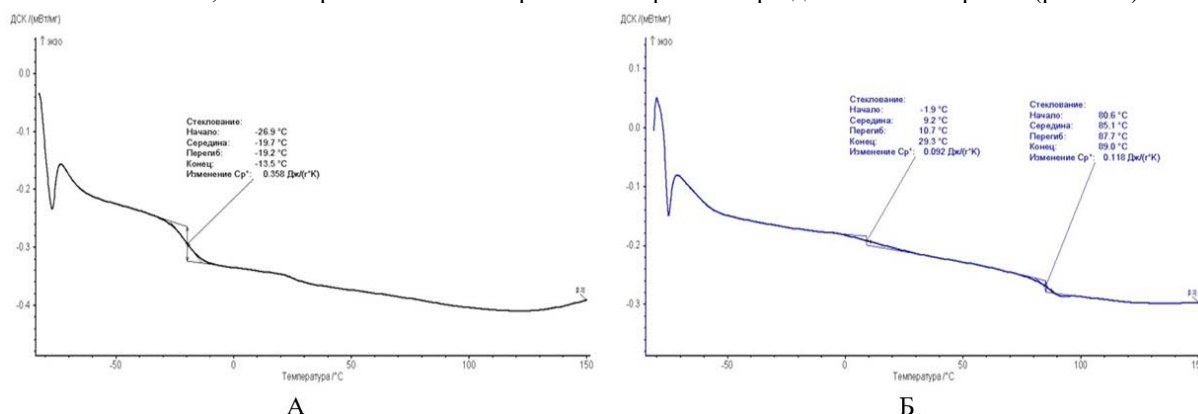


Рисунок 1. Кривые ДСК для статистического сополимера (А)
и сополимера со структурой «ядро-оболочка» (Б)



УДК 691.175.2

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РИСОВОЙ МУЧКИ В БИОКОМПОЗИТАХ

Абушахманова З.Р.^{1,2}, Пантюхов П.В.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}

¹Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: zubarzhat.akh@gmail.ru

Ключевые слова: биodeградация, полиэтилен низкой плотности, полимерные композиционные материалы, композит, рисовая мука, дисперсный наполнитель.

Отходы сельского хозяйства, такие как льняная костра, стебли масличного льна, пшеничная солома, рисовая мука, лузга подсолнечника и т.д. могут быть использованы в качестве недорогих и доступных дисперсных наполнителей для создания новых полимерных композиционных материалов. Данные наполнители добавляются не только для удешевления итогового материала, а также для придания биоразлагаемости композитам. Рисовая мука – это продукт, который получается в процессе шлифовки риса. Мука – питательный продукт, который содержит в составе витамины, белки, жиры, углеводы, макро и микроэлементы. Благодаря своей высокой пищевой ценности рисовая мука является идеальным наполнителем, способным инициировать биологическое разложение материала. Такие изделия могут применяться по основному назначению, но оказавшись в условиях промышленного компоста они разлагаются под воздействием почвенных микроорганизмов, света и воды.

В работе проводилось исследование влияния рисовой муки (РМ) на способность к разложению полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в широком диапазоне составов. Содержание РМ в смеси составляло 0, 5, 10, 20, 30 и 40 масс.%. Получение биокomпозитов проводилось в расплаве с помощью обогреваемых смесительных валов при температуре смешения $135 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующим измельчением и термопрессованием пленок толщиной 150-200 мкм.

По результатам исследований деформационно-прочностных свойств при растяжении (ГОСТ 11262, скорость 10 мм/мин, образец типа 3) было выявлено, что введение РМ в качестве дисперсного наполнителя приводит к снижению относительного удлинения при разрыве с 450% (для чистого ПЭНП) до 5 % (для смеси 60 ПЭНП/40 РМ). Такое снижение эластичности материала объясняется повышением жесткости, так модуль упругости существенно возрастает при введении дисперсного наполнителя. Также были проведены испытания по водопоглощению (ГОСТ 4650-2014, продолжительность испытания 56 суток) композитов, результаты которых показали, что с увеличением концентрации наполнителя увеличивается и водопоглощение. Это объясняется более рыхлой структурой биокomпозита и большей гидрофильностью растительных наполнителей по сравнению с полимерной матрицей. В первые 3 суток происходит набухание РМ в композите (в биокomпозитах 60 ПЭНП/40 РМ и 70 ПЭНП/30 РМ) далее происходит их вымывание и достижение точки насыщения, при которой содержание влаги остается постоянным. Как известно, биологическое разложение происходит только при насыщении объекта влагой, поэтому показатель водопоглощения позволяет косвенно судить о биоразложении биокomпозитов. Полученные результаты показывают перспективу использования рисовой муки в качестве наполнителя для разработки биокomпозитов.

Благодарность

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.



ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ В РОССИИ

Авдеев Н.Д.^{1,2}, Мусатов С.Н.², Наумова Ю.А.¹, Люсова Л.Р.¹

¹ *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА*

² *ООО «Объединение Альфапластик»*

E-mail: avdeev_nikolay2000@mail.ru

Ключевые слова: эластомерные материалы, изделия медицинского назначения, полимерные материалы, резинотехнические изделия, анализ рынка.

Работа посвящена анализу современного Российского рынка полимерных изделий медицинского назначения и прогнозу его развития до 2030 года. Целью работы являлось выявление ключевых тенденций, определяющих выбор полимерного сырья производителями.

Основные выводы проведенной работы:

В настоящее время на рынке медицинских изделий в России наблюдается активная конкуренция между эластомерными и термопластичными полимерными материалами при производстве множества видов изделий. Выбор материала определяется балансом эксплуатационных характеристик, технологических свойств и экономических факторов.

Отмечается устойчивая тенденция перехода от многоразовых к одноразовым медицинским изделиям, что обусловлено повышением санитарно-гигиенических стандартов. Примером является значительное преобладание потребления одноразовых кружек Эсмарха из ПП и ПВХ пленок над многоразовыми, производящимися из резины. Экономическая выгода и простота производства из термопластов являются ключевыми факторами этой тенденции.

Несмотря на указанную тенденцию, эластомерные материалы остаются незаменимым сырьем для ряда медицинских изделий благодаря своим уникальным свойствам, таким как эластичность и газонепроницаемость. К таким изделиям относятся медицинские пробки, жгуты кровоостанавливающие и пр. Прогноз рынка подтверждает стабильный спрос на ряд из рассмотренных в работе изделий.

Экономический анализ выявил существенный разрыв между объемами потребления и производства некоторых полимерных медицинских изделий в России в 2023 году, в частности, мочеиспускательных, одноразовых кружек Эсмарха и катетеров. Это может быть связано с конкуренцией со стороны зарубежных производителей, особенно из Китая, обеспечивающих низкую себестоимость продукции.

Прогноз развития рынка до 2030 года указывает на продолжение и усиление выявленных тенденций. Ожидается дальнейшее увеличение доли одноразовых изделий, производимых преимущественно из термопластов, при сохранении и укреплении позиций эластомерных материалов в специфических сегментах. Конкуренция между полимерными материалами продолжит определять структуру рынка.



УДК 541.64:536.6

СИНТЕЗ НОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛООКТЕНА И АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Аджиева О.А.¹, Формина К.П.^{1,2}, Денисова Ю.И.¹, Кудрявцев Я.В.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: adzhieva@ips.ac.ru

Ключевые слова: постмодификация полимеров, метатезисная полимеризация, RAFT-полимеризация, привитые сополимеры, амфифильные сополимеры, циклооктен, акриловые мономеры.

Одной из приоритетных задач современной полимерной химии является разработка новых материалов с полезным комплексом свойств для практического использования в различных технологиях. Примером таких перспективных объектов являются амфифильные блок-сополимеры (АБС), сочетающие в себе одновременно как гидрофильные, так и гидрофобные блоки. Такие АБС в зависимости от окружающей среды могут проявлять способность к самоорганизации в разнообразные морфологии (мицеллы, везикулы, нанореакторы и т.д.). Некоторые из них уже нашли применение в биотехнологии, медицине и катализе.

Среди многих подходов получения таких привитых АБС можно выделить метод «прививки от», когда к полимеру с активными центрами добавляют мономер для выстраивания боковых функциональных цепей. В данной работе предлагается использовать реакцию метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) при построении основной цепи полимера. Активные центры для дальнейшей «прививки» вводятся на стадии синтеза мономера. Далее в ходе ROMP формируются гомо-, случайные или мультиблочные сополимеры с ненасыщенными С=С связями в основной цепи, которые также можно в дальнейшем модифицировать различными способами. Данный подход позволяет получить полимеры с высоким выходом и заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Строение цепи таких полиолефинов легко охарактеризовать. Таким образом, основная для будущего «привитого» сополимера цепь может быть полноценно изучена до стадии прививки.

Для формирования боковых цепей предполагается использовать радикальную полимеризацию с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (RAFT). RAFT полимеризация позволяет формировать цепи с узким ММР, а варьируя условия проведения реакции, можно регулировать длину боковых подвесок. Сочетание этих методов позволит осуществлять легкий контроль и управление строением цепи (состав и длина блоков) формирующихся АБС.

В качестве объектов исследования были выбраны циклооктен (ЦО) и его аналог с активными центрами 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-метилпропионовой кислоты (ЦО-RAFT). Для формирования боковых цепей с помощью RAFT полимеризации использовали *трет*-бутилакрилат (т-БА) и новый мономер – трифенилакриламид (ААм-Tr). Такая комбинация ROMP и RAFT полимеризаций позволила синтезировать новые привитые сополимеры ЦО–т-БА и ЦО–ААм-Tr. Далее, полученные продукты подвергали реакциям постмодификации: сополимеры ЦО–т-БА с помощью гидролиза превращали в привитые АБС ЦО и акриловой кислоты (АК); с сополимеров ЦО–ААм-Tr удаляли защитные трифенильные группы и, таким образом, получали другой АБС – ЦО и акриламида (ААм). Получение таких сополимеров из мономеров затруднено отсутствием общего растворителя для исходных полимеров ЦО и мономеров АК и ААм. Все полученные соединения были охарактеризованы методами ГПХ, ДСК, ИК и ЯМР спектроскопии.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-23-00315, <http://rscf.ru/project/25-23-00315>



СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НЕНАСЫЩЕННЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СО-ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

Алакаева Д.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Жекамухов А.Б.

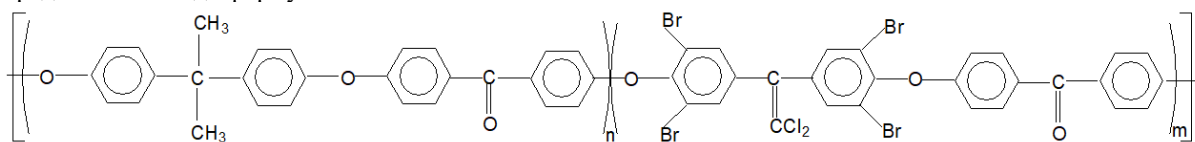
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: dinaalakaeva@mail.ru

Ключевые слова: сополимер, полиариленэфиркетон, высокотемпературная поликонденсация, 4,4'-диоксидифенилпропан, 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтен, 4,4'-дифтордифенилкетон, N,N-диметилацетамид.

Создание материалов с высокими термо- и теплостойкими показателями привлекает пристальное внимание современных ученых в области химии и физики. Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) в настоящее время входят в число наиболее востребованных материалов конструкционного назначения для высокотехнологичных отраслей промышленности. Недостатком является высокая стоимость и сложность в переработке. Для разработки новых материалов с заданным комплексом свойств проводятся многочисленные изучения закономерностей синтеза. Бифункциональные соединения и бисфенолы представляют особую перспективу в получении структур со- и блок-сополимеров. Разнообразие состава и строения при сочетании различных фрагментов улучшает некоторые характеристики, что позволяет применять сополимеры в различных областях. Повышенная температура стеклования и физико-механические характеристики увеличиваются при введении в макромолекулы полимера галогенов, повышается огнестойкость полиариленэфиров и сополимеров.

В среде апротонного диполярного растворителя N,N-диметилацетамида (ДМАА), методом высокотемпературной поликонденсации при одновременной загрузке смеси бисфенолов 4,4'-диоксидифенилпропана и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена получали сополимеры. Для превращения бисфенолов в бисфеноляты использовали избыток карбоната калия. Азеотропообразователем выступает хлорбензол. Для оптимального проведения синтеза необходимым условием является проведение реакции при температуре 165 °С. Инертная среда исключает окислительные процессы. По окончании синтеза в течении 8 часов реакционную смесь разбавляли ДМАА и высаждали из горячего раствора в дистиллированную воду (90 °С). Многочисленное промывание проводили с целью удалить растворитель. Сушка сополимеров полиариленэфиркетонс проводилась в вакууме (24 часа), t=80-90 °С, выход 93-95%. Сополиариленэфиркетонс на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена (ТБС-2) с 4,4'-дифтордифенилкетонс получены при различном мольном соотношении (n/m от 0 до 1 моль) бисфенолов. Строение синтезированных сополиариленэфиркетонс можно представить в виде формулы.



Методом ИК-спектроскопии, рентгеноструктурным и элементным анализами подтверждены состав и строение, а образование сополимера подтверждено методом турбидиметрического титрования. При увеличении содержания ТБС-2 растворимость сополимеров увеличивается в хлорированных растворителях (тетрахлорэтан, хлороформ, дихлорэтан), что позволит переработать их методом полива из раствора.

Данные рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии подтверждают аморфность полученных образцов. Отличительная особенность синтезированных сополимеров высокий показатель термоокислительной деструкции. Начало деструктивных процессов наблюдается при температуре 400 °С и выше. С увеличением содержания бисфенола 4,4'-диоксидифенилпропана температура начала деструкции увеличивается. Для сополимеров на основе смеси данных бисфенолов характерны высокие показатели термо-, теплостойкости, механических характеристик и огнестойкости.

Таким образом, определены наиболее оптимальные условия проведения синтеза ПАЭК методом нуклеофильного замещения, доказаны состав и строение синтезированных сополимеров. Улучшение условий получения полиариленэфиркетонс, сополимеров и композитов на его основе является перспективным направлением в различных областях промышленности.



УДК 677.021.12

ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ НЕТКАНЫХ ВОЛОКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫДУВАНИЯ РАСТВОРА НА ПРИМЕРЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Алексеев А.А., Абрамов А.А., Меньшутина Н.В.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

E-mail: alekseev.a.ale@muctr.ru

Ключевые слова: нетканые материалы, наноструктурированные нити, выдувание раствора.

Актуальность изучения процессов формирования нетканых волоконных материалов обусловлена их широким спектром применения в различных областях промышленности. В том числе биомедицинском секторе, теплоизоляционном, космическом, а также для изготовления гибких сенсоров для нужд микроэлектроники. В настоящее время существует несколько способов формирования нетканых волоконных материалов из раствора, среди которых: формирование с помощью высокого напряжения, формирование в коагуляционной ванне, выдувание раствора. Несомненным преимуществом метода выдувания раствора является энерго- и ресурсо- эффективность процесса, вследствие использования низкого давления и отсутствия нагрева потоков. Заинтересованность процессом, также, обусловлена свойствами получаемых изделий, такими как, большая удельная поверхность, низкая плотность, высокая пористость, низкий модуль упругости, а также, в ряде случаев, низкий коэффициент теплопроводности.

В данной работе представлены исследования процесса формирования нетканых волоконных материалов на основе диоксида кремния с варьирование состава исходного раствора, а также исследование влияния параметров проведения процесса на формируемые изделия.

При исследовании влияния концентрации компонентов выдуваемого раствора, варьировалась массовая доля полимерного связующего, в рамках данной работы использовался поливинилпирролидон, в качестве растворителя – изопропиловый спирт. В ходе экспериментальных исследований, был подобран оптимальный состав выдуваемой смеси с массовым содержанием полимерного связующего 10 %. При большей концентрации, вследствие меньшего количества летучего растворителя, возникали сложности как с проведением процесса выдувания раствора (при концентрациях 11-19 масс. %), так и с растворимостью исходного материала (при концентрациях от 20 масс. %).

Было изучено влияние мольного соотношения прекурсора диоксида кремния, в рамках данной работы использовался тетраэтоксисилан, растворителя и раствора соляной кислоты, необходимого для гидролиза исходной смеси. Исследованы следующие мольные соотношения ТЕОС:ИПС:НСL – 1:18:1, 1:18:2, 1:7:2, 1:7:1. По результатам аналитических исследований было выявлено, что при избытке водного раствора соляной кислоты, процесс гидролиза приводит к полному затвердеванию выдуваемого раствора. Также, при недостатке растворителя, сформированные в процессе выдувания раствора волокна обладали неправильной геометрией, вследствие образованных капель полимерного связующего на их поверхности.

При исследовании влияния параметров проведения процесса на структуру формируемых материалов, варьировалось рабочее давление потока воздуха (0,3 – 5 бар), необходимого для вытягивания и разбрасывания капли раствора, а также расход исходной смеси (0,2 – 10 мл/ч). Было выявлено, что при недостатке давления, силы потока воздуха недостаточно для формирования волокон из образующейся на сопле форсунки капли раствора. Напротив, при избыточном давлении, сила потока воздуха настолько велика, что образующаяся капля отрывалась, разбиваясь о поверхность коллектора (устройства для осаждения волокон). Было выявлено, что варьирование расхода выдуваемого раствора прямо пропорционально влияет на скорость формирования нетканых материалов. Для определенного расхода исходной смеси существует оптимальное давление проведения процесса, в рамках данной работы, оптимальным считались расход раствора – 3 мл/ч и давление потока воздуха – 1 бар.

Таким образом, в ходе реализации работы был изучен процесс формирования нетканых волоконных материалов на основе диоксида кремния совместно с параметрами проведения процесса. Установлены оптимальные соотношения выдуваемых растворов, и параметры проведения процесса. После процесса постобработки в муфельной печи, с целью удаления полимерного связующего и получения волоконного материала из диоксида кремния. Посредством анализа снимков сканирующей электронной микроскопии была доказана наноразмерность полученных волокон, с средним диаметром 800 нм. Итоговый нетканый материал сохранял гибкие свойства, а также волоконную структуру, выдерживал воздействие открытым пламенем без явных повреждений.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007



СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ КАК МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Алентьев А.Ю.¹, Сырцова Д.А.¹, Скупов К.М.², Никифоров Р.Ю.¹, Пономарев И.И.²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

² Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН

E-mail: alentiev@ips.ac.ru

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

В последние годы одной из задач развития водородной энергетики является разработка мембранных процессов выделения водорода из синтез-газа различного состава после реакции водяного сдвига при температурах 200 – 350°C. Для применения полимерных мембран в таких жестких условиях необходима как высокая термостойкость, химическая и гидролитическая стабильность полимерного материала, так и высокие значения проницаемости водорода и селективности H_2/CO_2 . В настоящее время в зарубежных источниках в качестве таких термо-и химически стабильных полимеров для решения задач разделения высокотемпературных водородсодержащих смесей газов рассматривают полибензимидазолы (ПБИ) и их производные, для которых с ростом температуры существенно увеличивается не только проницаемость водорода, но и селективность разделения как индивидуальных газов H_2/CO_2 , так и их смесей.

Нами в качестве таких мембранных материалов предложены частично-лестничные полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ, рис. 1) различной химической структуры, также обладающие предельно высокими значениями термостойкости, огнестойкости, химической и гидролитической стабильностью, механической прочностью и хорошей пленко- и волокнообразующей способностью.

Особенность химической структуры ПНБИ состоит в том, что цепь полностью циклизованного полимера является статистической комбинацией 6 изомеров. Наличие различных изомерных форм приводит к тому, что упаковка полимерных цепей неоднородна и характеризуется чередованием плотной слоистой упаковки с областями микрогетерогенности, или «микропорами», характерные размеры которых экспериментально определяются методом сорбции-десорбции CO_2 . Такая неоднородность упаковки полимерных цепей ПНБИ приводит к тому, что пленки и мембраны из этих полимеров уже при комнатной температуре отличаются повышенной газопроницаемостью по сравнению с ПБИ и обладают перспективными газоразделительными характеристиками для различных газовых смесей.

На разработанном нами лабораторном стенде для экспериментального определения коэффициентов проницаемости газов дифференциальным методом при высоких температурах впервые проведены исследования транспортных параметров для гомогенных пленок трех ПНБИ (рис. 1) и ряда газов (H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 и CH_4) в интервале температур от 25 до 265°C. Показано, что для всех ПНБИ с увеличением температуры наряду с увеличением проницаемости водорода значительно возрастает селективность H_2/CO_2 , при этом для смесей газов H_2-CO_2 фактор разделения с увеличением концентрации водорода в смеси резко увеличивается по сравнению с идеальной селективностью. Для всех трех ПНБИ методом сорбции – десорбции CO_2 показано, что полимеры обладают ярко выраженной «микропористой» структурой со средним размером пор около 5,5 Å. Полимер с наиболее узким распределением пор по размерам, ПНБИ-σ ($R = -(\sigma\text{-связь})$, рис. 1) при 250°C демонстрирует сочетание высокой проницаемости водорода (380 Баррер) и селективности H_2/CO_2 (20), а для смесей газов H_2-CO_2 с увеличением содержания водорода до 70% фактор разделения превышает 900. Такие показатели, получаемые для смесей газов, по-видимому, связаны с особенностями микрогетерогенной структуры ПНБИ и транспорта газов в «микропорах», что свидетельствует о возможности эффективного применения ПНБИ как мембранного материала для процессов высокотемпературного мембранного газоразделения.

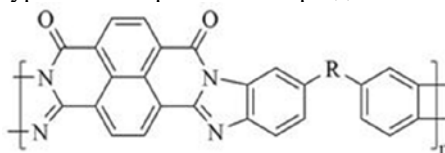


Рисунок 1. Структура исследованных ПНБИ ($R = -(\sigma\text{-связь})$, $-O-$, $-C(CF_3)_2-$)

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-19-00222. Данные сорбции CO_2 получены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Алиева С.Б.

НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия»

E-mail: solmaz.aliyeva@yahoo.com

Ключевые слова: диеновые полимеры, полимерные композиты, наполнители, синтез материалов.

В последние годы исследования показывают, что механические, оптические, термические, диэлектрические и другие свойства композитных материалов зависят не только от типа и количества наполнителя, но и от характера взаимодействия (физического и химического) между полимерной матрицей и наполнителем. Особенно это актуально для композитов на основе диеновых полимеров, где такие взаимодействия играют ключевую роль в формировании структуры и свойств материала. В настоящем исследовании анализировались межфазные взаимодействия в таких композитах с использованием современных аналитических методов, известных по литературе.

Так, в работе Азизли и соавт. (Azizli et al., Polymer Bulletin, 2021) была разработана система на основе карбоксилированных диеновых полимеров (к-бутадиен-нитрильный каучук (к-БНК) и к-бутадиен-стирольный каучук (к-БСК)) с монтмориллонитом. Применение дихлоркарбен-модифицированного БСК обеспечило лучшую химическую совместимость компонентов. ТЕМ-анализ показал, что без модификации наблюдается фазовое разделение, тогда как с модифицированным БСК формируется эксфолиированная структура с высокой степенью дисперсии. В другом исследовании (Jiang et al., Compos. Sci. Technology, 2020) с использованием SEM-анализа было подтверждено, что в композите с чистым гидроксипатитом наблюдаются агломераты, в то время при добавлении гибридного наполнителя (гидроксипатит/восстановленный оксид графена (rGO)) частицы распределяются равномерно. Это обеспечивает усиление взаимодействий с матрицей и рост прочности при растяжении до 22 МПа, что на 518% превышает показатель чистого БСК. ИК-спектроскопия представляет собой важный аналитический метод для исследования взаимодействий функциональных групп, образования новых связей и структурных изменений в композитах на основе диеновых полимеров. В работе Ху и соавт. (Xu et al., Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 2019) было установлено, что композит из к-БСК и хитозана формируется за счёт ионных взаимодействий между карбоксильными группами ($-\text{COOH}$) полимера и аминогруппами ($-\text{NH}_2$) хитозана с образованием аммоний-карбоксилатных пар $[\text{COO}^-][\text{NH}_3^+]$. ИК-спектры продемонстрировали характерные полосы поглощения при $\sim 1593 \text{ см}^{-1}$ (асимметричные валентные колебания COO^-) и $\sim 1409 \text{ см}^{-1}$ (симметричные), подтверждающие наличие ионных пар. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является эффективным методом для высокоточного анализа топографических характеристик поверхности, включая шероховатость и микро-гетерогенность. АСМ позволила выявить морфологические изменения поверхности в композите к-БНК/ZnO/окисленная целлюлоза (Gao et al., Compos. Part B Eng, 2021). Наблюдались выраженные микроструктурные выступы, связанные с сшивкой полимерной матрицы за счёт Zn^{2+} -карбоксилатных взаимодействий и реакций между ZnO, целлюлозой и полимером. Рентгенофазовый анализ (РФА) широко используется для оценки межслоевых расстояний и фазовых превращений. В исследовании нанокompозита на основе к-БНК/к-БСК с монтмориллонитом (Azizli et al., Polymer Bulletin, 2021) показано, что внедрение полимерных макромолекул между слоями глины увеличивает межслоевое расстояние: дифракционный пик (001) смещается с $2\theta \approx 3.41^\circ$ (2.596 нм) до $2\theta \approx 2.13^\circ$ (4.18 нм) при добавлении 5 мас.% глины. Введение дихлоркарбен-модифицированного БСК усиливает эффект – пик смещается до $2\theta \approx 2.05^\circ$ (4.31 нм), что связано с улучшенной интеркаляцией и дисперсией глины благодаря повышенной совместимости между к-БНК и к-БСК. В результате формируется полностью эксфолиированная структура. Ультрафиолетово (УФ)-видимая спектроскопия, хотя и не является широко применяемым методом для анализа композитов на основе диеновых полимеров, в отдельных случаях используется для косвенной характеристики взаимодействий между компонентами, введёнными в полимерную матрицу. Так, в композите на основе БСК с добавлением гибридного наполнителя, полученного из танинокислоты, rGO и гидроксипатита (Jiang et al., Compos. Sci. Technol., 2020), УФ-спектры показали, что характерные пики поглощения rGO при 215 нм ($\pi-\pi^*$ переходы) и 274 нм ($n-\pi^*$ переходы) после взаимодействия с гидроксипатитом смещаются в сторону более коротких длин волн – до 212 нм и 260 нм соответственно. Это сдвиги (так называемое синее смещение) связаны с изменением электронных состояний, что указывает на наличие сильных межкомпонентных взаимодействий. Такие изменения в УФ-спектре гибридного наполнителя служат косвенным подтверждением взаимодействий внутри матрицы.

Таким образом, комплексное применение современных физико-химических методов исследования имеет важное значение для всесторонней оценки структуры и свойств композиционных материалов.



КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ: МЕХАНИЗМЫ, КИНЕТИКА

Алматова И.С.^{1,2}, Сухарева К.В.^{1,2}, Политова Н.П.³, Игошин Ю.Г.³

¹ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

³ ООО «Завод Технофлекс» Корпорация ТЕХНОНИКОЛЬ

E-mail: almatova.is@rea.ru

Ключевые слова: бутадиен-стирольный термоэластопласт, термоокислительная деструкция, кинетика старения, стабилизация эластомеров, полимерно-битумная смесь.

Бутадиен-стирольные термоэластопласты (СБС) широко применяются в промышленности благодаря уникальному сочетанию эластичных и термопластичных свойств. Бутадиен-стирольные термоэластопласты, получаемые путем сополимеризации бутадиена и стирола, демонстрируют комплексный набор свойств, обусловленных их блок-сополимерной структурой. Блок-сополимеры (БС) — это сополимеры, молекулы которых состоят из регулярно повторяющихся блоков одного типа. Такие материалы сочетают в себе и жесткость полистирольных блоков, и эластичность полибутадиеновых цепей, что обеспечивает их уникальные физико-механические характеристики. Однако их склонность к термоокислительной деструкции ограничивает эксплуатационные характеристики и срок службы изделий. Одной из основных сфер применения ТЭП является дорожное строительство. Модификация асфальтобетонов СБС-эластомерами — это современный и эффективный способ повышения качества дорожных покрытий. Она обеспечивает увеличение срока службы, улучшение эксплуатационных характеристик и адаптацию покрытий к сложным условиям эксплуатации. Благодаря своим уникальным свойствам СБС-модифицированный асфальтобетон широко используется в дорожном строительстве по всему миру. Однако, при эксплуатации модифицированных покрытий наблюдается прогрессирующая окислительная деструкция полимерной составляющей, обусловленная: термо- и фотоокислительными процессами, термо-механической деградацией при циклических нагрузках. Для повышения долговечности предлагается введение стабилизирующих добавок на основе галогенсодержащих парафинов.

Были проанализированы ИК-спектры образцов СБС с различным содержанием хлорированного парафина (ХП). Наблюдаются следующие полосы поглощения: 699 см^{-1} (колебания стирольного блока), 1731 см^{-1} (колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$). Интенсивность полосы поглощения на 699 см^{-1} остается постоянной в процессе окисления образца, она использовалась в качестве внутреннего стандарта для количественных расчетов степени окисления (карбонильного индекса). Кинетика накопления карбонильных групп представлена как отношение оптических полос поглощения при 1731 см^{-1} и 699 см^{-1} за время термостатирования. Анализ кинетических кривых накопления кислородсодержащих групп в образцах СБС указывает на то, что введение малого количества модификатора (до 5%) снижается скорость окисления образцов по сравнению с исходным СБС без модификатора. Системы смесей СБС/ХП (без битумной составляющей) демонстрируют лучшую термическую стабильность, чем чистый СБС, из-за более высокой температуры термической дегградации. Однако, введение ХП в полимерно-битумную смесь (ПБС), оказывает негативное влияние на свойства битума, особенно при длительном термическом воздействии. Проведенные исследования показали, что добавление ХП в СБС-модифицированный битум приводит к снижению КИШ и увеличению динамической вязкости при термоокислительном старении полимерно-битумной смеси (ПБС). Хлорсодержащие соединения способствуют радикальным процессам, ускоряя старение битума. Падение КИШ и рост динамической вязкости указывают на ускоренное старение битума в присутствии ХП. Возможно, наряду с термомеханической деструкцией СБС/ХП, под воздействием высоких температур происходит окисление битума, что приводит к утрате эксплуатационных характеристик вяжущего. Таким образом, использование хлорпарафинов в СБС-модифицированных битумах требует осторожности из-за их негативного влияния на долговечность покрытий.



УДК 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ БЕЗРАСТВОРНАЯ СОРБЦИЯ CO₂

Андреева Н.А.¹, Чабан В.В.²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

² Ереванский государственный университет

E-mail: nadezhda.a.andreeva@gmail.com

Ключевые слова: полиацетилен, углекислый газ, электрохимическое улавливание, хемосорбция, квантово-химическое моделирование, катодные материалы.

В представленной работе методом гибридного функционала плотности M11/6-31+G(d) проведено детальное исследование механизмов электрохимического взаимодействия полиацетилена (ПА) с молекулами CO₂. Исследованы фрагменты ПА различной длины (от 12 до 48 атомов углерода) при различных уровнях катодного заряда (от -0.01e до -0.04e на атом полимера). Показано, что при наложении отрицательного потенциала углеродная цепь ПА приобретает нуклеофильные свойства, аналогичные атомам азота, что позволяет реализовать карбоксимидирование по механизму, характерному для аминов и азото-содержащих гетероциклов.

Результаты моделирования демонстрируют образование устойчивого ковалентного соединения C(ПА)-C(CO₂) с длиной связи 0.161-0.164 нм. Установлена четкая зависимость эффективности процесса от степени заряда катода: увеличение заряда с -0.01e до -0.04e на атом приводит к снижению энергии Гиббса активации с 97 до 55 кДж/моль и уменьшению относительной энергии Гиббса хемосорбированного состояния со 95 до 40 кДж/моль при стандартных условиях. Особый интерес представляет выявленный механизм спонтанной десорбции CO₂ при снятии напряжения, не требующий дополнительных энергозатрат, что принципиально отличает предложенную систему от традиционных сорбентов.

Проведен комплексный термодинамический анализ процесса при различных температурах (250-360 K) и давлениях (1-100 бар). Показано, что энтальпийный вклад в хемосорбцию составляет от +38 до +78 кДж/моль, а энтропийный фактор (-TΔS) варьируется от +1.4 до +19.6 кДж/моль в зависимости от условий. Анализ распределения электронной плотности и парциальных атомных зарядов (Merz-Singh-Kollman) подтвердил перераспределение электронной плотности при хемосорбции: заряд на атоме C(CO₂) увеличивается с +0.75e до +0.79e, в то время как заряд на реагирующем атоме C(ПА) изменяется от -0.21e до -0.02e. Рассчитанные заряды показывают, что в состоянии хемосорбции атом углерода ПА становится еще более нуклеофильным, тогда как атом углерода CO₂ в большинстве случаев становится незначительно более электрофильным.

Сравнительный анализ эффективности захвата CO₂ заряженными ПА и графеном, проведенный в рамках предыдущих исследований авторов, выявил более низкую сорбционную способность ПА, что объясняется ограниченной делокализацией заряда из-за наличия атомов водорода. Тем не менее, продемонстрированная принципиальная возможность CO₂-захвата открывает перспективы для разработки новых классов электрохимических систем очистки газов на основе проводящих полимеров с улучшенными характеристиками.

Благодарность

Результаты работы были получены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.



ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫРАБОТКИ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ВОЛОКОН

Аниськова В.А.

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

E-mail: aniskova-va@rguk.ru

Ключевые слова: модификация, кремнийорганические соединения, легирование поверхности волокон, промоторы адгезии, нетканый материал.

Целью данной работы является разработка технологии нетканых материалов повышенной прочности из модифицированных кремнийорганическими соединениями волокон.

Ранее нами был разработан метод синтеза новых кремнийорганических модификаторов химических волокон – олигоэтокси(изо-бутокси)силоксана (П1), винил-триэтоксисилана (В1), их свойства и влияние на свойства волокон.

В ходе исследования установлено, что при обработке кремнийорганическими промоторами адгезии в виде спиртового раствора основные свойства нетканых материалов изменяются по косинусоиде благодаря расположению на поверхности волокон при обработке различного количества полимолекулярных слоёв модификатора. Показано, что наиболее эффективен для научных исследований спиртовой раствор водонерастворимых модификаторов. Применение водной эмульсии модификатора снижает эффективность промотора адгезии с увеличением его количества (% масс.) на поверхности волокна, что связано с введением в рецептуру НПАВ, необходимого для приготовления агрегативно-устойчивой водной эмульсии.

Выявлено, что кремнийорганические промоторы адгезии наиболее эффективны при нанесении на нетканые полотна, выработанные фильерным и иглопробивным способом, после термической обработки для активации модификатора и закрепления его на поверхности волокон. Предположительно, модификатор закрепляется на поверхности полипропиленового волокна, вступая в химическое взаимодействие с адсорбированной на его поверхности влагой воздуха, при последующей термообработке образуются химические шивки между соседними волокнами. Помимо химических связей на поверхности полипропиленовых волокон модификатор удерживается на их поверхности в результате действия Ван-дер-Ваальсовых сил – дисперсионных (энергия связи до 40 кДж/моль), ориентационных (энергия связи до 20 кДж/моль), индукционных (энергия связи до 2 кДж/моль).

В работе нетканые материалы получали: фильерным и комбинированным (иглопрокалыванием с термоскреплением) способами из синтетических волокон, наносили кремнийорганический модификаторы П1 и В1 в виде спиртового раствора в количестве 0,2÷1,0 % (масс.) и высушивали при комнатной температуре. Далее проводили термообработку при температуре 140-180 °С в течении 10 минут.

Для оптимизации технологических параметров использовали метод математического планирования и анализа эксперимента план КОНО-2. По результатам эксперимента были рассчитаны коэффициенты регрессии, по которым были построены соответствующие графические зависимости свойств нетканых полотен.

Таким образом, разработана технология нетканых материалов повышенной прочности из модифицированных волокон.

Полученный материал рекомендуется использовать в качестве геотекстильного, поскольку он является экологически безопасным нетканым материалом, изготовленным из модифицированных полипропиленовых волокон иглопробивным способом с последующим термоскреплением, что обеспечивает его высокую химстойкость, устойчивость к термоокислительному старению. Ввиду наличия полимолекулярных слоев модификатора на поверхности волокон материал не подвержен гниению, воздействию грибов и плесени, грызунов и насекомых, прорастанию корней. Рабочий температурный диапазон: -60 С + 90 °С.

Сферы применения предлагаемых материалов: дорожное строительство, строительство туннелей, строительство мусорных свалок, гидротехнические сооружения, строительство железных дорог, трубопроводов, производство гидродренажных систем, армирование откосов дорог и водоемов и многие другие.



УДК 677.026

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОМОТОРАМИ АДГЕЗИИ ВОЛОКОН

Аниськова В.А.

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

E-mail: aniskova-va@rguk.ru

Ключевые слова: модификация, кремнийорганические соединения, легирование поверхности волокон, промоторы адгезии, раствор модификатора, эмульсия модификатора.

Целью данной работы является разработка технологии нетканых материалов повышенной прочности из легированных кремнийорганическими соединениями волокон.

Наши исследования были направлены на изучение влияния рецептуры и вида модификатора, его количества на волокне на свойства нетканого материала, полученного различным способом. Поскольку разрабатываемые нетканые материалы предполагается использовать в качестве геотекстильных укрывных при выравнивании откосов дорог, сохранении стабильности размеров обочин и придорожных водоемов, то нетканые материалы должны обладать высокой прочностью (чтобы выдерживать вес земельного покрова и тоннажа воды), эластичностью (чтобы принимать форму земной поверхности), воздухопроницаемостью (чтобы избежать застаивания влаги и заиливания поверхности), невысокой жесткостью (чтобы легко принимать форму поверхности). При этом прочностные характеристики должны сохраняться и при намокании материала.

Нами был проведен сравнительный анализ использования кремнийорганического модификатора и промышленно применяющегося пластификатора на свойства нетканых материалов, полученных способом термоскрепления с использованием различных связующих. Было установлено, что модификатор позволяет получить нетканые материалы большей прочности и эластичности, более эффективен при подборе температуры прессования. Оптимальные физико-механические и потребительские свойства материалов обеспечивает термоскрепление с бикомпонентными волокнами и аутогезионный способ производства нетканых материалов. Также было показано, что применение кремнийорганического модификатора позволяет получить нетканые материалы не только с повышенной прочностью, но и с повышенной воздухопроницаемостью, несминаемостью, устойчивостью к воздействию температур, стирок, химчисток.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние кремнийорганического модификатора на физико-механические свойства нетканого термоскрепленного материала из модифицированных волокон.

Было исследовано влияние кремнийорганического модификатора в виде спиртового раствора и водной эмульсии на свойства нетканых материалов.

Разная эффективность модификатора с изменением его рецептуры связана с тем, что спиртовой раствор способствует образованию на волокне равномерно расположенных слоев модификатора с активными группами на поверхности. Это приводит к образованию дополнительного количества химических связей между волокнами в местах их контакта. А образующийся на поверхности волокна полимолекулярный слой кремнийорганического препарата обладает повышенной прочностью, эластичностью, и несминаемостью.

При использовании водной эмульсии, содержащей в своем составе НПАВ (для повышения устойчивости эмульсии во времени), не вступающий в химическое взаимодействие с кремнийорганическим модификатором, а располагающийся на поверхности волокна, является препятствием для образования химических связей и адгезионных склеек между волокнами. Он накапливается на поверхности волокна и повышает его жесткость и деформационные свойства даже при нанесении небольшого количества эмульсии – 0,2 % масс.

Оптимальные свойства нетканого материала достигаются при использовании кремнийорганического модификатора в виде спиртового раствора в количестве от 0,2% до 0,6% масс.

Исследовано влияние способа получения полотна на физико-механические свойства нетканого материала из легированных волокон. Выбраны оптимальные способы выработки нетканого полотна: термообработанный фильтерный и термоскрепленный иглопробивной материалы.

Показано, что кремнийорганический модификатор химическими связями и физическими силами закрепляется на поверхности волокна, за счет чего достигаются высокие прочностные и потребительские свойства нетканых материалов.



**ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ПОЛИАКРИЛАТНОЙ ОСНОВЕ,
СОДЕРЖАЩИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 -phenyl С РЕПЕЛЛЕНТОМ DEET**

Аносова Е.И., Зверев С.А., Андреев С.В.

Институт дезинфектологии ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора

E-mail: anosovaa.ekaterina@gmail.com

Ключевые слова: полимерные материалы, репелленты, текстиль, сорбенты.

Функциональные покрытия на основе полиакрилатных соединений являются разновидностью полимерных материалов, которые могут использоваться как самостоятельные покрытия или наноситься на текстильные изделия. Полиакрилаты обладают такими свойствами, как высокая механическая прочность, химическая и биологическая инертность, устойчивость к воздействию высоких температур и ультрафиолетового излучения, что позволяет применять их в текстильной промышленности и других сферах. Важную роль полимерные функциональные покрытия играют при создании защитных материалов от нападения насекомых, переносящих опасные инфекционные заболевания.

Полимерное связывание некоторых пиретроидов с полиакрилатами, термически закрепленными на текстильных материалах, обеспечивает пролонгированное действие в отношении кровососущих насекомых, помимо этого, полиакрилатные покрытия обладают устойчивостью к многократным стиркам, что позволяет получать долговечные и эффективные средства защиты. Таким образом, проблема создания функциональных покрытий на репеллентной основе для защитных материалов от нападения опасных кровососущих насекомых остается актуальной задачей.

В данной работе были получены полимерные материалы, содержащие неорганические сорбенты - оксид алюминия (Al_2O_3), оксид циркония (ZrO_2) и оксид кремния с привитыми фенильными группами (SiO_2 -phenyl) с репеллентом N,N-диэтил-3-метилбензамид (DEET), которые в дальнейшем были использованы как функциональные покрытия на текстиль. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 -phenyl обладают выраженной сорбционной емкостью, что позволяет их использовать в качестве материалов-носителей репеллентов для целевой доставки на различные поверхности, например на текстиль. Полученные изображения сканирующей электронной микроскопии подтвердили, что оксид алюминия, оксид циркония и оксид кремния с привитыми фенильными группами были успешно закреплены в полиакрилатной структуре, а данные ИК-спектров доказали наличие DEET в неорганических сорбентах.

Также с помощью термогравиметрического анализа и высокоэффективной жидкостной хроматографии была изучена термическая диффузия DEET с поверхности полимерных материалов. Материалы, содержащие оксид алюминия, имели наибольшую по скорости и концентрации термическую диффузию, по сравнению с материалами, содержащие оксид циркония и оксид кремния с привитыми фенильными группами. Помимо этого, в соответствии с положениями теории Онсагера и закона Фурье были рассчитаны параметры теплового потока J_t , которые показали, что подводимого тепла, необходимого для высвобождения репеллента из полученных материалов, понадобится меньше, чем для достижения точки кипения DEET. Таким образом, полиакрилатный состав, содержащий неорганические сорбенты Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 -phenyl с репеллентом DEET был успешно нанесен на текстиль, что открывает новые возможности создания материалов контролируемого действия.



УДК 544.032

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПЭНП И СЭВА

Анпилова А.Ю.^{1,2}, Масталыгина Е.Е.^{1,2}, Васильев И.Ю.³, Попов А.А.^{1,2}

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

² Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

³ Московский политехнический университет

E-mail: asyaanp@gmail.com

Ключевые слова: ультразвуковая обработка расплава, физическая модификация, термостабильность, полиэтилен низкой плотности, сополимер этилена и винилацетата, диспергирование.

Применение ультразвуковой обработки открывает широкие перспективы для модификации полимерных материалов, позволяя целенаправленно регулировать их структуру и улучшать эксплуатационные характеристики. Фокусируя энергию звуковых волн высокой частоты, можно стимулировать развитие новых физических эффектов, таких как возникновение кавитации, микровибрации и высокочастотные ударные волны. Эти процессы способствуют снижению агломерации твёрдых или более вязких компонентов, а также могут улучшать совместимость полимеров в композитах и взаиморастворимость.

В настоящей работе проводилась физическая модификация смесей полиолефинов методом ультразвукового воздействия на расплав с целью выявления закономерностей изменения фазовой структуры отдельных компонентов и их взаимного влияния в составе композита. В докладе представлены результаты исследования термических свойств полученных смесевых полиолефиновых материалов.

В качестве полиолефинов применяли полиэтилен низкой плотности (ПЭНП марки 11503-070) и сополимер этилена и винилацетата (СЭВА марки 11306-075, 10-14 масс.%). Полиолефины были выбраны по близким реологическим характеристикам, исходя из экспериментально полученных кривых течения, с СЭВА, имеющими различное содержание винилацетатных групп. Ультразвуковая модификация проводилась на лабораторном одношнековом экструдере с барьерным шнеком с ультразвуковой приставкой, установленной на плоскощелевой головке экструдера. Параметры обработки: частота ультразвуковых колебаний — 20 ± 2 кГц, продолжительность воздействия — 10 ± 1 минут, температура на головке экструдера — 152 °С. Получены образцы полиолефиновых смесей в виде широких лент с различным содержанием ПЭНП (от 20% до 80%), включая чистые компоненты. Дополнительно изготовлены контрольные серии образцов, обработанные аналогичным образом, но без ультразвукового воздействия.

Анализ термических свойств полиолефиновых смесей проводили на совмещённом термогравиметрическом и дифференциально-термическом анализаторе Mettler Toledo TGA/DSC3+ (Швейцария). Измерение проводили в потоке воздуха, в закрытых тиглях из оксида алюминия. ТГ- и ДТА-кривые сняты при нагревании от 25 до 900 °С со скоростью нагрева 10 °/мин. Обработка кривых проводилась в ПО STARe Mettler и MS Excel.

При анализе термодеструкции индивидуальных полимеров и их смесей выявились следующие закономерности. После ультразвука повышается общий зольный остаток в 1,2-2 раза (в зависимости от смеси), причём наблюдается тенденция повышения зольного остатка с увеличением содержания ПЭНП. Можно предположить образование дополнительной сетки поперечных связей между макромолекулами, т.е. частично сшитой структуры. Кроме того, в смесях и в СЭВА выявлено снижение количества низкомолекулярных продуктов первой стадии деструкции (деструкция винилацетатных звеньев). Также, заметно влияние ПЭНП: с повышением его количества в смеси уменьшается и доля потеря массы по первой стадии, что может говорить о более равномерном распределении СЭВА в матрице ПЭНП. В обработанных ультразвуком образцах в целом повышается общая термостабильность: температуры начала деструкции (по ТГ-кривым) сдвигаются в область более высоких температур на $6-16$ °С (в зависимости от смеси), причём профиль потери массы смещается ближе к поведению чистого ПЭНП, при доминировании ПЭНП в составе. Температуры окончания деструкции также повышаются после ультразвука: наиболее сильно – у чистого СЭВА (по ТГ-кривым). Максимальная температура деструкции для смесей (по ДТГ-кривым) практически не меняется, в пределах погрешности, что говорит о том, что полной химической модификации, значительно изменяющей структуру макромолекул, не происходит. Основная цепь полимера сохраняет свою целостность, но при этом формируется некоторое количество дополнительных поперечных связей.

Таким образом, по термогравиметрическому анализу, ультразвуковая обработка для данных смесей полиолефинов вызывает преимущественно физическое уплотнение и формирование сшивок, не приводя к значительным изменениям химического состава главной цепи полимера, т.е. физические изменения преобладают над химическими.

Благодарность

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования ИБХФ им. Н. М. Эмануэля РАН и РЭУ им. Г. В. Плеханова.



ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДИЕН-ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ИХ СВОЙСТВА

Антман Е.И.¹, Люсова Л.Р.¹, Карпова С.Г.², Шибряева Л.С.¹, Луканина Ю.К.^{1,2}

¹ МИРЭА-Российский технологический университет

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: antman.eugene@mail.ru

Ключевые слова: термоэластопласты, адгезия, прочность связи, микроструктура, ИК-спектроскопия.

Адгезионные композиции на основе термопластичных эластомеров (ТЭП) известны достаточно давно. Начиная с 70-х годов прошлого века, велась активная работа по исследованию свойств таких материалов, в том числе проводились исследования в области адгезионных составов различного назначения с применением в рецептурах ТЭП. Разработка клеев на основе диен-стирольных термоэластопластов получила особую актуальность ввиду отсутствия отечественного производства полихлоропрена, являющегося основой большинства растворных клеев обувного и мебельного назначения. Ряд работ, осуществленных в стенах МИТХТ им. М.В. Ломоносова, позволил создать обширную базу, составляющих основу для рецептуростроения адгезионных композиций с применением диен-стирольных термоэластопластов. Однако применяемые диен-стирольные термоэластопласты обладают некоторыми недостатками, обусловленными структурой самих материалов. Одним из них является низкая теплостойкость диен-стирольных ТЭП. Расширение диапазона температур эксплуатации таких полимеров возможно путем замены полистирольных (ПС) блоков в структуре полимера на поли- α -метилстирол (ПАМС). Из литературных данных известно, что температура стеклования ПАМС составляет 170 °С, в то время как для ПС 100-105 °С. Такая разница позволяет предположить, что для ТЭП, содержащих блоки ПАМС температура эксплуатации значительно выше, чем с блоками ПС.

Образцы для исследования адгезионных свойств бутадиен- α -метилстирольных термоэластопластов разветвленного строения (ДМСТ-Р) были синтезированы на пилотной установке Воронежского филиала ФГБУ «НИИСК». Свойства сравнивали с серийным бутадиен-стирольным термоэластопластом разветвленного строения марки СБС-Р-30-00А производства АО «Воронежсинтезкаучук».

Для исследования физико-механических свойств термоэластопластов использовали пленки, отлитых из растворов в метиленхлориде. Прочностные свойства убывают в ряду ДМСТ-Р 3 > ДМСТ-Р 2 > ДМСТ-Р > СБС-Р-30-00А. Адгезионные характеристики определяли по показателю прочность связи при расслаивании двух склеенных полосок субстратов. В качестве субстрата применяли кирзу техническую и стандартную резину по ГОСТ 7926-75. Показано, что прочность связи при расслаивании для систем «ткань-ткань» и «резина-резина» убывает в ряду ДМСТ-Р > ДМСТ-Р 2 > ДМСТ-Р 3 > СБС-Р-30-00А.

Очевидно, что существует связь между микро- и макроструктурой полимера, и его свойствами. Исследования микроструктуры полимеров выполнены с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН, на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 100 методом МНПВО в области 4000 см⁻¹ – 650 см⁻¹. Установлено, что в образцах ДМСТ-Р содержание 1,4-транс звеньев несколько больше, чем 1,4-цис звеньев, в то время как для образца СБС-Р-30-00А наблюдается обратное. Соотношение 1,4- к 1,2-звеньям для образцов ДМСТ-Р и ДМСТ-Р 3 ниже, чем для образцов ДМСТ-Р 2 и СБС-Р-30-00А. Данный факт указывает на то, что структура ДМСТ-Р и ДМСТ-Р 3 более жесткая, чем для остальных образцов. Лучшую адгезию образцов ДМСТ-Р можно объяснить большим содержанием бутадиеновой фазы на поверхности пленки полимера, в отличие от СБС-Р-30-00А, в котором преобладает полистирольная фаза. Исследование ТЭП методом электронно-парамагнитного резонанса показывает, что СБС-Р-30-00А обладает более плотной упаковкой макромолекул, в отличие от образцов ДМСТ-Р. Также это может зависеть от молекулярно-массового распределения и фракционного состава. Образцы ДМСТ-Р обладают значительно меньшей молекулярной массой и имеют в своем составе большее содержание гомополимера. Из литературных данных известно, что ПАМС в составе ДМСТ-Р оказывает усиливающее действие на полимерную матрицу. Кроме того, также известно, что содержание двухблочного сополимера снижает прочностные свойства термоэластопласта. Установлено, что СБС-Р-30-00А содержит большое количество двухблочного сополимера. Указанные факторы в совокупности объясняют большие прочностные и адгезионные свойства ДМСТ-Р в сравнении с СБС-Р-30-00А. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что температура стеклования ДМСТ-Р составляет 81 °С, в то время как для СБС-Р-30-00А 68 °С.

Таким образом, показана зависимость физико-механических и адгезионных свойств от структуры ТЭП. Также установлено, что бутадиен- α -метилстирольные ТЭП являются более теплостойкими полимерами, чем бутадиен-стирольные. Полученные результаты указывают на перспективу расширения использования ТЭП в различных изделиях, а также теплостойких адгезионных композициях.



УДК 544.421.032.4

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ

Аншин В.С.¹, Дьяконов В.А.¹, Зелененко Г.О.¹, Назаров Е.С.¹, Мезенцев М.А.²

¹АО «Композит»

²ЦИАМ им. П.И. Баранова

E-mail: thiazole@bk.ru

Ключевые слова: термостойкие связующие, термоокислительная деструкция, длительное термическое старение, энергия активации, полимерный композит.

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. Классическими связующими для высокотемпературного применения являются полиимидные связующие, характеризующиеся высокой стойкостью к старению – композиционные материалы на их основе стойки в течение 25 000 часов при температуре 232°C. Данные по другим типам связующих представлены значительно менее подробно. Результаты термоокислительного старения образца материала зависят как от его состава, геометрических параметров, технологии изготовления так и от внешних факторов, таких как содержание кислорода в атмосфере, давления, влажности, равномерности температурного поля в испытательном оборудовании. Это приводит к трудности в сравнении результатов экспериментов по длительному старению, полученных в различных исследованиях.

В связи с этим, в данной работе были получены образцы углепластиков на основе различных термостойких связующих и проведено их термоокислительное старение в идентичных условиях. Атмосфера – воздух (давление около 740 мм.рт.ст., относительная влажность при комнатной температуре не более 60%). Габариты образцов составляли примерно 50x12x3 мм. В качестве термостойких связующих использовали фталонитрильное PN350, полиимидное (полимеризационного типа) СПВТ-12, кремнийорганическое КМ-9К и бисмалеимидное SB332. Композиты на основе полиимидного и кремнийорганического связующих получали методом прессования, фталонитрильного и бисмалеимидного – инфузией. Старение проводили в изотермических условиях при температурах 300, 350°C. Время выдержки до 500 часов. Фиксировали изменение массы образца в течение эксперимента.

В результате проведенных работ, были построены зависимости массы образца от времени выдержки при данной температуре. Данные зависимости можно перестроить в зависимости степени деструкции (степени превращения реакции) полимерной части композиционного материала от времени зная долю полимерного связующего в составе композита и количество коксового остатка полимера по окончании реакции. При этом полагается, что углеродный наполнитель не подвергается заметной деструкции при заданных температурах и временах старения, что известно из литературных данных и дополнительно подтверждено в этих исследованиях. Результаты экспериментов приведены на рисунке 1.

Хотелось бы отметить, что деструкция полимера в составе композитного материала более чем на 10 % может приводить к значительному ухудшению эксплуатационных характеристик материала.

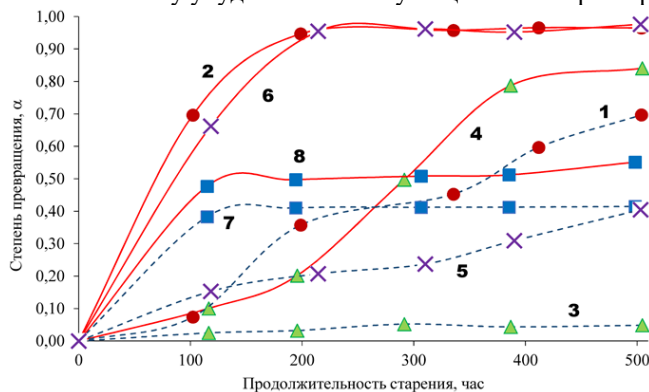


Рисунок 1. Зависимость степени превращения реакций термоокислительной деструкции полимерной фазы от продолжительности старения углепластиков на основе различных связующих:

- 1, 2 – фталонитрильное связующее; 3, 4 – полиимидное связующее; 5, 6 – бисмалеимидное связующее; 7, 8 – кремнийорганическое связующее. (температуры термостарения 300 и 350 °C, соответственно)



СТЕПЕНЬ АГРЕГАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ БИОКОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ СКОРЛУПОЙ ЛЕСНОГО ОРЕХА

Арзуманова Н.Б.

Институт полимерных материалов МНО Азербайджанской Республики

E-mail: arzumanovanushaba16@gmail.com

Ключевые слова: полимерные биокomпозиты, наполнитель, реологические свойства, лесной орех.

Агрегация частиц наполнителя является одним из основных факторов, влияющих на характеристики полимерных композитов, в том числе биокomпозитов на основе полиолефинов и скорлупы орехов. Это явление связано с интенсивными ван-дерваальсовыми силами, которые вызывают слипание частиц и образование крупных агрегатов. На данный момент активно исследуется процесс агрегации наполнителей, поскольку наилучшие механические свойства проявляются в полимерных композитах, где наполнитель равномерно распределён и хорошо диспергирован. Степень агрегации наполнителя в полимерных биокomпозитах зависит от нескольких факторов, таких как концентрация наполнителя, его размер и форма, а также от типа полимера и особенностей процесса переработки. В данном исследовании рассмотрено влияние этих факторов на степень агрегации природного наполнителя (скорлупы лесного ореха).

В качестве объекта исследования была использована скорлупа фундука, приобретённая на местном рынке, что обеспечивает доступность и экономическую целесообразность использования данного наполнителя. Скорлупа фундука представляет собой органический природный материал, который, благодаря своим физико-химическим свойствам, является интересным для применения в полимерных композитах, особенно в контексте биокomпозитов. В качестве полимерной матрицы был выбран рандом-сополимер полипропилена марки Hyosung Torilene R200P благодаря своей доступности и простоте переработки. Для улучшения взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем был использован компатибилизатор — полипропилен с привитым малеиновым ангидридом (МАПП, Fusabond® P353). МАПП улучшает адгезию между полимером и органическим наполнителем, поскольку молекулы малеинового ангидрида способны образовывать химические связи с гидроксильными группами, содержащимися на поверхности наполнителя. Это способствует улучшению смачиваемости полипропилена и улучшению распределения наполнителя в матрице, что, в свою очередь, снижает вероятность агрегации частиц и повышает механические свойства полученных биокomпозитов.

В полимерных композитах, наполненных твёрдыми наполнителями, такими как скорлупа лесного ореха, степень агрегации наполнителя обычно увеличивается пропорционально концентрации наполнителя в матрице полимера. С увеличением содержания скорлупы в матрице повышается вероятность агрегации, так как твёрдые и хрупкие частицы начинают взаимодействовать друг с другом, образуя более крупные агрегаты. При низких концентрациях наполнителя (менее 20-30 масс. %) частицы могут быть равномерно распределены в полимере, и агрегация не будет выражена. Однако при концентрациях выше 30-40 масс. % вероятность агрегации существенно увеличивается.

Размер и форма частиц скорлупы также играют важную роль в агрегации. Если скорлупа измельчается до мелких частиц, степень агрегации может снизиться, поскольку мелкие частицы легче распределяются в полимерной матрице, имеют большую площадь контакта с ней. В то же время крупные или неровные частицы склонны к агрегации, что может привести к образованию крупных кластеров, ухудшая распределение наполнителя и, как следствие, механические свойства композита.

Тип полимера и его взаимодействие с наполнителем также оказывают большое влияние на процесс агрегации. В случае с ПП степень агрегации зависит от того, насколько хорошо полимер взаимодействует с органическим наполнителем. Для этого использован МАПП, который улучшает смачиваемость полипропилена и способствует лучшему распределению наполнителя, снижая агрегацию и улучшая механические свойства. Без компатибилизатора полипропилен имеет слабое сцепление с природным наполнителем, что увеличивает вероятность агрегации и ухудшает адгезию между наполнителем и матрицей.

Процесс переработки и смешивания играет ключевую роль в степени агрегации наполнителя. Невозможность достичь хорошей дисперсии наполнителя в процессе переработки может привести к агрегации частиц скорлупы и образованию крупных скоплений, что снижает однородность композита.

Исследование показало, что степень агрегации скорлупы лесного ореха в полимерных биокomпозитах зависит от концентрации наполнителя, размера и формы частиц, а также от типа полимера и процесса переработки. При высокой концентрации наполнителя и недостаточной дисперсии существует риск агрегации, что может снижать механические свойства композита. Модификация полимера с использованием МАПП и оптимизация процессов переработки способствуют уменьшению агрегации и улучшению характеристик композита. Это открывает перспективы для создания экологически устойчивых материалов с высокими эксплуатационными свойствами.



УДК 631.8

АГРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОЛИМЕР-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Арсанов М.М.

Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

E-mail: magomed.arsanov@mail.ru

Ключевые слова: черноземы южные, медленно высвобождающиеся удобрения, биополимеры, метод главных компонент.

Современные вызовы в сельском хозяйстве требуют повышения эффективности использования минеральных удобрений, особенно в условиях ограниченных ресурсов и технологической деградации традиционных систем их применения. Одним из перспективных направлений является разработка и внедрение форм удобрений пролонгированного действия. В рамках проведенного исследования предложено использовать поливиниловый спирт (ПВС) как модификатор комплексного удобрения азофоски для замедления высвобождения питательных элементов и повышения их доступности для растений.

Исследования проводились в 2022 году в Курском районе Ставропольского края на южном карбонатном черноземе. Опыт включал пять вариантов: контроль без внесения удобрений; азофоска без добавок; азофоска с добавками ПВС в дозах 3, 5 и 7 кг на тонну удобрения. Целью работы было определить влияние различных доз полимера на эффективность усвоения фосфора и калия озимой пшеницей и изменение свойств почвы под действием модифицированного удобрения.

Для анализа изменений в почве использовались стандартные методы: трилонометрический — для определения обменных кальция и магния; кондуктометрический — для оценки содержания ионов натрия и хлора; ГОСТ 26423-85 — для измерения pH водной вытяжки и удельной электропроводности почвы. Также применялся метод главных компонент для кластеризации данных по изменению почвенных характеристик под влиянием различных вариантов опыта.

Результаты показали значительное влияние дозы полимера на эффективность использования питательных элементов. Прибавка урожая положительно коррелировала с увеличением дозы ПВС. Максимальный урожай (3980 кг/га) был получен при применении азофоски с добавкой ПВС в дозе 7 кг/т. Это на 21% выше, чем у контроля, и на 15–20% выше, чем при использовании других доз полимера.

Анализ содержания питательных элементов в почве также продемонстрировал более высокую сохранность фосфора и калия в вариантах с ПВС. Так, содержание P_2O_5 в почве после окончания вегетации составило 13.5 мг/кг при дозе 7 кг/т против 11.5 мг/кг в варианте без полимера. Для K_2O эти значения составили 293 и 282 мг/кг соответственно, что свидетельствует о замедленном высвобождении элементов из модифицированного удобрения.

Для количественной оценки эффективности использования элементов авторами был предложен оригинальный дифференциальный показатель — добавочная эффективность использования питательных элементов (Е). Он рассчитывается как отношение прибавки урожая к снижению концентрации элемента в почве при внесении полимера. По результатам расчетов установлено, что использование ПВС статистически значимо повышает эффективность использования фосфора и калия. Наибольший эффект достигается при дозе 7 кг/т. По критерию Стьюдента различия между этой дозой и другими вариантами были статистически значимыми ($p < 0.05$).

Кроме того, анализ почвенных свойств показал, что внесение модифицированного удобрения не приводит к существенным изменениям кислотно-щелочного баланса или солевого режима, что указывает на экологическую безопасность технологии.

Таким образом, применение полимерной модификации минеральных удобрений позволяет повысить эффективность использования питательных элементов, снизить потери фосфора и калия из почвенного профиля, увеличить урожайность сельскохозяйственных культур и соответствует современным требованиям устойчивого земледелия. Особенно эффективным оказалось применение ПВС в дозе 7 кг на тонну удобрения.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФГБНУ ФИЦ «Почвенный институт им. В. В. Докучаева» по теме: «Принципы и методология организации систем обеспечения растений элементами питания с использованием полимер модифицированных NPK-удобрений на различных сельскохозяйственных культурах в условиях Центрального Нечерноземья» (FGUR-2025-0012).



ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ РЕАКТОПЛАСТОВ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ СТРУКТУРЫ

Архипцев И.С.^{1,2}, Бондаренко И.А.^{1,2}, Субботин Д.Р.^{1,2}, Иванов В.С.²

¹ Курский государственный университет

² Курский завод композитных материалов

E-mail: i.arkhipsev@gmail.com

Ключевые слова: полиэфирные смолы, дисперсные наполнители, реология, структура.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) находят широчайшее применение во всех отраслях хозяйственной деятельности человека. Развитие данного направления композитной промышленности позволило прикладному материаловедению выйти на принципиально новый уровень ввиду большого разнообразия материалов и, как следствие, практически неограниченных возможностей вариации свойств изделий на их основе. В настоящее время возможно создание ДНПКМ с заданным комплексом технологических и эксплуатационных характеристик при помощи обобщённой модели дисперсной структуры, основанной на совместном рассмотрении модели Шкловского – де Жена и модели построения свободного пространства в гетерогенной структуре полимерного композита.

Компаунды на основе ненасыщенных полиэфирных смол — одни из самых массовых термореактивных полимерных материалов, благодаря их невысокой стоимости, технологичности и вариативности свойств. Наполненные дисперсными частицами смолы данного типа находят применение как в первоначальном виде — в литьевых технологиях (искусственный камень, полимербетон), так и в качестве связующих для армированных пластиков, получаемых методами ручного формования, инфузии, SMC/BMC-технологии. Поэтому представляло интерес рассмотреть эту группу материалов под призмой обобщённой модели структуры ДНПКМ, а именно оценить характер зависимости их некоторых реологических и механических свойств от степени наполненности и соответствующего ей типа структуры.

В качестве связующего использовалась полиэфирная смола марки ПН-609-21М, в которую дополнительно был введён ускоритель — раствор октоата кобальта в диметакрилате триэтиленгликоля. В качестве наполнителей были взяты гидроксид алюминия гиббситовой структуры (средний медианный размер частиц 35 мкм), доломит (средний медианный размер частиц 5 мкм) и слюда-мусковит (средний медианный размер частиц 15 мкм). Для создания серии компаундов с различной структурой сначала определили исходные характеристики наполнителей и связующего — плотность (пикнометрическим методом), олигомероёмкость наполнителей (основываясь на ГОСТ 21119.8-75, используя в качестве связующего с установленным критерием — формирование монолитного шара). На основе полученных данных для обоих наполнителей рассчитали параметр φ_m (максимальное содержание), далее через объёмные соотношения получили массовые для смесей с различным обобщённым параметром Θ , характеризующим степень наполненности системы. Из реологических свойств полученных компаундов определяли коэффициент динамической вязкости, из механических — твёрдость (по методу Баркола). Пасты отверждали введением расчётного количества инициатора на основе перекиси метилэтилкетона.

С увеличением степени наполненности вязкость возрастает ввиду повышения содержания дисперсной фазы. В области разбавленных систем значение практически не отличается от смолы-связующего, поскольку частицы находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга. В области низконаполненных систем вязкость растёт быстрее — по линейному закону — формируется структура бесконечного кластера. В этих зонах наполнитель не оказывает существенного влияния на перерабатываемость компаунда. В области среднего наполнения в связи с развитием тетраэдрической пространственной решётки вязкость нарастает уже экспоненциально, увеличиваясь на порядки, в определённый момент масса становится практически нетекучей ввиду формирования квазинепрерывного каркаса частиц в объёме. В зоне высоконаполненных систем рост продолжается и значение стремится к максимуму, дисперсная структура представлена кубической решёткой.

Твёрдость с увеличением степени наполненности компаундов повышается ввиду увеличения содержания жёсткой среды и упрочняющего эффекта наполнителя, что заметно по резкому росту уже в зоне разбавленных систем. При переходе из области низкого наполнения в область среднего происходит падение скорости роста показателя, который далее, в высоконаполненной зоне, вероятно выходит на плато. Однако твёрдость недостаточно полно характеризует механические свойства материалов и требуются дополнительные испытания при статических и ударных нагрузках.



УДК 691.175.5/8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛСУЛЬФОНОВ

Чекалова Т.А., Астапова Ю.С., Игашева В.П., Будеева А.В.

ООО «СИБУР-Инновации»

E-mail: astapovaius@innovation.sibur.ru

Ключевые слова: полиарилсульфон, полимер, стабильность расплава, комплексная вязкость, показатель текучести расплава.

Движущей силой технологического прогресса в производстве полимерных материалов является производство высокотехнологичных инженерных пластиков. Одними из таких являются полиарилсульфоны (ПАСУ) – класс термопластов с высокой температурой эксплуатации. Они характеризуются отличной термоокислительной стойкостью, хорошей стойкостью к растворителям, гидролитической стабильностью и сопротивлением ползучести, а также высоким уровнем эксплуатационных характеристик в диапазоне температур от -100 до $+220$ °С.

Инженерно-технические изделия из полиарилсульфона изготавливаются из расплава при температуре не менее 300 °С, так же следует отметить, что при экструзии или формовании требуется температура отдельных зон оборудования до 360 °С. В целях получения изделий с уникальными свойствами высокотехнологичного термопласта, расплав полиарилсульфонов должен быть стабильным при вышеуказанных высоких температурах в течение периодов до 30 минут.

Нестабилизированные ПАСУ имеют сильную тенденцию к сшиванию в расплаве. Данное поведение крайне нежелательно, так как приводит к ухудшению свойств полимера и повышению вязкости его расплава, что с увеличением времени выдержки изготовление расплава становится более сложным.

Целью работы являлось изучение влияния различных типов антиоксидантов на реологические характеристики полиарилсульфонов и выбор оптимального стабилизатора.

В качестве стабилизаторов были выбраны антиоксиданты из ряда первичных, вторичных и многофункциональных.

Были проведены исследования по влиянию различных антиоксидантов на стабильность ПАСУ при температурах переработки во времени.

Стабильность расплава оценивали по изменению комплексной вязкости и изменению модулей накопления и потерь на реометре в режиме осцилляции.

По результатам исследований было выявлено негативное влияние серо- и азотсодержащих антиоксидантов провоцировавших образования сшивков, что приводит к быстрой потере вязкоупругих свойств полимера.

Дополнительно рассмотрено влияние стабилизации на показатель текучести расплава полиарилсульфонов.

В результате работ сделаны следующие выводы: многофункциональные антиоксиданты и фосфоросодержащие ароматические соединения, улучшают стабильность ПАСУ при температурах переработки.



ПРИМЕНЕНИЕ КАРДОВОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИСУЛЬФОНА В ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Атамас К.А., Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Константинова Д.А., Алешина В.Х.

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

E-mail: atamas.kirillandreich@yandex.ru

Ключевые слова: углепластик, адгезия, эпоксидный олигомер, кардовый полимер.

Эпоксидные олигомеры широко используются при производстве композиционных материалов. Однако, не смотря на множество преимуществ, в виду глобулярной структуры густо сшитые эпоксидные полимеры характеризуются хрупкостью. С целью повышения физико-механических свойств полимерных матриц и армированных пластиков эпоксидные связующие модифицируют суперконструкционными термопластами. В процессе отверждения формируется гетерогенная структура матрицы армированного пластика, что и обуславливает повышение механических характеристик материала. В качестве термопластичных модификаторов часто применяют такие полимеры, как полисульфон, полиэфирсульфон, полиэфиримид и полиарилэнэфиркетон. Как правило основным критерием выбора термопласта для модификации эпоксидных смол является его аморфность и полная растворимость в эпоксидном олигомере. Введение термопласт в состав эпоксидного связующего приводит к повышению вязкости и повышению жизнеспособности. В процессе отверждения система эпоксид-термопласт претерпевает фазовый распад, обусловленный ростом молекулярной массы олигомера. На тип гетерогенной структуры влияет скорость процесса отверждения, химическая природа термопласта и отвердителя, а также концентрация модификатора в связующем. Характер гетерогенной структуры напрямую связан с ударной вязкостью, прочностью при изгибе и трещиностойкостью модифицированного эпоксидного полимера, а также армированного пластика на его основе. Вводимые в качестве модификаторов термопласты характеризуются высокой температурой стеклования и способны в большинстве случаев повышать теплостойкость самих эпоксидных полимеров. В виду многообразия отверждающих агентов и термопластичных модификаторов в настоящее время изучение свойств систем эпоксидный олигомер – термопласт является актуальной задачей. В связи с этим, представляет интерес исследовать влияние кардового сополимера полисульфона на свойства и структуру эпоксидных полимеров и армированных пластиков.

В данной работе разрабатывали связующие на основе эпоксидианового олигомера, отвердителя ангидридного типа и термопластичного модификатора – кардового сополимера полисульфона марки ПСФФ-70К. Термопласт добавляли в связующие в количестве 5-20 массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. эпоксидной смолы. В качестве отвердителя использовали изометилтетрагидрофталевый ангидрид и ускоритель 2-метилимидазол. Связующие применяли для получения углепластиков методом вакуумной инфузии из равнопрочной ткани UMT 40-3К-EP саржевого переплетения 2х2.

Эпоксидные полимеры испытывали на прочность при изгибе по трехточечной схеме нагружения. После испытаний изучали морфологию и структуру образцов на сколах методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), предварительно напылив поверхность углеродом для улучшения электропроводности. Углепластики также подвергали испытаниям на изгиб, а после, с помощью оптической микроскопии, определяли эффективную длину волокна для вычисления адгезионной прочности. Вязкоупругие свойства эпоксиангидридов и углепластиков изучали методом динамического механического анализа (ДМА) по трехточечной схеме нагружения.

Добавление 5-15 м.ч. термопласта в связующее приводит к увеличению прочности углепластиков при изгибе на 44-57% по сравнению с композиционным материалом на основании немодифицированного связующего. Для эпоксидных полимеров, максимальное значение прочности зафиксировано у образцов, также содержащих 15 м.ч. термопласта (на 60% выше, чем у немодифицированной системы). Также добавление ПСФФ-70К в количестве 5-20 м.ч. приводит к увеличению модуля упругости при изгибе как самих эпоксиангидридов (на 78-83%), так и углепластиков (на 81-96%). Адгезионная прочность на границе “матрица-волокно” принимает наибольшее значение для углепластика, содержащего 10 м.ч. термопласта – на 65% выше, чем у углепластика без ПСФФ-70К. С помощью СЭМ была изучена поверхность излома эпоксиангидридов после испытаний на изгиб. В модифицированных системах были обнаружены структуры типа “матрица-дисперсия” (5-15 м.ч.) и “взаимопроникающие фазы” (20 м.ч.). На микрофотографиях зафиксированы пути прорастания трещин через гетерогенные частицы, обогащенные термопластом, что и является причиной повышения физико-механических свойств. По результатам ДМА обнаружено повышение модуля накопления при ведении ПСФФ-70К, что согласуется с увеличением модуля упругости при изгибе. На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь зафиксированы два пика при введении термопласта, что также указывает на гетерогенную структуру.



УДК 678.027.94

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПОСТОТВЕРЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛОВОЙ МАТРИЦЫ

Атрошенко И.Г.¹, Степанов П.А.^{1,2}, Степаненко А.А.¹, Чечин Д.Е.¹, Сибигагуллина Л.С.¹

¹ Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина

² Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ

E-mail: chechinde@technologiya.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, фталонитриловые матрицы, стеклоткань, безавтоклавный метод формования, непористые материалы, материалы радиотехнического назначения.

Современный уровень развития техники связан с применением различных композиционных материалов (КМ), сочетающих определенные свойства: высокая прочность и термостойкость, низкое водопоглощение при малом весе, стабильные диэлектрические характеристики в широком диапазоне температур.

Одной из самых сложных задач в производстве элементов теплонагруженных конструкций из композиционных материалов является обеспечение герметичности и низкого влагопоглощения конструкций, при сохранении высоких прочностных и радиотехнических характеристик.

Фталонитриловые связующие представляют собой перспективный класс высокотемпературных полимеров, используемых для изготовления КМ работоспособных до температур 600 °С (кратковременно).

Одним из главных преимуществ композиционных материалов на основе фталонитриловых матриц является то, что в процессе отверждения не происходит выделения низкомолекулярных летучих продуктов. Это позволяет получить непористые КМ (пористость не более 5 %) с высокими эксплуатационными характеристиками. К недостаткам фталонитрилов можно отнести низкую скорость протекания реакции связующего с отвердителем, что приводит к увеличению продолжительности технологического процесса изготовления изделий на их основе.

В АО «ОНИП «Технология» им. А.Г.Ромашина» разработана технология получения КМ на основе фталонитрилового связующего и стеклоткани Т-10-14, изготовленных безавтоклавным методом формования (метод вакуумного формования). Исследована зависимость физико-технических свойств (прочностных, структурных, теплофизических и диэлектрических характеристик) получаемого КМ от максимальной температуры постотверждения.

Увеличение температуры постотверждения с 330 до 375 °С приводит к увеличению температуры стеклования на 12,5 % и сохранению диэлектрических свойств КМ при повышенных температурах, но при этом прочностные свойства при температуре 20 °С уменьшаются на 40 %, изменений прочностных свойств в диапазоне температур 350 – 500 °С – нет.

Низкая общая пористость и водопоглощение (менее 2 %) разработанного композиционного материала на основе фталонитриловых матриц расширяет возможность его применения для обеспечения герметичности в теплонагруженных конструкциях радиотехнического назначения.



ТЕХНОЛОГИИ ЗАВОДНЕНИЯ ПЛАСТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ

Малахов А.О., Бадретдинов Э.Р., Янзунов Е.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: alomalahov@kpfu.ru

Ключевые слова: полимер, метод увеличения нефтеотдачи, заводнение, пласт, коллектор.

Современная нефтяная промышленность широко применяет различные технологии и химию для реализации задач увеличения добычи нефти или сохранения дебита в плановом режиме. Для добычи углеводородного сырья потребность в химических продуктах с каждым годом возрастает, а потребление будет достигать десятки тысяч тонн в год с потенциалом роста. Такой тренд вызван переходом компаний к освоению месторождений трудноизвлекаемых углеводородов: на большинстве крупных месторождений запасы углеводородов настолько выработаны, что остаточную нефть оттуда не добыть без применения химреагентов. При среднем коэффициенте извлечения нефти доля таких месторождений в России 35-40%, что свыше половины от начальных запасов.

Перспективным направлением реализации химических методов увеличения нефтеотдачи является применение загустителей для закачиваемой воды. Полимеры увеличивают вязкость закачиваемой воды, что позволяет более эффективно вытеснять нефть из пористой среды, улучшая подвижность нефти и снижая обводненность добываемой продукции. Несмотря на то, что первые исследования полимеров начались в 1960-х годах, а сама технология начала активно внедряться на коммерческих месторождениях с 1980-х технология полимерного заводнения имеет ряд особенностей, а современный подбор реагентов ориентирован на конкретные пластовые условия.

В данной работе представлен опыт подбора реагентов для реализации полимерного заводнения на нефтяных месторождениях с учетом специфики пластов (петрофизические параметры, температура, минерализация пластовой и подтоварной воды) и дополнительных присадок для повышения эффективности нефтеизвлечения (поверхностно-активные вещества). В исследовании рассмотрены основные характеристики полимеров, необходимые для успешного применения при пластовых условиях. Рассмотрены ключевые параметры и методы их оценки, установлены закономерности при подборе полимеров.



УДК 678.745.842

ПОЛИАКРИЛАМИД КАК ОСНОВА ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА

Базлов Н.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.

НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом

E-mail: ladilova@nicp.ru

Ключевые слова: гидравлический разрыв пласта, природный гуар, полиакриламид, полимеризация.

Гидравлический разрыв пласта - один из основных технологических способов интенсификации работы нефтяных и газовых скважин с целью увеличения производительности. Данная технология обеспечивает приток добываемого флюида к забою скважины созданием высокопроводимой трещины в целевом пласте под действием подаваемой под давлением в него специальной гелеобразной жидкости, несущей расклинивающий проппант. В качестве загустителя обычно используется полисахарид гуара природного происхождения. Гуаровые гели имеют ряд преимуществ за счет хорошей реологии, что обеспечивает эффективную транспортировку проппанта и предотвращает оседание частиц на дне трещины. При этом существуют и недостатки: во-первых, для получения геля с требуемыми свойствами необходимо использование дорогих и дефицитных боратсодержащих сшивающих агентов; во-вторых, природный гуар растет только в Индии и Пакистане, что делает другие страны зависимыми от его импорта.

Этих недостатков лишён синтетический полимер на основе акриламида. Он не требует специальных добавок и относительно прост с точки зрения химического синтеза. Гелеобразователь на основе полиакриламида (ПАА) обладает дополнительным комплексом полезных свойств – поддержание более высокой остаточной проводимости трещины, меньшая чувствительность к минеральному составу и температуре водоисточника, а также отсутствие нерастворимых остатков в воде после окисления деструкторами.

Установлено, что эффективные реологические свойства жидкости на основе ПАА достигаются высокой молекулярной массой полимера ($15\text{--}25 \cdot 10^6$ г/моль) и степенью гидролизированных групп в полимере (20–30%). Указанные свойства регулируются рецептурно-технологическими параметрами процесса полимеризации акриламида. Поэтому выявление эффективных подходов в части синтеза сверхвысокомолекулярного ПАА, отвечающим свойствам загустителя жидкости для гидроразрыва пласта, является актуальной задачей.

В данной работе ПАА получали перспективным методом - инверсионной сополимеризацией акриламида с натриевой солью акриловой кислоты в среде органического растворителя (толуол, циклогексан, гексан и др.) в присутствии как водорастворимого инициатора персульфата аммония (ПСА), так и масло-растворимого инициатора - 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила (АДН). Условия полимеризации варьировались изменением химической природы и концентрации иницирующей добавки, а также температурно-временного режима проведения реакции (рисунок 1).

Показано, что лимитирующим фактором, влияющим на молекулярную массу ПАА, является химическая природа иницирующей добавки. Так, при полимеризации акриламида в присутствии ПСА она регулируется температурой синтеза, в тоже время при иницировании системы АДН, молекулярная масса увеличивается с уменьшением ее концентрации и достигает необходимого значения при его концентрации 0,01% от мономера.

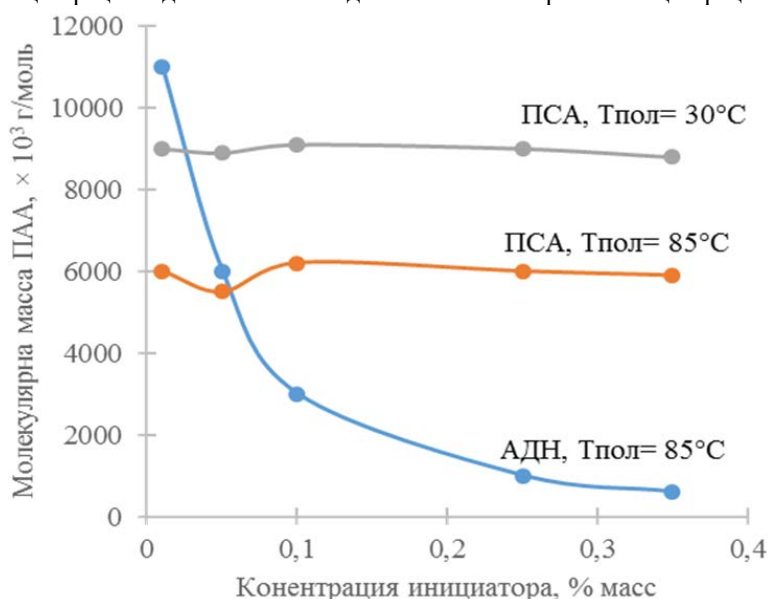


Рисунок 1. Влияние температуры и концентрации инициатора на молекулярные параметры акриламида



**ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДОМ**

**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: синтез, полиэтилентерефталат, политетраметиленоксид, комплексные титансодержащие катализаторы.

Современное развитие текстильной и упаковочной отраслей требует расширения марочного ассортимента полиэтилентерефталата (ПЭТФ) путем синтеза, в том числе и новых сополимеров.

Исследован процесс получения полиэтилентерефталата в присутствии комплексного титансодержащего катализатора. Проведены исследования синтеза ПЭТФ, а также его сополимеров с политетраметиленоксидом (ПТМО) (ММ 1000). Содержание ПТМО варьировали в пределах от 10 до 80 масс. %.

Проведены комплексные исследования синтезированных гомополимера ПЭТФ и сополимеров методами ИК-спектроскопии, ТГА, ДСК, определены такие показатели, как кислотное число, число концевых карбоксильных групп, характеристическая и приведенная вязкости, а также механические характеристики. Получение сополимеров с широким набором свойств от термопластов до термоэластопластов, которые можно регулировать содержанием ПТМО. Наблюдается равномерное снижение жёсткости и прочности с снижением модуля упругости при увеличении содержания ПТМО.

Выявлены оптимальные соотношения ПЭТФ и ПТМО, позволяющие получать материалы с высокой прочностью и пластичностью.

УДК 547.564+662.998-4

**ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОПОЛИОЛА ДЛЯ ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ****Балтачева С.А., Бакирова И.Н.***Казанский национальный исследовательский технологический университет**E-mail: baltacheva.sofya@yandex.ru*

Ключевые слова: аминополиол, реакция Манниха, нонилфенол, формальдегид, диэтаноламин, жесткий пенополиуретан.

Рост потребности российского рынка в теплоизоляционных материалах на основе жесткого пенополиуретана (ЖППУ) часто покрывается за счет импортных поставок, что связано с отсутствием в стране собственного производства изоцианатов и дефицитом гидроксилсодержащих соединений, в частности, полиолов. В условиях санкционного давления стоит задача — разработка новых полиолов на базе отечественного сырья и создание технологий производства ЖППУ на их основе. Это поможет приобрести независимость от поставок сырья из-за рубежа, повышение конкурентоспособности отечественной промышленности и снижения зависимости от импортных материалов.

Целью работы является получение ЖППУ на основе аминополиола.

Синтез аминополиола проводили по реакции Манниха в три стадии. На первой стадии смесь нонилфенола, диэтаноламина и катализатора — ортофосфорной кислоты нагревали до 50°C. На второй стадии прикапывали водный раствор формальдегида в течение 30-40 мин., при этом температуру смеси поддерживали в температурном интервале 50-70°C. На третьей стадии проводили синтез при 60°C в течение 2 часов. После синтеза целевого продукта, нейтрализовали катализатор гидроксидом калия, а воду, выделяющуюся в ходе синтеза, отгоняли под вакуумом при 110°C.

Определение состава полученного продукта осуществлялось методами ИК-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и химического анализа, что подтвердило образование аминополиола следующей структуры:

Выбор аминополиола обусловлен наличием в его структуре: четырех спиртовых и одной фенольной групп, взаимодействие которых с полиизоцианатом позволяет удлинять и структурировать полиуретан; двух третичных атомов азота, выполняющих роль катализатора; ароматического ядра, способствующего термостабильности ЖППУ; нонильного фрагмента, позволяющего выполнять функцию ПАВ.

Полученный аминополиол был апробирован в синтезе ЖППУ. В состав полиольного компонента помимо целевого продукта входили следующие соединения — простой полиэфир на основе окиси пропилена и глицерина, сахарозный полиэфир, три-(β-хлорэтил) фосфат, катализатор на основе третичного амина, пенорегулятор и вода в роли химического вспенивателя.

ЖППУ получали путем смешения полиольного компонента с полиизоцианатом в течение 10 сек. После этого полученную смесь заливали в специальную пресс-форму и фиксировали параметры процесса вспенивания, такие как, время начала вспенивания (время старта), время гелеобразования и время подъема пены. Образцы термостатировали в течение 24 часов, после их извлекали из пресс-формы и проводили оценку физико-механических характеристик.

В результате рецептурирования был разработан полиольный компонент с применением аминополиола, который позволил получить ЖППУ с низким коэффициентом теплопроводности и временными параметрами, высокими показателями предела прочности на сжатие, а также высокой степенью термостойкости.

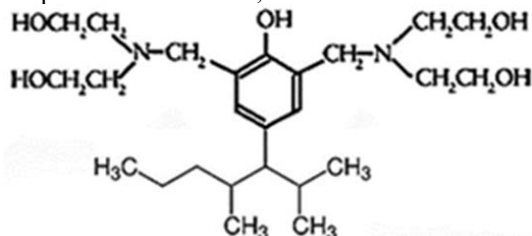


Рисунок 1. Химическая структура аминополиола

Благодарность

Исследование выполнено при материальной поддержке АО «Химтраст» г. Нижнекамск.



КОМПОЗИТЫ И ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА
Балькаев Д.А.¹, Зимин К.С.^{1,2}, Ларионов И.С.^{1,2}, Ахметова Д.И.¹, Амирова Л.М.², Антипин И.С.¹

¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ

² Институт авиации, наземного транспорта и энергетики КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева

E-mail: balkaev.dinar@yandex.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, пленочные материалы, стеклонаполненные 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. Для исследования использованы новые марки ПФС с ПТР 200 и 500 г/10 мин при 316 °С нрузки 5 кг синтезированные ООО «НТЦ «Ахмадуллины».

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 к стеклонаполненные композиты, пленочные материалы получены на экструзионной линии Welber EXT-25. Образцы для проведения физико-механических и теплофизических испытаний получены методом литья под давлением на ТПА Welber FEL. Испытания на растяжение полученных образцов проводились на универсальной испытательной электромеханической машине UTC-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 прочностные характеристики стеклонаполненного композита полифениленсульфида. На основе новых базовых марок получены пленочные материалы из ПФС.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку проекта (проект № 24-63-00026).



УДК 66.095.26

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Баннов А.Г.

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: bannov_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. В этом случае важными характеристиками являются электрофизические свойства композитов. Они зависят во многом от электрофизических свойств компонентов, которые входят в состав композита полимер-углерод, и распределения углеродного материала в матрице. Однако можно использовать различные способы обработки углеродного материала для повышения электрофизических свойств. Среди четырех основных способов обработки углеродных наноматериалов можно выделить химическую обработку, электрохимическую обработку, высокоэнергетическое измельчение и термическую обработку (графитацию). Для повышения электрофизических свойств может использовать, главным образом, высокоэнергетическое измельчение.

Данная работа посвящена исследованию роли высокоэнергетического измельчения углеродных нановолокон (УНВ) на электрофизические свойства (электрическую проводимость и диэлектрическую проницаемость) композитов на базе бисфенола А. Было показано, что высокоэнергетическое измельчение УНВ, несмотря на снижение L/D нановолокна, способно приводить к усилению межфазной поляризации, что, в конечно, итоге приводит к росту электрофизических свойств композитов.

Благодарность

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



СВОЙСТВА СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Беева Д.А.¹, Беев А.А.¹, Борисов В.А.², Хаширова С.Ю.¹, Шокумова М.У.¹

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² НИИ Химической Технологии Госкорпорации Росатом

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, слоистые силикаты, термическая стабильность, барьерные свойства.

Слоистосиликатные наноккомпозиты обладают комплексом свойств, которые не могут быть достигнуты при введении неорганических наполнителей с макро- или микроскопической структурой. Так, при введении в полимерную матрицу органомодифицированных слоистых силикатов в пределах 1-10 масс. %, наблюдается изменение механических свойств, таких как прочность на растяжение, сжатие, изгиб и излом; барьерных свойств, таких, как проницаемость и стойкость к воздействию растворителей; оптических свойств, ионной проводимости и т.д.

Слоистосиликатные наноккомпозиты также проявляют повышенную термическую стабильность и стойкость к распространению пламени даже при очень низких концентрациях слоистого силиката. Формирование термоизоляции и незначительная проницаемость обугленного полимера для огня обеспечивают преимущества использования этих материалов.

Полученные в работах наноккомпозиты полибутилен-терефталата, наполненные наномерными частицами слоистого силиката (торговая марка Cloisite®), обладают улучшенными механическими свойствами. Модуль упругости повышается в 1,3 раза по сравнению с модулем упругости чистого полибутилентерефталата при 1 масс. % содержании наномерного наполнителя. Модуль упругости продолжает расти с увеличением содержания слоистого силиката в полимерной матрице. Также наблюдается увеличение прочности наноккомпозитов.

Наноккомпозиты на основе полиамида впервые были изучены в Исследовательском центре промышленного концерна Toyota в Японии. В таблице 1 приведены свойства нейлона-6 и его производного наноккомпозита, содержащего 4,7 масс. % органомодифицированного слоистого силиката.

Интересно отметить, что увеличение предела прочности и модуля упругости не сопровождается изменением ударной прочности материала, наблюдаемом в обычных наполненных полимерах. На основе нейлона-6 были получены наноккомпозиты и с более высоким содержанием наномерного наполнителя. Наблюдали монотонное увеличение модуля вплоть до 10 масс. % слоистого силиката, и дальнейшее замедление роста после достижения этой концентрации. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии этот перелом соответствует переходу от полностью эксфолиированной структуры (менее 10 масс. %) к частично интеркалированной/частично эксфолиированной структуре (для 10 масс. % и выше). Таким образом, упругость композита зависит не только от концентрации частиц, но и от соотношения количества интеркалированных и эксфолиированных слоев.

Важной физико-механической характеристикой слоистосиликатных наноккомпозитов является прочность. Частицы наполнителя могут оказаться отрицательным фактором с точки зрения локальных концентраций напряжения, хотя в общем случае с уменьшением размеров частиц наполнителя прочность, как правило, увеличивается.

УДК 678.622

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ**Беева Д.А.¹, Беев А.А.¹, Борисов В.А.², Хаширова С.Ю.¹, Мурзаканова М.М.¹**¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова² НИИ Химической Технологии Госкорпорации Росатом

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, слоистые силикаты, тактоид.

При получении слоистосиликатного нанокompозита из полиэтилентерефталата и силикатов, процесс протекает через ряд промежуточных стадий (рис.1). На первой стадии происходит образование тактоида – полимер окружает агломераты органомодифицированного слоистого силиката. На второй стадии происходит проникновение полимера в межслоевое пространство слоистого силиката, в результате чего происходит раздвижение слоев силиката. Дальнейшее увеличение расстояния между слоями (третья стадия) приводит к частичному расслоению и дезориентации силикатных слоев. На последней стадии происходит эксфолиация.

В случае образования композита, структура которого преимущественно состоит из тактоидов, основные его характеристики лежат в том же диапазоне, что и у обычных микрокомпозитов. Кроме этого случая можно выделить два других типа структуры композитов. Первый тип (рис. 1, II) – это структура, в которой полимерные цепи интеркалированы в межслоевое пространство слоистого силиката, при этом формируется упорядоченная многослойная система, собранная из чередующихся полимерных и силикатных слоев. В композитах со структурой второго типа (рис. 1, IV), слои силиката, полностью и однородно диспергированы в полимерной матрице, формируется эксфолированная структура.

Структуру слоистосиликатных нанокompозитов определяют методом рентгеноструктурного анализа. Сдвиг характерного для слоистого силиката пика в область малых углов, подтверждает получение интеркалированного нанокompозита, в котором хорошо сохраняется повторяющаяся многослойная структура. Отсутствие характерного пика слоистого силиката – из-за большего расстояния между слоями или из-за того, что силикатные пластинки разупорядочены, означает формирование эксфолированного нанокompозита.

Для подтверждения данных, получаемых рентгеноструктурным анализом, используют растровую и трансмиссионную микроскопии. На самом деле, в слоистосиликатных нанокompозитах одновременно могут сосуществовать все указанные структуры, это зависит от степени распределения слоистого силиката в полимерной матрице.

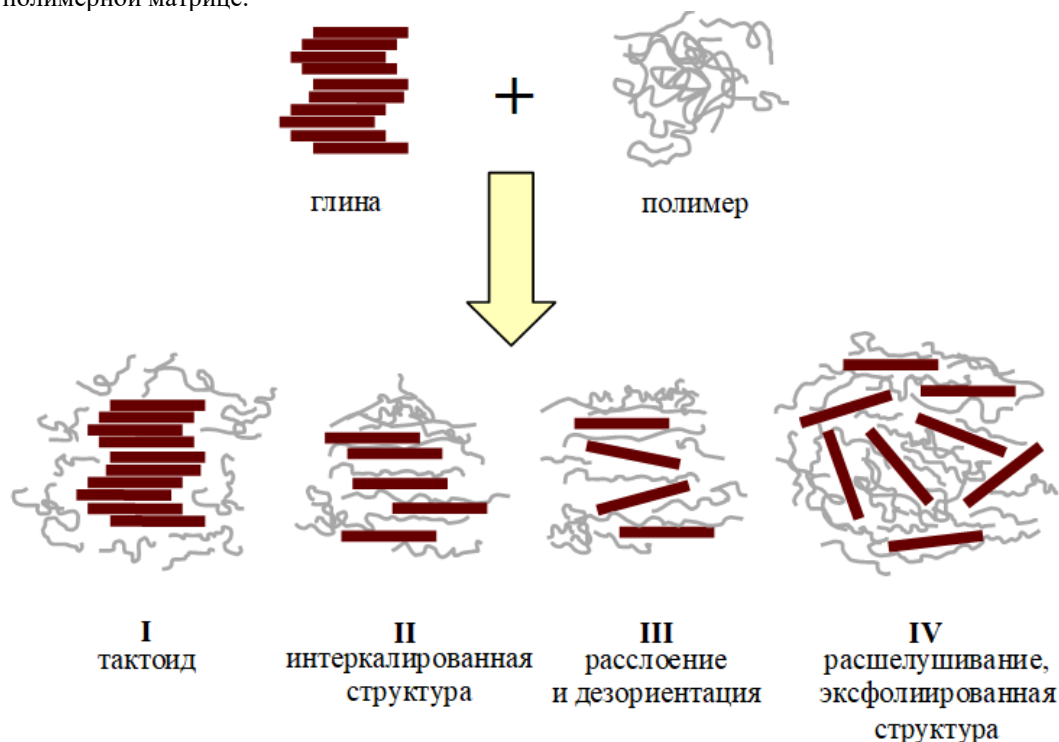


Рисунок 1. Схема образования полимерного нанокompозита



ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Беев А.А., Беева Д.А., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю., Мукожева Р.А., Кодзокова М.Х.

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

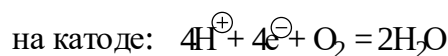
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: твердые электролиты, топливные элементы, протонообменная мембрана, протонная проводимость.

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) являются перспективными материалами в качестве источника энергии для наземных транспортных средств, стационарных и мобильных устройств в электронной, электротехнических и других отраслях. По сравнению с обычными низкотемпературными ТЭПОМ, высокотемпературные ТЭПОМ, (ВТТЭПОМ) могут работать безводных условиях. Это обуславливает некоторые преимущества ВТТЭПОМ, такие как более высокие скорости электрохимических реакций и эффективности катализаторов, регулирование температурных условий, уменьшение степени отравления электродного катализатора оксидом углерода и другие.

Основным узлом ТЭПОМ является протонообменная мембрана (ПОМ). Наибольшее коммерческое распространение из ПОМ получила мембрана нафийон, показывающая высокую протонную проводимость при 25 °C – 0,09 См/см в полностью гидратированном состоянии. К сожалению, эта мембрана теряет протонную проводимость и механические характеристики при температурах выше 80 °C, или относительной влажности 50%. Поэтому синтез новых высокотемпературных ТЭПОМ является одной из важных задач современной синтетической полимерной химии.

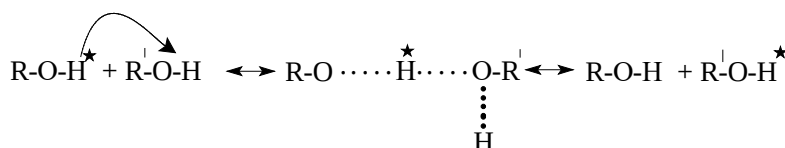
При работе топливного элемента, в каталитическом слое анода происходит ионизация молекул водорода. Через протонообменную мембрану образовавшиеся ионы мигрируют от анода к катоду. Электроны проходят по во внешней электрической цепи, создавая электрический ток. Протоны, проникшие сквозь мембрану, на катоде взаимодействуют с электронами и кислородом превращаясь обратно в воду. Схематически можно представить так:



Для осуществления переноса протонов в топливных элементах необходимы некоторые условия:

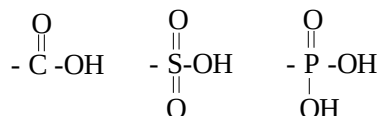
1. наличие полярных атомных групп, содержащих в своем составе атомы водорода с положительным зарядом, способные образовывать направленные водородные связи;
2. способность протонов дрейфовать в пространстве отрицательно заряженных атомов и атомных групп (атомы азота, кислорода, фосфора и других);
3. протон должен образовывать ковалентную с электроотрицательными атомами.

Выполнение этих условий позволяет образовать промежуточный комплекс и осуществлять перенос протона по схеме:



В отличие от неорганических соединений с высокой протонной проводимостью, полимерные твердые электролиты обладают более высокой эластичностью и более приемлемыми проводимостью и газопроницаемостью. Протонная проводимость в твердых полимерных электролитах осуществляется по так называемым эстафетным и экипажным механизмам.

В настоящее время, синтезированы множество полимерных пленочных материалов, различного строения. Общим для всех них является то, что они содержат связанные ковалентной связью с основной полимерной цепью полярные группы, способные отщеплять протоны:



СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ДЛЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Беева Д.А.¹, Беев А.А.¹, Борисов В.А.², Хаширова С.Ю.¹, Шокумова М.У.¹, Кажарова С.И.¹

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² НИИ Химической Технологии Госкорпорации Росатом

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, слоистые силикаты, монтмориллонит.

Известно, что переработанный полиэтилентерефталат (ПЭТ) по качеству уступают первичным. Одним из методов повышения качества первичного и вторичного полимерного сырья, может быть, создание на его основе полимерных нанокомпозитов, представляющих собой полимеры, наполненные наноразмерными частицами. Для этого в полимер могут быть введены природные слоистые силикаты (глины), такие как монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, сапонин и др. Размеры неорганических слоев составляют порядка ~220 нм в длину и 1 нм в ширину.

Путем введения органоглины в полимерную матрицу, удастся улучшить термическую стабильность и механические свойства полимеров. Достигается это благодаря совмещению комплекса свойств органического (легкость, гибкость, пластичность) и неорганического (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость) материалов.

Природные слоистые силикаты, обычно используемые в нанокомпозитах в качестве наномерных частиц, принадлежат к структурному семейству типа 2:1. Пространственное изображение структуры слоистых силикатов представлено на рисунке 1. В слоистых силикатах типа 2:1 октаэдрическая сетка заключена между двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. Главные элементы структуры – кремнекислородный ион SiO_4^{2-} и алюмокислородный ион $\text{Al}(\text{O}(\text{OH}))_6^{3-}$. Ион SiO_4^{2-} представляет собой правильный тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы кислорода, а в центре – атом кремния. Ион $\text{Al}(\text{O}(\text{OH}))_6^{3-}$ является правильным октаэдром, в центре которого расположен атом Al, а в вершинах – атомы кислорода и группы -OH. Эти структурные единицы и образуют соответственно тетраэдрические и октаэдрические сетки.

Одним из представителей смектитов является монтмориллонит, главной особенностью которого является способность к адсорбции различных ионов (в основном катионов), а также к ионному обмену. С водой монтмориллонит образует пластичные массы, при этом, набухая, может увеличиваться в объеме в 10 раз.

Кристаллохимическая формула монтмориллонита может быть представлена следующим образом:



где: Me – катион щелочных или щелочноземельных металлов.

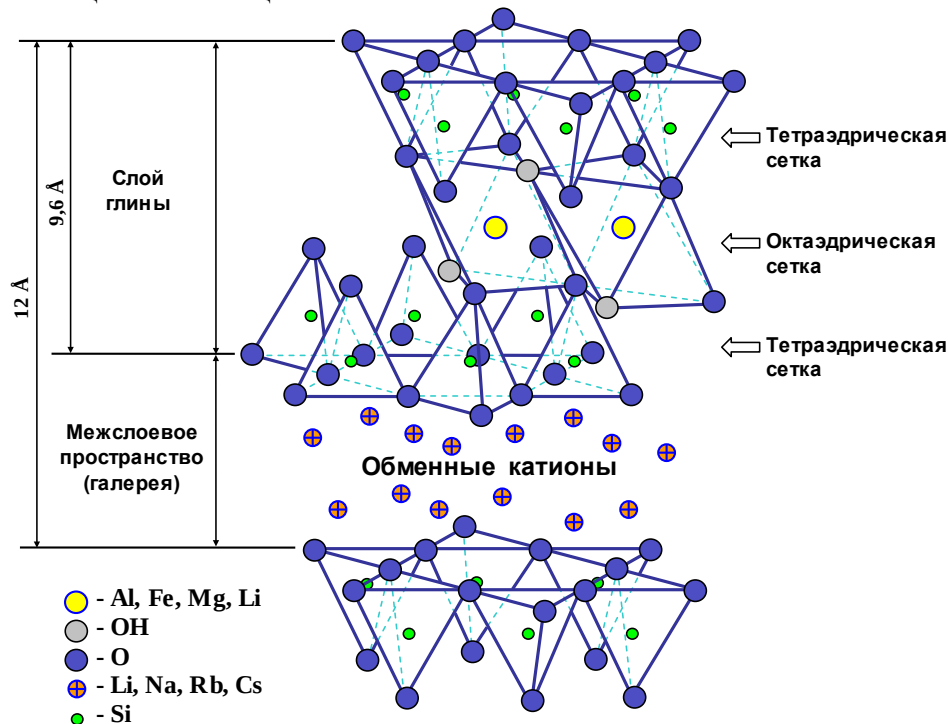


Рисунок 1. Пространственное изображение структуры 2:1 глинистых минералов



СИНТЕЗ КИСЛОТОРАСТВОРИМЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТИОМОЧЕВИННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Белякович Д.И., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н.

Сибирский федеральный университет

E-mail: darya.belyakovich25@mail.ru

Ключевые слова: полимерные материалы, тиомочевинные группы, сорбция, благородные металлы.

Синтетические полимерные сорбционные материалы нашли широкое применение для концентрирования благородных, цветных и тяжелых металлов. Среди них активно используются меламинаформальдегидные, поливинилхлоридные, полиамидные и др. сорбенты. Они обладают пористой структурой с развитой удельной поверхностью, но относительно химически инертны, гидрофобны. В зависимости от способа синтеза сорбенты могут иметь как низкую, так и высокую сорбционную емкость, но большинство из них характеризуются большими временами установления сорбционного равновесия.

Полимерные сорбционные материалы с тиомочевинными группами известны и применяются для концентрирования платины, палладия, золота и серебра. Для последующего определения данных ионов металлов атомно-спектроскопическими методами анализа необходимо проведение стадии десорбции. Однако в случае сорбентов с тиомочевинными группами это является сложной задачей: металлы количественно не десорбируются растворами неорганических кислот, их десорбция осуществляется только в случае разрушения сорбента в агрессивных средах, например, раствором NaOH. Это оказывает негативные последствия для кварцевой распылительной системы АЭС-ИСП и МС-ИСП спектрометров. Поэтому поиск новых сорбционных материалов, растворимых в разбавленных растворах кислот, является актуальной задачей.

Целью данной работы являлась разработка способа получения кислоторастворимых поливинилформальдегид-тиомочевинных сорбентов (ПВФ-ТМ) и изучение их свойств по отношению к благородным металлам.

Получены сорбенты сополимеризацией поливинилового спирта с формальдегидом и тиомочевинной в различных соотношениях реагентов – тиомочевина : формальдегид : поливиниловый спирт = 1:1:1(ПВФ-ТМ1), 1:2:1(ПВФ-ТМ2), 2:5:1(ПВФ-ТМ3), 2:5:0,5(ПВФ-ТМ4), 2:5:0,3(ПВФ-ТМ5). Выход продукта зависит от соотношения компонентов и составляет 60 %, 49 %, 48 %, 40 %, 40 % соответственно.

Синтезированные материалы ПВФ-ТМ исследованы методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах имеется ряд характеристичных полос, которые отнесены к колебаниям: N–H во вторичных аминах при 3170 см⁻¹, 3306 см⁻¹ и 3425 см⁻¹. Колебания вторичного амида проявляются колебаниями 1540, 1270 см⁻¹. Полосы поглощения 1433, 1402, 1134 см⁻¹ относятся к –N–(C=S)–; а полосы в области 1614–1622, 1238–1253, см⁻¹ – к колебаниям –(C=S).

Сшивка компонентов при реакции сокондесации может быть подтверждена наличием полос поглощения, характерных для простых эфиров, таких как ациклические группы CH₂–O–CH₂ 1090 см⁻¹, арилалкилэфиры =C–O– 1270 см⁻¹, транс-форма эпокси-группы 960 см⁻¹ и –O–CH₂–O– 940 см⁻¹.

Синтезированные сорбенты представляют собой дисперсные частицы, имеющие развитую неоднородную пористую поверхность. Сорбенты имеют два типа дисперсных частиц: округлой и разветвленной (дендридной) структуры, которые образованы нитевидными волокнами.

Исследована термическая устойчивость полимерных сорбентов. При нагревании сорбента ПВФ-ТМ в диапазоне температур 25–170 °С происходит удаление влаги, приводящее к потере массы на 2,5%. Дальнейший нагрев пробы от 180 до 350 °С сопровождается уменьшением массы на 61,2%. При температуре 232,3 °С имеется эндотермический пик, который может быть связан с процессом пиролиза органической основы пробы. В диапазоне температур 400–650 °С потеря массы составила 30,6%.

Сорбенты устойчивы в растворах кислот (HCl и HNO₃) с концентрацией 0,5–2 М при температуре 25 °С. При повышении температуры до 50 °С наблюдается частичное растворение всех синтезированных сорбционных материалов в 1 М HCl и HNO₃, при этом степень растворения увеличивается в ряду ПВФ-ТМ3 < ПВФ-ТМ2 < ПВФ-ТМ1. Полное растворение всех сорбционных материалов ПВФ-ТМ достигается в растворах 4 М HCl и 4 М HNO₃ при 90 °С в течение 20 мин.

Все синтезированные сорбенты ПВФ-ТМ извлекают золото(III), серебро(I), платину(II, IV) и палладий(II) в широком диапазоне кислотности 4 М HCl до pH 8. Сорбционная емкость к благородным металлам и вид изотерм сорбции зависит от количества тиомочевинных групп в составе сорбентов ПВФ-ТМ и их способа синтеза. Максимальная сорбционная емкость и более высокие коэффициенты распределения, рассчитанные из области Генри, наблюдалась для сорбента ПВФ-ТМ3.

Синтезированные сорбенты предложенным способом можно использовать для концентрирования благородных металлов и дальнейшего их АЭС-ИСП или МС-ИСП определения в элюатах после растворения сорбентов ПВФ-ТМ в 4 М HNO₃ при 90 °С.



УДК 691.175.3

РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ПРЕПРЕГОВ СО СВЕРХНИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ (1 ЭТАП)

Бовырин Д.А., Байков И.Н., Савельев А.В.

АО «Препрег-СКМ»

E-mail: d.bovyrin@umatex.ru

Ключевые слова: ПКМ, поверхностная плотность, препрег.

Современный рынок полимерных композиционных материалов (ПКМ) насыщен инновационной продукцией и стремительно развивается. Новые композиты способствуют совершенствованию аэрокосмической отрасли, автомобиле- и судостроения, индустрии транспорта, ветроэнергетики и спорта, не только повышая качество продукции, но и создавая материалы с новыми технико-эксплуатационными характеристиками. Несмотря на индивидуальность и специфичность характеристик каждого композиционного материала, существует ряд общих определяющих важных свойств, требующих специального внимания, например, поверхностная плотность, тенденции которой к снижению в последнее время прослеживаются всё отчетливее. В связи с этим в мире можно заметить рост спроса на ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью (вплоть до 15 г/м^2), поскольку данные материалы позволяют получать изделия, не уступающие по прочности стандартным материалам и одновременно выигрывающие у них в весе, что является важным преимуществом для целого ряда промышленных отраслей.

Анализ научно-технической и патентной литературы в области создания сверхлегких ПКМ показал, что снижение поверхностной плотности возможно путем плетения нитей (углеродных, стеклянных, органических) с помощью различных технологических методов: электростатического, метода прессования, вакуум-пневматического, акустического, механического, метода раскатки и вибрации.

В настоящее время тонкослойные сверхлегкие препреги коммерчески доступны с минимальной плотностью вплоть до $15 - 50 \text{ г/м}^2$ (в зависимости от типа волокна), но они производятся исключительно за рубежом (North Thin Ply Technology, Oxeon TeXtreme, SK chemicals, Chromat, Mitsuya, Hexel). В свете сложившейся в данный момент обстановки на рынке, данные компании поддерживают санкционный режим по отношению к России, что делает невозможным приобретение и использование сверхлёгких ПКМ, в частности препрегов. Исходя из этого факта наши научные разработки нацелены в первую очередь на создание и поддержание технологического суверенитета в данной области.

Нами была проведена работа по разработке и испытанию новой номенклатуры связующего, которое должно отличаться от имеющихся по реологическим характеристикам, а именно иметь более низкую вязкость и большее время гелеобразования при температуре переработки. В качестве армирующего наполнителя нами было использовано однонаправленное углеродное волокно производства компании ЮМАТЕКС марки UMT49S-12K-EP, которое ничуть не уступает по свойствам зарубежным аналогам. Образцы для испытаний подготавливались посредством ручной послойной выкладки препрегов (по 6 слоёв для испытаний на растяжение и сжатие и 12 слоёв для межслоевого сдвига, направление выкладки – по 0°). Отверждение образцов проводилось по автоклавной технологии, но по разным режимам. По результатам физико-механических испытаний эпоксидное связующее в составе углепластика продемонстрировало высокий уровень физико-механических свойств:

растяжение (ГОСТ 56785-2015) - $\sigma_{\text{в}} = 2183 \text{ МПа}$, $E = 128,1 \text{ ГПа}$;

сжатие (ГОСТ 56812-2015) - $\sigma = 638 \text{ МПа}$, $E = 109,4 \text{ ГПа}$;

межслоевой сдвиг (ГОСТ Р 57745-2017) - $F^{\text{sbs}} = 93,0 \text{ МПа}$.

Следующим шагом наших разработок будет проведение серий экспериментальных работ по созданию препрегов со сверхнизкой поверхностной плотностью (от 30 г/м^2) с использованием уже разработанного связующего и технологии плетения волокна. Для этого уже закуплено новое производственное оборудование, на котором в данный момент проводятся пуско-наладочные работы. Нужно отметить, что на данном оборудовании возможно плетение всех основных видов волокон (УВ, стекло, арамид и т.д.) до целевых 30 г/м^2 без потери физико-механических свойств конечного препрега.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке правительства РФ в виде предоставления из федерального бюджета грантов в форме субсидий от 29.02.2024 № 075-11-2024-008, ДС № 075-11-2024-008/1 от 18.09.2024, ДС № 075-11-2024-008/2 от 18.11.2024, ДС № 075-11-2024-008/3 от 27.12.2024 и представляет собой комплексную научно-техническую программу полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства».



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРОГНОСТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА СМАЧИВАНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Богданова Ю.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: yulibogd@yandex.ru

Ключевые слова: краевой угол, межфазная энергия, адгезия, мембраны, биосовместимость.

Метод смачивания давно используется для характеристики поверхностей твердых тел и контроля их изменения в результате физического воздействия, химического или адсорбционного модифицирования. Измерение краевых углов позволяет определить степень шероховатости и химической неоднородности поверхности твердого тела, преимущественную ориентацию и распределение молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) в адсорбционных слоях на поверхности, а также рассчитать адсорбцию ПАВ на границе твердое тело/жидкость, не проводя специальных экспериментов, и определить состав смешанных адсорбционных слоев ПАВ, сформированных в результате адсорбции из растворов бинарных смесей на твердых поверхностях.

Важным аспектом метода является возможность определения фундаментальной характеристики поверхностей твердых тел – удельной свободной поверхностной энергии – и межфазной энергии поверхности твердое тело/жидкость с использованием экспериментальных значений краевых углов тестовых жидкостей на твердых поверхностях, измеренных в различных условиях (натекания, отекания, избирательного смачивания). Все перечисленные возможности метода смачивания требуют корректной постановки эксперимента и внимательного отношения к анализу полученных данных. В настоящее время измерения краевых углов широко востребованы в научных исследованиях, поэтому корректная интерпретация данных метода смачивания является важной задачей.

В докладе представлена информация о методах измерения краевых углов на поверхностях различных объектов (пленок, волокон, порошков) и об аналитических характеристиках метода смачивания, а также продемонстрированы подходы к устранению экспериментальных ошибок и сложностей при измерении краевых углов на поверхности полимерных пленок. Показаны прогностические возможности метода смачивания, в фокусе которых – прогнозирование адгезионных свойств полимерных пленок и прочности полимерных композитов, проницаемости полимерных мембран по отношению к жидкостям и газам, биосовместимости полимерных материалов.

Благодарность

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).



УДК 53.09

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА BT1-0

Бойцова Е.Л., Филимонова В.С.

Томский политехнический университет

E-mail: boi5@list.ru

Ключевые слова: выход водорода, время облучения, радиационное воздействие.

В производстве материалов, а именно, плавки, механической обработки, термообработки, травлении, неизбежен процесс проникновения водорода в изделие. Проникновение и накопление водорода, как правило, приводит к серьезному ухудшению механических свойств материала (водородное хрупчивание). Для извлечения водорода из конструкционных материалов за последние десятилетия было разработано несколько методов, одними из них является: термические, радиационное, химические и многие др. При радиационном воздействии (заряженные частицы) высоких энергий (от сотен кэВ и выше) процесс сопровождается перераспределением водорода и «выбиванием» водорода из материала, а при высоких плотностях падающего пучка заряженных частиц может наблюдаться оплавление поверхности.

Целью настоящей работы являлось: получение закономерностей выхода водорода из титана марки BT1-0 в зависимости от энергий ускоренных электронов (25-40 кэВ) и времени облучения (15-60 мин). Объектом исследования являлись образцы титана марки BT1-0. Насыщение образцов титана производилось электролитическим методом в течение 120 мин при плотности тока насыщения $j=0.48 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в 1М электролитическом растворе H_2SO_4 .

Перед облучением ускоренными электронами образцы нагревали до температуры $250 \pm 260 \text{ }^\circ\text{C}$, после достижения и стабилизации указанной температуры поверхность образца начинали облучать. Исследование термостимулированного газовыделения (ТСГВ) при линейном нагреве проводилось с помощью внешнего нагрева вакуумной камеры. Установка управляется компьютерной программой Project, которая позволяет производить линейный нагрев образцов со скоростью $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ от 20 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и одновременно получать данные с термопары и масс-спектрометра. Определения содержания водорода в исследуемом материале определялось методом экстракции водорода в среде инертного газа (аргон) анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO и метод термостимулированного газовыделения (ТСГВ).



МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЖИДКИМИ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА

Бойченко Н.В., Слободжанинова М.В., Иштыряков И.С., Яруллин Р.Р.

Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН

E-mail: nataboi@ya.ru

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификация, пиролизная жидкость, прочность, пластичность.

Эпоксидные смолы являются одними из наиболее востребованных полимерных материалов в современной промышленности благодаря таким свойствам как: химическая стойкость, высокая адгезия, низкая усадка при отверждении, диэлектрические характеристики. Однако, не смотря на свои преимущества, эпоксидные смолы требуют модификации с целью улучшения деформационно-прочностных характеристик. Современные тенденции развития "зеленой" химии диктуют необходимость использования экологически безопасных модификаторов для полимеров, среди которых особый интерес представляют жидкие продукты пиролиза органических отходов. Данные продукты, являясь возобновляемыми ресурсами, позволяют не только оптимизировать физико-механические характеристики эпоксидных композиций, но и способствуют решению актуальных задач ресурсосбережения и экологической безопасности, обеспечивая эффективную утилизацию отходов растительного происхождения.

В представленной работе проведено комплексное исследование модификации эпоксидной смолы жидкими продуктами пиролиза растительных отходов с целью улучшения её деформационно-прочностных характеристик. В качестве основы для исследуемых композиций выбрана эпоксидиановая смола ЭД-20, отверждаемая полиэтиленполиамином (ПЭПА). Отвердители вводили в состав композиций в количестве 12 масс.ч. В качестве модификатора использованы жидкие продукты пиролиза, а именно пиролизная жидкость, полученная путем переработки березы (ПЖ_Б), подсолнечника (ПЖ_П) и смеси хвойных и лиственных деревьев (ПЖ_С). Концентрация модификаторов варьировалась от 5 до 25 масс.ч. Для сравнительных целей в работе также использован промышленный пластификатор дибутилфталат (ДБФ). Экспериментальные исследования по определению физико-механических характеристик модифицированных эпоксидных систем проводились при растяжении, изгибе и сжатии.

Результаты исследований показали, что модификация эпоксидной смолы исследуемыми видами пиролизных жидкостей при оптимальной концентрации 12,5 масс.ч. позволяет получать композиции, которые по своим прочностным характеристикам не уступают эпоксидной композиции, модифицированной ДБФ, а в случае сжатия – превосходят ее.

Комбинированное введение ПЖ_С и ДБФ в равных пропорциях (по 12,5 масс.ч.) позволило получить материал с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками: а именно прочность увеличилась на 12%, 22%, 16%, деформация - на 17%, 62,5%, 2% при растяжении, изгибе и сжатии соответственно по сравнению с композицией, содержащей 25 масс.ч. ДБФ.

Установлена оптимальная концентрация ПЖ_С (12,5 масс.ч.), при которой достигаются максимальные значения напряжений при всех видах нагружения. Дальнейшее увеличение содержания модификатора до 25 масс.ч. приводит к снижению прочностных показателей.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования пиролизной жидкости из смеси хвойных и лиственных пород в качестве эффективной и экологически безопасной альтернативы промышленному пластификатору ДБФ. Применение ПЖ_С в качестве модификатора позволяет не только улучшить механические характеристики эпоксидных композиций, но и решает задачи утилизации органических отходов и снижения себестоимости полимерных материалов. Исследование, проведенное в работе, может выступить в качестве задела для будущих разработок в области создания экологически чистых и эффективных материалов.



УДК 691.175.3

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА РЕЖИМОВ ФРЕЗЕРОВАНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЫСОКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИХ ПРОЧНОСТИ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И ЦИКЛИЧЕСКОМ ИЗГИБНОМ НАГРУЖЕНИИ

Болотников И.С.^{1,2}, Косенко Е.А.², Баурова Н.И.²

¹ ЗАО «Универсал-Аэро»

² Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет

E-mail: igor_bolotnikov@rambler.ru

Ключевые слова: изгиб, механическая обработка, полимерные композиционные материалы, прочность, циклическое нагружение.

При производстве деталей и конструкции из полимерных композиционных материалов (ПКМ) для обработки плоских и фасонных поверхностей, пазов, уступов, фасок, получения отверстий и пр. применяют различные методы, среди которых наиболее универсальными и распространенными являются методы механической обработки, в частности, фрезерование.

Комплекс проведенных исследований позволил установить существенное влияние режимов фрезерования (при вариации скорости подачи фрезы (s) от 100 до 400 мм/мин и частоты вращения фрезы (n) от 5 до 20 тыс. об/мин) на показатели качества обработки и изменение прочностных характеристик образцов углепластиков с габаритными размерами 100x15x1,2 мм, полученных фрезерованием рашпильной фрезой из твердосплавного материала марки AST 417 диаметром 4 мм.

При вариации режимов обработки углепластиков прочность полученных образцов при трехточечном изгибе изменяется нелинейно в диапазоне от 1215 МПа (соответствует режиму $s=100$ мм/мин $n = 5$ тыс. об/мин) до 1122 МПа (соответствует режиму $s=400$ мм/мин $n = 10$ тыс. об/мин). Несмотря на то, что относительное изменение статической прочности образцов является незначительным (90 МПа (~8%)), полученные данные испытаний позволяют установить закономерность изменения прочностных характеристик в зависимости от преобладающего влияния механических и термических напряжений, возникающих в процессе резания.

Изменение прочности образцов углепластиков в результате преобладающего влияния термических напряжений наблюдается при $s = 100-200$ мм/мин и $n=10-20$ тыс. об/мин; $s = 300$ мм/мин и $n = 15-20$ тыс. об/мин; $s=400$ мм/мин и $n = 20$ тыс. об/мин. Преобладающее влияние механических напряжений на изменение прочностных характеристик образцов наблюдается при: $s=100$ мм/мин $n = 5$ тыс. об/мин; $s=200$ мм/мин $n = 10$ тыс. об/мин; $s=300$ мм/мин $n = 5-10$ тыс. об/мин; $s=400$ мм/мин $n = 5-15$ тыс. об/мин.

В области преобладающего влияния механических напряжений с увеличением скорости подачи фрезы снижение прочности образцов в основном определяется увеличением сил резания, в то время как в области преобладающего влияния термических напряжений снижение прочности обусловлено более высокими силами трения. Линейное повышение частоты вращения фрезы при постоянной скорости ее подачи в области преобладающего влияния механических напряжений приводит к относительному повышению прочности образцов, а в области преобладающего влияния термических напряжений, наоборот, к ее относительному снижению. Линейное повышение скорости подачи фрезы при постоянной частоте ее вращения в области преобладающего влияния механических напряжений ведет к снижению прочности образцов, а в области преобладающего влияния термических напряжений, наоборот, к ее повышению.

Совместное влияние механических и термических напряжений можно определить на основании суммы безразмерных величин подачи на оборот и обратной ей величины. Полученные значения хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований, позволяют объяснить и прогнозировать изменение прочности углепластиков при вариации режимов их фрезерования.

На основании структурного анализа поверхностей реза исследуемых образцов углепластиков установлено, что наибольшей дефектностью обладают образцы, полученные на режимах, соответствующих области преобладающего влияния термических напряжений, что обуславливает более низкие значения их статической прочности при трехточечном изгибе по сравнению с результатами, полученными на образцах, обработанных на режимах, соответствующих области преобладающего влияния механических напряжений.

При этом наибольшее влияние режимы фрезерования оказывают не столько на изменение статической прочности образцов, сколько на изменение их длительной прочности при циклическом изгибном нагружении. Испытания по определению длительной прочности исследуемых серий образцов осуществлялись с использованием авторской методики (Пат. 2810964) и разработанной установки (Пат. 2788917). Количество циклов нагружения, которое образец выдерживает до разрушения, изменяется от 100 тыс. у образцов, полученных при $s=100$ мм/мин и $n=5$ тыс. об/мин, до 10 тыс. – у образцов, полученных при $s=400$ мм/мин и $n=20$ тыс. об/мин, с потерей прочности 42 и 24% соответственно, в то время как разница в статической прочности образцов, полученных на данных режимах фрезерования, составляет 5,1%.



ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕВЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Архипцев И.С.^{1,2}, Бондаренко И.А.^{1,2}, Субботин Д.Р.^{1,2}, Иванов В.С.²

¹ Курский государственный университет

² Курский завод композитных материалов

E-mail: iliya8bondarenko@list.ru

Ключевые слова: аддитивность, дисперсные наполнители, стекловолокно.

Современные подходы к проектированию структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) позволяют инженерам разрабатывать композиты с заданными свойствами без использования метода подбора. Для этого используется набор технических расчётов и эмпирически введенных закономерностей изменения свойств ДНПКМ от параметров структуры дисперсной системы. Работа в рамках этих моделей среди прочего требует массива входных данных – параметров наполнителя, в том числе его максимально возможное содержание, для вычисления которого необходимо определение таких характеристик как ёмкость, а также истинная плотность наполнителя, фигурирующая и в прочих расчётах.

В ДНПКМ в качестве дисперсной фазы редко используется индивидуальный наполнитель, зачастую это смесь, неоднородная не только по химическому, но и по гранулометрическому составу, то есть композиция нескольких наполнителей с различными свойствами. При этом существующий математический аппарат обобщённой модели структуры ДНПКМ разработан только для двухкомпонентной системы «полимерная матрица – наполнитель». Таким образом, для проектирования композитов, наполненных смесью разнородных частиц недостаточно информации о характеристиках отдельных составляющих – необходимы общие данные о смеси как о единой фазе, что требует проведения ряда дополнительных времязатратных лабораторных измерений.

Кроме того, в ряде композитов используется такой вид наполнителя как рубленые ровинги (жгуты из нитей волокна), размеры которых исчисляются миллиметрами и сантиметрами. Такие волокнистые компоненты занимают промежуточное положение между дисперсными и армирующими наполнителями, что делает возможным применение к ним обобщённой модели структуры ДНПКМ, но доступные лабораторные методы определения их характеристик ввиду специфических размеров либо вообще физически не могут быть реализованы, либо сопряжены с рядом трудностей.

Возможность применения принципа аддитивности для решения данных проблем базируется на предположении, что ёмкость и истинная плотность наполнителей являются экстенсивными свойствами и подчиняются правилу сложения (закону аддитивности). Это справедливо в случае, если компоненты инертны по отношению друг к другу, либо их взаимодействием в технологических реалиях можно пренебречь ввиду термодинамически или кинетически обусловленных причин.

Для проверки этой гипотезы в качестве дисперсных наполнителей были взяты рубленый стекловолокно длиной 45 мм и несколько порошковых наполнителей (гиббсит, доломит, слюда-мусковит) с различным размером частиц. Истинную плотность определяли пикнометрическим методом, маслоёмкость — основываясь на ГОСТ 21119.8-75, с установленным критерием — формирование монолитного шара.

Для смесей (50:50) гиббсит/доломит и слюда/доломит определённые экспериментально и предсказанные расчётом по правилу сложения показатели (и истинная плотность, и маслоёмкость) соответствуют друг другу (на 5%-ном уровне значимости). Для смеси стекло/доломит (50:50) также соблюдается аддитивность истинной плотности. Таким образом, для смесевых наполнителей возможно расчётное определение параметров, основываясь только на индивидуальных характеристиках составляющих и их массовых соотношениях.

Прямое измерение маслоёмкости стекловолокна по известной методике невозможно, поскольку крупный размер и продолговатая форма частиц не позволяет получить пасту и сформировать из неё сферу. Поэтому, основываясь на ранее полученных результатах, подтверждающих допустимость применения принципа аддитивности к определению маслоёмкости смесевых наполнителей, решили обратную задачу — по правилу сложения рассчитали маслоёмкость стекловолокна, определив характеристику смеси стекло/слюда (5:95). Значение составило $19,10 \pm 1,38$ г/100 г (на 5%-ном уровне значимости).



УДК 544.478-03

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Борисов А.В., Свидерский С.А., Грабчак А.А.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: borisovav@ips.ac.ru

Ключевые слова: биметаллический катализатор, гидрирование CO_2 , хитозан, углекислый газ.

В последние десятилетия возникла острая необходимость в сокращении выбросов парниковых газов в атмосферу. С 2000-х годов фокус исследований сместился на химическое использование CO_2 для создания ценных продуктов, поскольку этот газ является широко распространенным, нетоксичным и возобновляемым сырьем. Однако CO_2 термодинамически стабилен, поэтому его использование в химических процессах требует больших энергозатрат, а также активных и селективных катализаторов. Эффективным способом использования CO_2 является его гидрирование до углеводородов, в частности, метана. Последний, полученный путем гидрирования CO_2 , может служить топливом для промышленного производства, тем самым CO_2 может быть вовлечен в замкнутый производственный цикл, исключаяющий его выбросы в атмосферу. Одним из современных направлений в разработке каталитических комплексов для гидрирования оксидов углерода является использование углеродосодержащих материалов на основе полимерных молекул в качестве компонента для стандартных металлических катализаторов (Fe, Co). Такие материалы являются очень перспективными в качестве катализаторов гидрирования CO_2 , поскольку материалы на их основе обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с материалами на основе оксидов металлов.

В данной работе был предложен метод гидрирования CO_2 на моно- и биметаллических ультрадисперсных катализаторах с на основе полимера (хитозана). Образцы катализаторов готовили следующим способом. Расчетную навеску полимера растворяли в соответствующем водном растворе азотной кислоты. К полученному раствору добавляли водный раствор прекурсоров активных компонентов (нонагидрат нитрата железа (III) и/или гексагидрат нитрата кобальта) в количестве, соответствующем содержанию металла 20% от массы полимера. Полученный раствор выдерживали при температуре 50°C при постоянном перемешивании в течение двух часов, после чего перемещали в фарфоровую выпарительную чашу и производили удаление растворителя в сушильном шкафу при температуре 40°C. Полученную пленку механически измельчали, после чего подвергали термической обработке в проточном кварцевом реакторе в токе инертного газа при температуре 350°C в течение трех часов. Каталитическим испытаниям подвергались три катализатора: два монометаллических (Fe и Co) и один биметаллический (Fe-Co), во всех случаях полимерным компонентом служил хитозан. Процесс осуществляли в диапазоне температур 270-390°C, при давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи 1000 ч⁻¹ и соотношении компонентов в смеси $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$.

Особенностью предложенных каталитических систем является возможность их эксплуатации без стадии предварительной высокотемпературной активации водородом. Наибольшая степень превращения CO_2 во всем изученном диапазоне температур была достигнута для Co-катализатора (52,6%). Для образца Fe, величина данного показателя во всей исследованной температурной области не превышала 49,6%. Конверсия CO_2 в присутствии биметаллического катализатора Fe-Co находилась в диапазоне от 2,5 до 51,5 %. Наибольший выход C_{5+} был достигнут в присутствии образца Fe-Co при 350°C – 44,3 г/м³. Наибольший выход C_{5+} для катализатора Fe, полученный при той же температуре, был существенно ниже – 37,3 г/м³. Для образца Co рассматриваемый показатель не превышал 31,4 г/м³. Катализатор Co характеризовался крайне высокой активностью в метанообразовании – выход метана при повышении температуры процесса быстро возрастал и достигал 78,6 г/м³ при 390°C. Для образцов Fe и Fe-Co данный показатель был ниже более чем вдвое и не превышал 34,3 г/м³ для Fe и 29,2 г/м³ для Fe-Co. Наибольшая селективность по углеводородам C_{5+} во всем изученном диапазоне температур наблюдали для образца Fe-Co – данный показатель с ростом температуры процесса снижался с 70,7 до 47,9%. Для катализатора Fe зависимость селективности по углеводородам C_{5+} от температуры была близка к полученной для Fe-Co, но диапазон изменения рассматриваемого показателя был ниже – от 67,3 до 36,5%. Для образца Co селективность по углеводородам C_{5+} была значительно ниже во всем исследованном диапазоне температур. Было установлено, что катализаторы на основе хитозана проявляют активность в гидрировании CO_2 , обеспечивая степень превращения более 60%. В случае Co-катализатора достигается высокая гидрирующая активность, основным продуктом реакции является метан, промежуточный продукт реакции CO гидрируется полностью. Наибольший выход углеводородов C_{5+} и селективность их образования достигаются в присутствии биметаллического катализатора Fe-Co, монометаллический катализатор Fe по данным показателям сравним с биметаллическим, но уступает ему.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.



КОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ ОСТАТОК ГИДРОГРЕКИНГА ГУДРОНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Борисов Д.Н.¹, Якубов М.Р.¹, Борисова Ю.Ю.¹, Каримова Л.К.², Хасанов А.И.²

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Каз.НЦ РАН

² Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: boriku@gmail.com

Ключевые слова: нефтяные асфальтены, наполнители, полиолефины, пластичность, термостабильность.

На нефтеперерабатывающем заводе АО «ТАИФ-НК» с 2021 года реализован уникальный процесс комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе, который позволяет достигать высокого выхода светлых нефтепродуктов до 98,2% и глубины переработки до 98,6%. В качестве побочного продукта процесса формируется 2-3% концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ), который является асфальтеновым концентратом и может рассматриваться в качестве наполнителя для полимеров. Перспективы использования нефтяных асфальтеновых концентратов для полимерной индустрии основаны на их низкой стоимости, доступности и экологичности. Известно, что асфальтены способны улучшать эксплуатационные свойства полимеров, выступать в качестве антиоксидантов и оказывать термостабилизирующее действие. Способность асфальтенов проявлять свойства УФ-стабилизаторов показана на примере полиэтиленовых и полипропиленовых композитов, что обеспечивает сохранение их эксплуатационных характеристик на высоком уровне.

Качество дисперсии асфальтенов в матрице полимера является определяющим фактором, влияющим на конечные свойства композиционного материала. В наших исследованиях мы выявили, что лучшая дисперсия асфальтенов в полиэтилене была достигнута для промышленного остатка сольвентной деасфальтизации гудрона, в составе которого наряду с асфальтенами присутствуют смолы. Основным фактором в данном случае является более высокая совместимость полиэтилена со смолами, которые дополнительно пептизируют асфальтены и способствуют их улучшенному распределению в матрице полимера. Основным препятствием для использования нефтяных асфальтеновых концентратов в качестве наполнителей для полимеров является вариативность их состава и свойств, что может значительно влиять на конечные свойства композитов и требуется детальная проработка всех аспектов их получения.

В тяжелых остатках процессов переработки нефти кроме асфальтенов обычно остается определенная доля смол и высококипящих углеводородов. В КОГГ, кроме этих нефтяных компонентов, в небольшом количестве присутствуют образовавшиеся в процессе гидрокрекинга карбены и карбоиды (линейные и сшитые продукты уплотнения и полимеризации асфальтенов). Для исследования КОГГ в качестве наполнителя полимеров были получены композиции с ПВД (марка 10803-020) и ПП (марка 4215м) со степенью наполнения 1, 5, 10 и 15% масс. В результате показано, что с увеличением степени наполнения (от 1 до 15% масс.) полиолефинов происходит значительное увеличение ПТР: с 1,5 до 3,2 г/10 мин для ПВД и с 6,6 до 9,7 г/10 мин для ПП. Кроме того, с увеличением содержания КОГГ возрастает термическая стабильность композиций с ПВД ($T_{\text{разр.}}$ возрастает на 17,1°C) и ПП ($T_{\text{разр.}}$ возрастает на 22,5°C) по данным ТГА. Это свидетельствует о том, что компоненты КОГГ оказывают пластифицирующее и антиокислительное действия на полиолефины. Предполагается, что за пластифицирующее действие отвечают смолы, а асфальтены, как ловушки радикалов, играют роль эффективных стабилизаторов и ингибиторов деструкции.

Исследования механических свойств композиций с КОГГ показали, что предел прочности на разрыв и относительное удлинение при разрыве с увеличением степени наполнения (от 1 до 15% масс.) полиолефинов имеют общую тенденцию к снижению. Вероятно, такое снижение связано с образованием агломератов частиц наполнителя, которые являются центрами напряжения, влияющими на конечные свойства композиционного материала. Для установления причин, приводящих к снижению механических свойств, планируется проведение сопоставительного анализа свойств композиций полимера с компонентами КОГГ по отдельности.

Благодарность

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта (Соглашение № 19/2024-ФИП) на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.



ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА С ВЫСОКОЙ СТОЙКОСТЬЮ К СТЕРИЛИЗАЦИИ ПАРОМ ДЛЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ВОДНЫХ СРЕД

Раева А.Ю.^{1,2}, Анохина Т.С.², Жанситов А.А.¹, Хаширова С.Ю.^{1,2}, Волков В.В.^{1,2}, Борисов И.Л.^{1,2}

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: raevaau@ips.ac.ru

Ключевые слова: полифениленсульфон, синтез, полволоконная мембрана, стерилизация, ультрафильтрация.

Чистая питьевая вода является одной из базовых потребностей человека. Несмотря на кажущуюся избыточность водных ресурсов, более 2 миллиардов человек по всему миру не имеют доступа к безопасной воде. Причиной дефицита, в первую очередь, является деятельность человека. В связи с этим существует необходимость в поиске новых более эффективных способов получения чистой воды. Благодаря простоте использования, отсутствию химикатов, легкости интеграции и надежности мембранные процессы получают большее распространение в процессах очистки воды. В частности, процесс ультрафильтрации (УФ) позволяет эффективно удалять органические молекулы, болезнетворные бактерии и вирусы, а также улучшать вкусовые характеристики воды. В случаях удаления патогенов необходимо проводить периодическое обеззараживание очистительных сооружений ввиду явлений биологического засорения. Наиболее дешевым и простым является обработка перегретым водяным паром. Данное обстоятельство обусловлено такими преимуществами, как высокая степень уничтожения микроорганизмов за счет высокой степени проникновения в материал в сочетании с отсутствием токсичных продуктов, легкостью и быстротой организации процесса. При проведении процессов очистки воды использование мембранных фильтров влечет за собой необходимость именно в циклической стерилизации/регенерации последних. По этой причине возникает проблема выбора такого мембранного материала, который бы был устойчив в среде водяного пара и способен сохранять свои характеристики без изменений.

Среди полимеров специального назначения все большее распространение получает полифениленсульфон (ПФСФ), так как он обладает высокими показателями термической, химической и гидролитической устойчивости. Согласно данным, предоставляемым промышленными производителями полимеров (BASF, Solvay), ПФСФ демонстрирует выдающуюся способность к обработке перегретым паром без потери своих первоначальных механических характеристик в течение длительного времени (не менее 1000 циклов обработки). По этой причине сегодня ПФСФ активно используют в сфере здравоохранения для медицинских приборов. В связи с этим такой материал обладает весомыми перспективами в создании на его основе фильтрационных мембран. Целью настоящей работы стало исследование влияния стерилизации насыщенным водяным паром в условиях автоклавирования на морфологию, механические и фильтрационные характеристики полволоконных (ПВ) мембран из ПФСФ.

В данном исследовании была синтезирована серия образцов ПФСФ различной молекулярной массы (25-200 кг/моль) и химической структуры концевых (хлорных и гидроксильных) групп. Исследованы молекулярно-массовые и структурные свойства синтезированных полимеров методами ГПХ и ЯМР. На основе данных о динамической вязкости двухкомпонентных растворов ПФСФ (20 масс. %) в N-метил-пирролидоне (НМП) были отобраны образцы для формирования ПВ мембран в диапазоне молекулярных масс от 65 до 80 кг/моль. Дополнительно в раствор вводили третий компонент – полиэтиленгликоль (ПЭГ, ММ=400 г/моль, 30 масс. %) с целью увеличения вязкости растворов и пористости будущих мембран. Впервые были получены высокопроницаемые ПВ УФ мембраны с проницаемостью 136 л/м² ч атм и коэффициентом задерживания модельного красителя Blue Dextran (ММ=70 кг/моль) 95%. Полученные мембраны были экспонированы в насыщенных водяных парах в условиях автоклавирования в течение 270 ч. В качестве образца сравнения были использованы ПВ мембраны из коммерческого полисульфона (ПСФ, BASF). Показано, что мембраны из ПФСФ сохраняли без изменений свои морфологические, механические и транспортные характеристики. Мембраны из ПСФ, напротив, демонстрировали разрушение (до 150 ч), а затем схлопывание пористой структуры в ходе обработки насыщенным водяным паром. Предложена процедура регенерации ПФСФ мембран, включающая автоклавирование и обратную промывку чистой водой. На примере фильтрации белка бычьего сывороточного альбумина (БСА, ММ=69 кг/моль), вызывающего обрастание мембран, показано, что разработанные ПФСФ мембраны могут быть не только стерилизованы паром и использованы для фильтрации бактерий, вирусов и крупных макромолекул, но и успешно регенерированы паром для повторного и длительного применения.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 25-19-68075 <https://rscf.ru/project/25-19-68075>



РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ РЕЗИСТОВ

Бороздина А.А., Курбатов В.Г.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: gaff.alice@yandex.ru

Ключевые слова: электронно-лучевая литография; электронный резист; материалы для микроэлектроники; сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты; литографические характеристики.

Электронно-лучевая литография занимает ключевую позицию в нанотехнологиях благодаря уникальной возможности формирования структур с предельно малыми размерами элементов (в исследовательских условиях получены структуры менее 10 нм), что достигается за счет использования электронного пучка со сверхмалой длиной волны и позволяет исключить дифракционные ограничения, с которыми сталкиваются оптические методы литографии. Эта технология критически важна для производства фотошаблонов и СВЧ-транзисторов, где точность и миниатюризация элементов определяют функциональность устройств.

Однако успешная реализация электронно-лучевой литографии невозможна без специализированных материалов, чувствительных к электронному излучению, называемых резистами. В настоящее время Россия сталкивается с дефицитом таких материалов: собственное производство отсутствует, а импортные поставки ограничены. Создание отечественных аналогов становится стратегической задачей для обеспечения технологической независимости и конкурентоспособности микроэлектронной отрасли. Разработка новых резистивных композиций на основе доступного сырья – необходимое условие для устойчивого развития высокотехнологичных производств в условиях санкционных ограничений.

На первом этапе исследования проведен детальный анализ зарубежного промышленного позитивного электронно-лучевого резиста на основе сополимера метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК). Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также гель-проникающей хроматографии установлены состав полимерной основы, ее молекулярная масса и степень полидисперсности.

В ходе разработки аналога изучено влияние параметров синтеза на свойства сополимера. Проведены синтезы в растворах ацетона, диоксана, метилизобутилкетона (МИБК) и этиллактата и установлено влияние растворителей на состав получаемого сополимера, а также роль полярности осадителя при выделении полимера из раствора на степень его полидисперсности. Показано, что с ростом полярности осадителя наблюдается снижение полидисперсности и выхода полимерной основы. Найдена зависимость между концентрацией инициатора и молекулярной массой полимерной основы. Определено влияние температуры и продолжительности синтеза на степень превращения мономеров.

Для оптимизации литографических характеристик изучена модификация состава сополимера путем варьирования соотношения ММА и МАК. С помощью установки для электронно-лучевой литографии определено, что чувствительность резистов на основе сополимеров ММА и МАК повышается при увеличении содержания метакриловой кислоты в составе. Однако при высоких концентрациях МАК сополимер становится растворимым в проявителе даже без экспонирования. Это требует подбора условий сушки, способствующих образованию циклических структур и снижению растворимости пленки до облучения.

Получен образец резиста, близкий по составу к промышленному аналогу, который продемонстрировал сопоставимую чувствительность. Результаты подтверждают перспективность разработанного материала для применения в электронно-лучевой литографии.

Благодарность

Работа выполнена по теме Государственного задания № FFSG-2024-0017 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.



УДК 546.04

АКТИВИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ

Борукаев Т.А.¹, Саламов А.Х.², Маламатов А.Х.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

²Ингушский государственный университет

E-mail: boruk-chemical@mail.ru

Ключевые слова: керамика, плавиковая кислота, обработка, процессы.

Керамические материалы, часто используют в качестве наполнителей для полимерных материалов, а также в биологии и медицине при изготовлении различных изделий. Они обладают рядом интересных и специфических свойств. При этом, важное значение имеет характер поведения частиц керамического материала в композитах. В частности, частицы керамического материала желательны, чтобы эффективно физически и химически взаимодействовали с матрицей, где они диспергированы. Для этого поверхность, морфологию поверхности, частиц наполнителя целенаправленно активизируют путем обработки ее различными органическими и неорганическими соединениями.

Работа посвящена обработке поверхности частиц наполнителя керамического материала раствором плавиковой кислоты и определению возможных химических процессов, протекающих при этом.

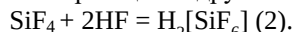
В качестве исходного материала для обработки использовали измельченную керамику марки IPS e.max Ceram Opal Effect 20g 1 (Ivoclar, Лихтенштейн). Активизацию поверхности частиц керамического материала проводили 10 %-ным раствором плавиковой кислоты (HF) типа Cond Ac Porcelana 10% (FGM, Бразилия).

Исследование исходного керамического материала методом рентгенофазового анализа показало, что основным его составляющим является SiO₂ (65,28 масс. %). Кроме основного компонента, обнаружены и оксиды Na, K и Al. Также, результаты анализа показали о наличии таких оксидов, как SrO, ZnO и CuO, которые специально вводят в состав керамики, как упрочняющие добавки.

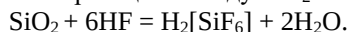
Для изменения морфологии поверхности керамического материала, в работе была проведена обработка образца 10% раствором HF. Обработка привела к значительным изменениям поверхности частиц керамического материала. Изменение структуры поверхности частиц керамики обусловлено химическими процессами, происходящими с участием основных составляющих материала и кислотой. В частности, в результате активного взаимодействия SiO₂ с раствором HF, образуется фторид кремния:



Образующийся SiF₄, очевидно, дальше вступает в реакцию с другой молекулой HF с образованием соли:

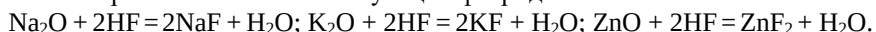


Объединяя реакции (1) и (2), можно записать реакцию между SiO₂ и HF следующим образом:

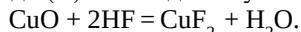


Кроме того, образующийся по реакции (1) SiF₄ достаточно легко может подвергаться гидролизу с образованием ортокремневой кислоты: $\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HF}$.

Другие компоненты керамического материала (кроме CaO, SrO, Al₂O₃), также вступают в реакцию с плавиковой кислотой с образованием соответствующих фторидов металлов:



Другой компонент в керамике, оксид же меди (II) взаимодействует с HF по реакции:



При этом, образующийся CuF₂ блокирует дальнейший процесс взаимодействия оксида меди (II) с HF.

Как видно из приведенных реакций, при взаимодействии керамического материала с раствором HF образуются растворимые в воде фториды (NaF и KF) и малорастворимый (SiF₄). При погружении керамического материала после действия HF в водную ванну, SiF₄ гидролизует с образованием малорастворимой ортокремневой кислоты (H₄SiO₄). Для перевода H₄SiO₄ в растворимую форму, ванну с образцом подвергали воздействию ультразвуковых волн. Такое воздействие ультразвуковых колебаний привело к превращению H₄SiO₄ в растворимую диортокремневую кислоту (H₆Si₂O₇):



Таким образом, при обработке поверхности частиц керамического материала раствором HF, протекают реакции, приводящие к образованию растворимых и малорастворимых соединений. При этом, промывание материала после обработки кислотой в ультразвуковой водной ванне, позволяет переводить малорастворимые продукты реакции в растворимые. Результатом таких реакций и смыва полученных соединений является активизация частиц материала за счет изменения структуры и морфологии их поверхностей.



МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ВТОР.ПЭТ/ОРГАНОГЛИНА

Борукаев Т.А.¹, Китиева Л.И.², Саламов А.Х.²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,

² Ингушский государственный университет

E-mail: boruk-chemical@mail.ru

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, органоглина, композиты, механические свойства.

В настоящее время огромное количество полимерных материалов используется в промышленности и в быту. При этом объемы использования полимерных материалов ежегодно увеличивается на 6-8%. Однако увеличение объемов используемых полимерных материалов привело и приводит к накоплению отходов на их основе. В свою очередь, полимерные отходы отличаются от других промышленных и бытовых отходов длительностью их разрушения. В связи с этим существует проблема их утилизации, которая пытаются решать исследователи различных стран.

Настоящая работа посвящена получению композитных материалов на основе вторичного полиэтилентерефталата и органоимодифицированной глины и исследованию их механических свойств.

В качестве вторичного полиэтилентерефталата (втор.ПЭТ) применяли использованную тару из-под минеральной воды, которые для получения композитов предварительно готовили соответствующим образом.

В работе добавкой в втор.ПЭТ использовали органоимодифицированную глину (ОГ), которая представляла собой монтмориллонит, выделенный из бентонитовой глины (месторождение Герпегеж, КБР) и модифицированный четвертичной аммониевой солью - додецилтриметиламмоний хлоридом.

Композиты на основе втор.ПЭТ и ОГ получали совместной экструзией их с использованием одношнекового экструдера. Содержание ОГ в композитах варьировали в пределах 0,5-5,0 % по массе. Полученные экструдаты композитов втор.ПЭТ + ОГ гранулировали, которые использовали для изготовления образцов литьем под давлением для их последующих механических испытаний.

Механические испытания показали, что деформационно-прочностные свойства композитов выше, чем у пром. и втор.ПЭТ. Так, ударная вязкость композитов втор.ПЭТ + ОГ, выше, чем у пром. и втор.ПЭТ, вплоть до содержания ОГ в композитах 3 % и изменяется экстремально с максимумом при содержании ОГ в композитах до 1-2 масс. %. Очевидно, такое поведение композитов втор.ПЭТ + ОГ в ударных испытаниях объясняется тем, что при содержании органоглины в композитах до 2 % масс., материал становится более прочным за счет упрочняющего действия частиц глины.

Введение ОГ в втор.ПЭТ приводит к увеличению модуля упругости исходного полимера. Причем модуль упругости при растяжении и изгибе увеличивается с повышением содержания ОГ. Очевидно, это связано с увеличением жесткости втор.ПЭТ при введении ОГ за счет изменения ориентации полимерных цепей втор.ПЭТ, снижением молекулярной подвижности цепи или отдельных участков цепи макромолекул полимера, а также возможным возникновением адгезионного взаимодействия между частицами ОГ и макромолекулами полимерной матрицы. Такое активное поведение частиц ОГ в полимерной матрице приводит к изменению прочности и деформации композитов. Как видно, введение ОГ в втор.ПЭТ приводит к упрочнению материала и к увеличению пластичности. Однако такое изменение (увеличение) данных характеристик происходит при введении ОГ в втор.ПЭТ в количестве до 2 масс.%. Дальнейшее повышение содержания ОГ в композитах приводит к снижению прочностных характеристик материала. Однако основные показатели композита находятся еще на уровне исходного при содержании ОГ в количестве до 3,0 масс. %. В общем, в определенном концентрационном интервале образцы композитов обнаруживают и увеличение жесткости, и упрочнение в различных условиях деформирования. При содержании ОГ, равном 5 масс.%, наблюдается заметное снижение и разрывного напряжения, и деформации разрушения. Снижение разрывного напряжения и деформации при введении ОГ в втор.ПЭТ в количестве 5 масс. %, очевидно, связано с формированием более дефектной структуры в материале, а также блокированием подвижности отдельных участков цепи макромолекулы полимера. Такое изменение свойств при высоком содержании ОГ указывает на существование некоторого концентрационного порога, ниже которого получается достаточно однородный композит с высокими физико-механическими показателями, а выше с материал с более дефектной структурой и невысокими показателями свойств.

Таким образом, проведенные механические исследования композитов втор.ПЭТ + ОГ показали возможность вторичной переработки использованной тары на основе ПЭТ посредством модификации его органоглиной. При этом установлено, что эксплуатационные характеристики композитов втор.ПЭТ + ОГ достаточно высокие, что дает возможность использованию их для изготовления деталей и изделий различного назначения.



УДК 547.551.1

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ *m*- (*o*-)ФЕНИЛЕНДИАМИНА И БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Борукоев Т.А.¹, Саламов А.Х.², Шаов А.Х.¹, Китиева Л.И.²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² Ингушский государственный университет

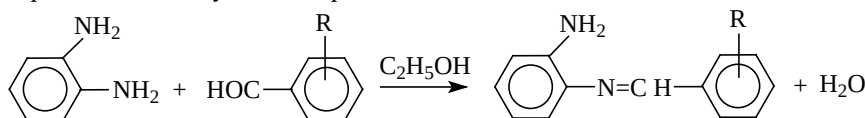
E-mail: boruk-chemical@mail.ru

Ключевые слова: азометины, синтез, строение, свойства.

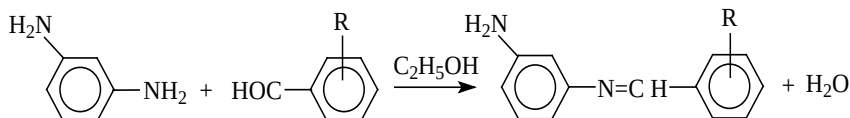
Органические соединения, содержащие азометиновые группы $-C=N-$ (азометины или Шиффовые основания) давно представляют интерес для химиков и промышленности. Это связано с тем, что данные соединения обладают целым комплексом положительных и специфических свойств. Причем с развитием органической электроники, медицины и др. высокотехнологичных отраслей, азометиновые соединения еще больше приобрели актуальное значение. В связи с этим, исследователи занимаются конструированием новых перспективных структур азометиновых соединений для придания им специальных, а иногда, уникальных свойств.

В данной работе низкотемпературной конденсацией *m*- (*o*-)фенилендиамин с бензальдегидом (*o*-гидрокси-бензальдегидом) синтезированы ароматические азометины, а также исследованы их свойства.

В работе процесс конденсации *m*- (*o*-)фенилендиамин и бензальдегидов проводили в растворе этилового спирта. При этом соотношение исходного диамина и альдегида составляло 1,1:1,0 (в молях), соответственно. Продолжительность реакции составляла 2 ч. Схемы реакций получения ароматических азометинов можно представить следующим образом:



где R= H (I); *o*-OH (II).



где R= H (III); *o*-OH (IV).

Полученные ароматические азометины представляли собой кристаллические вещества от желтого до желто-зеленого цвета. Ароматические азометины хорошо растворяются в органических растворителях (ДМСО, ДМФА, хлороформ и т.д.). При этом выход азометинов был количественный.

Строение синтезированных азометинов подтверждали элементным анализом и с помощью ИК-спектроскопии, где были обнаружены соответствующие характеристические полосы.

Исследования, полученных ароматических азометинов показали, что их свойства заметно зависят от строения молекул. В частности, азометины на основе *m*-фенилендиамин обладают большей растворимостью и имеют более высокие значения $T_{пл}$, чем азометины на основе *o*-фенилендиамин.

Как показали исследования, синтезированные азометины светятся при воздействии на них УФ-света. Свечение их, видимо, обусловлено присутствием в химической структуре молекул азометиновых групп $-C=N-$. Последние, как известно, являются достаточно активными хромоформными группами. В частности, π -электроны $-C=N-$ группы при облучении УФ-светом способны переходить из одного энергетического состояния в другое. Такие переходы электронов, как правило, сопровождаются флуоресцирующим эффектом, что мы и наблюдаем. Причем, обнаружено заметную зависимость λ_{fl} (нм) от химического строения азометиновых соединений.

Интерес представляет свойство синтезированных азометинов, которое заключается в способности их участвовать в различных химических и физических процессах. Так, химическое строение синтезированных азометинов позволит получить на их основе металлокоординационные соединения, полисопряженные полимеры, а также использовать их для адсорбции некоторых ионов металлов.

Таким образом, синтезированы ароматические азометиновые соединения на основе *m*- (*o*-)фенилендиамин и бензальдегида (*o*-гидрокси-бензальдегида), которые обладают хорошей растворимостью и проявляют при их облучении люминесцентные свойства. Полученные ароматические азометины, будут использованы в качестве исходных мономеров для получения полисопряженных полимеров и сополимеров.



СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ НАПОЛНИТЕЛЕЙ-АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Брехова К.А.^{1,2}, Симонов-Емельянов И.Д.²

¹ Институт пластмасс им. Г. С. Петрова

² МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: kabrehova@instplast.ru

Ключевые слова: стойкость к горению, полимерные композиты, структура, наполнители, антипирены.

Для снижения пожароопасности полимеров применяют вещества различной химической структуры - антипирены. Классы антипиренов характеризуются собственным механизмом взаимодействия с полимерной матрицей, средой действия (конденсированной, газовой), температурной областью разложения, а также содержанием, необходимым и достаточным для эффективного подавления процесса горения.

Среди антипиренов достаточно широко используются безгалогенные наполнители-антипирены на основе гидроксидов металлов алюминия (Al), магния (Mg) и кальция (Ca), основным недостатком которых является их низкая эффективность: для получения трудногорючих ДНПКМ степень наполнения должна составлять не менее 60 мас. %.

Целью данной работы является разработка с использованием данных по термическому разложению наполнителей-антипиренов и полимерной матрицы (СЭВА) наиболее эффективных бинарных и трехкомпонентных составов на основе гидроксидов металлов (алюминий, магний, кальций) для получения стойких к горению ДНПКМ.

Процесс термического разложения СЭВА и наполнителей-антипиренов изучали методом термогравиметрического анализа на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH (Германия). Нагрев осуществляли в интервале 25-997°C при скорости нагрева 10 К/мин.

Согласно проведенным расчетам, 1 грамм СЭВА выделяет $V_g \sim 702 \text{ см}^3$ газообразных продуктов при термическом разложении, которое можно разделить на следующие области:

при температурах от 310 до 353°C (ΔT_1) выделяется $83 \text{ см}^3/\text{г}$ газообразных продуктов (н.у.);

при температурах от 353 до 395°C (ΔT_2) выделяется $23 \text{ см}^3/\text{г}$ газообразных продуктов (н.у.);

при температурах от 395 до 473°C (ΔT_3) выделяется наибольший объем газообразных продуктов – $576 \text{ см}^3/\text{г}$.

На основании проведенных ТГА наполнителей-антипиренов были рассчитаны объемы паров воды, выделяющиеся при разложении 1 г каждого гидроксида при нормальных условиях (н.у.) без учета разложения высокотемпературных примесей: $\text{Al}(\text{OH})_3 - 346 \text{ см}^3/\text{г}$; $\text{Mg}(\text{OH})_2 - 312 \text{ см}^3/\text{г}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 243 \text{ см}^3/\text{г}$.

Эффективность каждого наполнителя-антипирена на основе гидроксидов металлов оценивали по критерию стойкости к горению (СГ), который связывает отношение горючих газов к парам воды, выделяющихся из 1 г ДНПКМ. При соблюдении условия ($\text{СГ} \leq 1,5$) получали ДНПКМ с категорией стойкости к горению ПБ-0.

Гидроксид магния обладает наибольшей способностью разбавлять продукты разложения СЭВА, так как он выделяет в области ΔT_3 наибольшее количество паров воды. Наименьшей эффективностью в области ΔT_3 разложения СЭВА обладает гидроксид алюминия, который большую часть паров воды выделяет до начала процесса разложения СЭВА.

Для определения оптимального состава ДНПКМ и эффективного содержания наполнителя антипирена по критерию СГ были построены фазовые диаграммы, на которых были найдены соотношения компонентов, при которых значение СГ составляло 1,5.

Для получения смесей наполнителей-антипиренов все гидроксиды металлов смешивали в шаровой мельнице с керамическими мелющими телами в течение не менее 4 ч. Тип структуры получаемых ДНПКМ обеспечивался согласно классификации по структурному принципу. Максимальное содержание полифракционных смесей определяли по кривой уплотнения и маслосемкости по ГОСТ 21119.8–75. В результате были получены следующие значения φ_m :

бинарная смесь (смесь 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ $\varphi_m - 0,58$ об. д.;

бинарная смесь (смесь 2) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\varphi_m - 0,62$ об. д.;

бинарная смесь (смесь 3) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\varphi_m - 0,32$ об. д.;

тройная смесь (смесь 4) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\varphi_m - 0,47$ об. д.

По результатам проведенных испытаний кислородного индекса КИ по ГОСТ 12.1.044-2018 и категории стойкости к горению метод Б по ГОСТ 28157-2018 было установлено, что наибольшей эффективностью разбавлять горючие газы СЭВА и обеспечивать категорию стойкости к горению ПБ-0 обладает бинарная смесь на основе гидроксидов магния и кальция, так как ДНПКМ на ее основе при структуре типа СНС-1 с обобщенным параметром $\Theta=0,5$, и содержанием 0,31 об. д. (0,53 мас. д.) позволили получить ДНПКМ со стойкостью к горению ПБ-0, а также КИ=41.



УДК 691.175.5/8

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ. МАТЕРИАЛЫ БУДУЩЕГО

Будеева А.В., Еремкин С.М., Ридош В.Ф.

ООО «СИБУР-Инновации»

E-mail: budeevaav@innovation.sibur.ru

Ключевые слова: полиарилэфиркетон, полиарилсульфон, суперконструкционные пластики.

Суперконструкционные пластики — это передовые инженерные термопласты, которые обладают уникальными термостойкими и прочностными характеристиками и в некоторых случаях позволяют заменять металлы.

Заниматься исследованиями и разработкой суперконструкционных пластиков необходимо по нескольким причинам:

во-первых, растет потребность в более совершенных синтетических материалах. С каждым годом возрастает необходимость в прочных, лёгких и устойчивых к внешним воздействиям материалах. Возможность снижения веса деталей;

во-вторых, есть необходимость в повышении долговечности, надёжности и безопасности узлов. Это даёт возможность проектировать новые виды гражданской и специальной техники с уникальными тактико-техническими характеристиками;

в-третьих, расширяются возможности применения в различных отраслях. Суперконструкционные пластики используются в машиностроении, автомобильной, медицинской, аэрокосмической, 3-D-печати и других отраслях.

Комплекс ценных свойств, а именно, сочетание высоких термо-, тепло- и химической стойкости с уникальными механическими и электрофизическими свойствами обеспечивают рост спроса и заинтересованность потребителей и производителей данной категорией. Эта группа термопластов в отличие от стандартных (базовых) и инженерных пластиков также характеризуется значительно более высокой температурой длительной эксплуатации, обычно более 150 °С с температурой их переработки до 420 °С образуют вершину так называемой пирамиды термопластов.

С целью выхода в лидирующие позиции на рынке суперконструкционных пластиков в средне- и долгосрочной перспективе существует необходимость в разработке собственных конкурентоспособных технологий. Несмотря на большое количество патентной информации, получение продуктов с требуемыми свойствами всё ещё достаточно сложно. Поэтому актуальность выполнения работ, направленных на разработку условий синтеза/разработку методики и масштабирование процесса, не вызывает сомнений.



АНАЛИЗ СОСТАВА НЕГАТИВНОГО РЕЗИСТА И ПОИСК ПОДХОДОВ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Букреева К.С.^{1,2}, Курбатов В.Г.¹

¹ *ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

² *Липецкий государственный технический университет*

E-mail: 2307inori@inbox.ru

Ключевые слова: электронно-лучевая литография, полимерная основа, бисфенол-А, негативный резист.

С ростом спроса на портативную электронную продукцию, такую как мобильные телефоны, компьютеры, портативное медицинское оборудование и т. д., технология микро- и нанообработки получила больше внимания в современных производствах. Для данной продукции необходимы высокопроизводительные интегральные схемы, панели, дисплеи, высокоточные компоненты. Примерами технологий микро-нанообработки являются технологии 3D-печати, фотолитографии и технологии наноимпринта.

Отсутствие отечественных разработок материалов для литографических процессов ставит Россию в зависимость от импорта, что особенно критично в условиях текущих санкций, запрещающих поставки необходимых материалов. Разработка собственных резистов, включая негативные, приобретает первостепенное значение для обеспечения технологической независимости страны. Несмотря на меньшую распространенность негативных резистов по сравнению с позитивными, их создание представляет собой важную задачу, решение которой позволит диверсифицировать доступные технологии и снизить зависимость от импортных аналогов.

В рамках данной работы был проведен комплексный анализ состава промышленно выпускаемого импортного негативного резиста. Спектральные методы исследования, такие как ИК- и ЯМР-спектроскопия позволили детально изучить состав летучей части резиста, идентифицировать компоненты растворителя и определить их количественное соотношение. Кроме того, был исследован состав полимерной основы резиста. Результаты анализа показали, что в качестве основного пленкообразующего компонента используется эпоксициклизированный фенол-формальдегидный олигомер. Применение пиролизической газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором подтвердило состав растворителя и состав полимерной основы, идентифицировав продукты термического разложения и позволив однозначно определить исходные компоненты.

Основываясь на данных, полученных в результате анализа промышленно выпускаемого образца, была предпринята попытка синтеза аналога полимерной основы негативного резиста. В ходе работы было проведено систематическое исследование влияния условий синтеза, таких как температура, время реакции, соотношение реагентов и тип катализатора и его количества, на структуру образующихся фенол-формальдегидных и эпоксидных олигомеров и их молекулярно-массовые характеристики. Были выявлены ключевые закономерности процесса образования эпоксидного олигомера из фенол-формальдегидного олигомера. Установлено, что изменение условий синтеза оказывает существенное влияние на молекулярную массу получаемых олигомеров, а также на показатель полидисперсности, что, в свою очередь, влияет на реологические свойства резиста и качество формируемых пленок. Для каждого синтезированного образца было определено содержание эпоксидных групп, что позволило оптимизировать состав и свойства получаемого материала с целью достижения характеристик, сопоставимых с импортным аналогом. Полученные результаты открывают перспективы для разработки отечественной технологии производства негативных резистов и снижения зависимости от импортных поставок. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию состава резиста, включая подбор оптимального растворителя и добавок, а также на исследование литографических характеристик получаемых материалов.

Благодарность

Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.



РАСЧЕТ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ГИБКИХ ПЛОСКОСВОРАЧИВАЕМЫХ РУКАВОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВНУТРЕННЕГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Буланов Д.А.¹, Степанов С.Г.^{2,3}, Додонов О.А.², Кабанова Ю.С.²

¹ *Ивановский государственный политехнический университет*

² *Ивановский химический завод АО «Ивхимпром»*

³ *Ивановский государственный энергетический университет*

E-mail: bda17@ya.ru

Ключевые слова: гибкие плосковорачиваемые рукава, тканый армирующий каркас, полиуретан, назначение, устройство, метод расчета и проектирования.

Мобильные трубопроводные системы на основе гибких плосковорачиваемых рукавов (ГПР) используются: в качестве временных водо- и нефтепроводов на нефтепромыслах и месторождениях; для нужд министерств обороны и чрезвычайных ситуаций в качестве трубопроводов; в горнодобывающей отрасли (перекачка воды с глиной, песком и другими смесями измельченных фракций, дренаж рудников, шахт, водоснабжение и водоотведение); для бункеровки судов на ходу, а также между судном и берегом, в том числе в условиях необорудованного побережья, а также зимой по припайному льду; в сельском хозяйстве для орошения и внесения жидких удобрений и др. ГПР из-за компактности в свернутом состоянии и относительно малого веса представляют интерес и для космической промышленности.

К настоящему времени методы расчета и проектирования ГПР, состоящих из тканых армирующих каркасов с сформированными внутренними и наружными слоями термопластичного полиуретана, не отражают в полной мере поведение этих изделий при воздействии внутреннего гидростатического давления, а теоретические положения и зависимости для расчета на прочность ГПР не учитывают ряд важных особенностей работы и требуют уточнения. Поэтому необходима разработка более точной, усовершенствованной методики их расчета и проектирования.

Близкими по структуре к ГПР являются напорные пожарные рукава (НПР). Во всех работах по расчету на прочность НПР слой связующего вообще не учитывались, так как принималось, что они обладают несоизмеримо меньшей жесткостью по сравнению с нитями армирующего каркаса. Однако такое допущение приводило к возрастанию неточности при расчете рукавов со связующим с более высоким модулем упругости.

Чтобы избежать недостатков изложенного подхода нами учтено влияние полиуретана при расчете ГПР, тем самым мы ушли от рассмотрения чисто волокнистой структуры (периодически повторяющегося элемента армирующего каркаса из волокон) к структуре, содержащей не только армирующий каркас, но и полиуретан, т.е. к полимерным композиционным материалам, армированным тканью. Эти структуры представляют собой очень сложный для расчета класс композитов. Сложность прочностного расчета ГПР и НПР усугубляется тем, что из-за недостаточной жесткости в радиальном и осевом направлениях необходимо учитывать увеличение геометрических плотностей уточных и основных нитей армирующего каркаса и радиуса рукава из-за действия внутреннего гидростатического давления перекачиваемого продукта.

На основе нелинейной теории изгиба гибких нитей и принятых допущений применительно к нитям и материалу, из которого они состоят, получена математическая модель взаимодействия нитей в армирующем тканом каркасе саржевого переплетения ГПР при внутреннем гидростатическом воздействии жидкости. На основании математической модели получены зависимости, связывающие внутренние давления в рукаве (в том числе и разрывные) со средними силами растяжения в уточной нити и связующем (полиуретане), геометрической плотностью уточных нитей тканого армирующего каркаса, радиусом и толщиной стенки ГПР. Полученные зависимости учитывают увеличение геометрической плотности уточных нитей армирующего каркаса и радиуса рукава, обусловленные действием внутреннего давления. Выведены условия прочности по уточным и основным нитям тканого армирующего каркаса для недопущения разрыва ГПР от действия внутреннего гидростатического давления. Показано, что при расчете и проектировании ГПР необходимо определять два вида разрывных давлений - разрывные давления, обусловленные как разрушением уточных, так и основных нитей. Получены зависимости для каждого вида разрывных давлений и отмечено, что наименьшее из этих двух разрывных давлений является давлением, при котором имеет место разрушение ГПР.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по разрывным давлениям выявило высокий уровень их соответствия, что подтверждает достоверность разработанных теоретических положений и расчетных зависимостей.

Полученные условия прочности по основным и уточным нитям тканого армирующего каркаса для недопущения разрыва рукавов от действия внутреннего гидростатического давления, а также зависимости для расчета разрывных внутренних давлений являются основой для расчета и проектирования ГПР.



НОВЫЕ ПОЛИЭФИРИМИДСУЛЬФОНЫ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Булкатов Д.П., Хина А.Г., Прокопова Е.В., Сторожук И.П.

Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана

E-mail: harrhus@bk.ru

Ключевые слова: суперконструкционные термопласты, полиэфиримиды, полиэфиримидсульфоны, полимерные композиционные материалы.

Суперконструкционные термопласты, среди которых особое место занимают полиимиды (ПИ), полиэфиримиды (ПЭИ) и композиты на их основе представляют собой ключевые материалы для создания легких и высокоэффективных инженерных деталей и конструкций. Эти материалы обладают выдающимися характеристиками, такими как высокая теплостойкость (200–400 °С), отличные механические и диэлектрические свойства, стойкость к радиации, низкая горючесть и биологическая инертность, что делает их востребованными в таких отраслях, как ракетно-космическая, авиационная, транспортная, приборостроительная и медицинская промышленность.

Однако по-прежнему актуальной остаётся задача улучшения эксплуатационных свойств указанных полимеров при сохранении перерабатываемости традиционными методами литья под давлением и экструзии. В данной работе поставлена цель улучшить свойства полиэфиримидсульфона (ПЭИС) на основе диангирида бисфенола-А (БФАДА) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАДФС), известного за рубежом под маркой «Ehtem», путём использования при их синтезе модифицирующих добавок, в частности, таких относительно доступных диангидридов, как пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) и бензофеновый диангидрид (БФДА).

Установлено, что введение в макромолекулы ПЭИС до 30 мольных процентов звеньев ПМДА значительно увеличивает температуру стеклования сополимера до 280 °С. Однако, дальнейшее увеличение содержания звеньев ПМДА приводит к снижению растворимости сополимера, что сопровождается выпадением полимера в осадок в ходе термической циклизации полиамидокислоты в растворе. Найдено, что ПЭИС, модифицированные ПМДА, имеют растворимость в N-метилпиролидоне, хлороформе и метиленхлориде. В случае использования БФДА установлено, что при включении в структуру ПЭИС до 30% мольных процентов звеньев этого диангидрида температура стеклования увеличивается до 272 °С. При этом синтезированные сополимеры обладают хорошей растворимостью в таких растворителях, как N-метилпиридон, диметилацетамид, диметилформамид, метиленхлорид и хлороформ.

Полученные термопласты были изучены методами инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа. Термоокислительная стойкость оценивалась с помощью термогравиметрического анализа. Возможность переработки полученных сополимеров через расплав оценивалась путём измерения показателей текучести расплава при 370 °С.

На основе синтезированных ПЭИС были получены термопластичные препреги из стеклоткани с последующим формированием консолидированных пластин толщиной 3 и 5 мм. Термические и механические испытания композитов при сжатии и трёхточечном изгибе подтвердили их перспективность для применения в высокотехнологичных областях.

Таким образом, данное исследование представляет собой вклад в области синтеза модифицированных ПЭИС, что открывает новые возможности для импортозамещения и развития отечественных технологий в области суперконструкционных термопластов и композитов на их основе. Результаты работы могут стать основой для дальнейших исследований по созданию полимерных материалов с уникальными свойствами для применения в критически важных отраслях промышленности.

Благодарность

Работа выполнена за счёт средств федерального гранта Фонда поддержки проектов национальной технологической инициативы (Фонд НТИ) №70-2021-00307.



УДК 678.8

**ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕРХЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИЙ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В АВИАЦИОННОЙ И РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЯХ**

Бурмицкий М.С.^{1,2}, Гребенева Т.А.^{1,2}, Панина Н.Н.²

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

² *АО «Препрег-современные композиционные материалы»*

E-mail: m.burmitskiy@umatex.ru

Ключевые слова: полимерные связующие, композиционные материалы, эпоксидное связующее, прочностные характеристики, модификаторы ударной прочности, полисульфоны, каучуки, сверхлегкие конструкции.

Разработка и создание полимерных связующих для композиционных материалов, а также разработка и исследование характеристик нового материала являются комплексом сложных и связанных задач. Подход к решению таких задач заключается в выборе оптимального сочетания ожидаемых технологических и эксплуатационных характеристик создаваемых материалов и оценка свойств используемых исходных компонентов.

Создание новых модифицированных эпоксидных связующего с повышенными прочностными характеристиками, является актуальным и перспективным направлением исследования для создания сверхлегких конструкций, применяемых в авиационной и ракетно-космической промышленности.

В качестве основы для химического конструирования экспериментальной полимерной матрицы была выбрана низковязкая высокомолекулярная эпоксидная смола с содержанием эпоксидных групп до 23 масс. % на основе бисфенола А марки NPEL-127 и высоковязкая тетрафункциональная смола марки ЭМДА с содержанием эпоксидных групп до 35 масс. %.

В качестве модификатора прочностных свойств был использован модификатор полисульфон порошкообразный клеевой марки ПСФФ-30, с различными концентрациями. Максимальное значение предела прочности при изгибе, достигается при концентрации полисульфона 12%. Для повышения вязкости разрушения отвержденного связующего использовали эпоксидную смолу, модифицированную частицами каучука. Лучший результат был достигнут при концентрации 12%.

С целью изучения реологического поведения образцы связующего были исследованы на реометре Anton Paar MCR 102. Было выявлено, что рост вязкости связующего при повышенной температуре происходит ввиду начала процесса гелеобразования и формирования разветвленного эпоксиаминного полимера. Исследование изменения вязкости эпоксидного связующего от температуры, при динамическом нагревании со скоростью 2°C/мин. показало, что композиция при комнатной температуре достаточно вязкая, но при нагревании до температуры 68 °C показатель вязкости снижается ниже $\eta = 100$ Па·с, а при температуре 103 °C до значения ниже $\eta = 10$ Па·с. При дальнейшем нагревании она продолжает снижаться, так что при температуре 120°C составляет $\eta = 7$ Па·с, а при температуре 142°C она достигает своего минимума – 5 Па·с. При дальнейшем повышении температуры свыше 145°C она начинает расти (при температуре 165°C – 70 Па·с), так как начинается активный процесс гелеобразования связующего. Полученное связующее имеет такие реологические характеристики, которые подходят для изготовления препрегов, применяемых в сверхлегких конструкциях.

Методом ДМА (динамического механического анализа) были определены термомеханические свойства (Tg) углепластика на основе разработанного связующего. Температура стеклования составила 146 °C, что позволяет использовать конструкции на основе данного материала, в температурном диапазоне до 100 °C.

Был проведен ряд физико-механических испытаний: метод испытания на растяжение плоских образцов (значение-2183, МПа), определения механических характеристик при комбинированной сжимающей нагрузке (значение- 638, МПа), определение предела прочности при межслойном сдвиге ламинатов методом короткой балки (значение-93, МПа), предел прочности при сжатии после удара (значение- 210, МПа).

Полученные результаты подтверждают, что разработанное эпоксидное связующее позволяет получать ПКМ с повышенными прочностными характеристиками и доказывает, что их можно применять в авиационной и ракетно- космической промышленности.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Бычковский П.М.^{1,2}, Юркштович Т.Л.¹, Ивашкевич О.А.¹, Дрепаков Е.Г.², Огородников В.Э.^{1,2},
Кузич А.А.², Пристромова Ю.И.^{1,2}, Шевченко М.А.^{1,2}, Зеневич Л.С.², Соломевич С.О.^{1,2}**

¹ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

² УНИТЕХПРОМ Белорусский государственный университет

E-mail: bychkovsky@tut.by

Ключевые слова: окисленная хлопковая и бактериальная целлюлозы, фосфаты декстрана и пуллулана, лекарственные препараты пролонгированного действия.

Одним из приоритетных направлений развития Республики Беларусь и обеспечения ее национальной безопасности в сфере производства и обращения лекарственных средств является разработка и освоение выпуска фармацевтических субстанций (ФС) и на их основе лекарственных средств для лечения онкологических и других заболеваний. В связи с этим на УП «УНИТЕХПРОМ БГУ» созданы производства дженерических и оригинальных ФС, целью которых является не только обеспечение фармацевтической промышленности (РУП «Белмедпрепараты» и др.) качественными ФС, но и использование в полной мере потенциала имеющихся в системе образования специалистов в области тонкого химического синтеза. Целесообразность применения модифицированных полисахаридов для получения пролонгированных форм лекарственных веществ обусловлена их низкой токсичностью, биосовместимостью, способностью к биodeградации, ковалентному связыванию биологически активных веществ различной природы: противоопухолевых веществ, белков, пептидов, нуклеиновых кислот и др.

Цель работы — получение модифицированных полисахаридов для применения в качестве носителей биологически активных веществ. Окисленные хлопковая и бактериальная целлюлозы, а также окисленный крахмал получены из соответствующих полисахаридов путем окисления оксидом азота (IV) в органических растворителях. В двух различных фосфорилирующих системах, а именно оксид фосфора (V) — ортофосфорная кислота — трибутилфосфат и ортофосфорная кислота — мочеви́на получены фосфаты декстрана, пуллулана и целлюлозы.

В НИИ ФХП БГУ и УП «УНИТЕХПРОМ БГУ» в рамках Государственной научно-технической программы «Фармацевтические субстанции и новые лекарственные средства» разработаны технологии получения фармацевтических субстанций Нитаргал, Цисплатин, Оксалиплатин, Темозоломид, Темодекс, Проспиделонг и оригинальных лекарственных средств Цисплацел, Темобел, Темодекс. В рамках Государственной программы развития фармацевтической промышленности Республики Беларусь на 2021–2025 годы разрабатываются технологии получения готовых лекарственных форм Проспиделонг, Фосцелантан, Антиспайк.

На УП «УНИТЕХПРОМ БГУ» создана технология производства оригинальных лекарственных средств «Цисплацел» (Патенты РБ № 6420, № 5748, № 20953, № 20954) и «Темодекс» (Патенты РБ №15136, Евразийский патент № 031596, патенты PCT/SE2017/050418 №1000102174 от 28 april 2017, США, Японии, Канады, Индии, Бразилии, Австралии), предназначенные для локальной химиотерапии злокачественных опухолей головного мозга и опухолей в области головы и шеи, дженерических фармацевтических субстанций темозоломид (Патенты РБ №16085, №15961) и проспидия хлорид для получения противоопухолевых препаратов Темобел на РУП «Белмедпрепараты» и «Проспидин». Также организовано производство оригинального противоопухолевого лекарственного средства «Проспиделонг» (Патенты РБ №14762, №15136, Патенты России №2455007, №2442586), предназначенного для лечения больных раком желудка с диссеминированным поражением брюшины. Производство фармацевтической продукции осуществляется в соответствии с требованиями Надлежащей производственной практики (GMP РБ №214/2022/GMP и GMPEAЭС №GMPEAEU/BY/0166-2022).

Учитывая социальную значимость — увеличение продолжительности жизни больных, способность препаратов угнетать оставшиеся опухолевые клетки и, тем самым, гарантировать отсутствие повторных рецидивов, ЛС «Цисплацел» и «Темодекс» включены в клинический Протокол «Алгоритмы диагностики и лечения злокачественных новообразований», утвержденные Постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь 06.07.2018 № 60.

Благодарность

Работа выполнена в рамках заданий ГНТП, инновационных проектов ГПИР РБ, задания 2.2.02.07 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», 2021–2025 гг. и часть исследований при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.



УДК 667.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ В ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Варгасова С.В., Терешко А.Е.

Ярославский государственный технический университет

E-mail: vargasovasv@ystu.ru

Ключевые слова: фосфат цинка, оксид цинка, водные дисперсии полимеров, агрегативная устойчивость, адсорбция.

Целью данной работы является исследование возможности применения фосфата цинка и оксида цинка в водно-дисперсионных лакокрасочных материалах.

Объектами исследования являются различные образцы фосфата и оксида цинка; дисперсия ПВА ДТ 45/10 В; поверхностно-активные вещества (ПАВ) на основе гидрофобных сополимеров – диспергаторы на основе натриевой соли сополимера малеинового ангидрида и аммонийной соли гидрофобного сополимера. Для получения водных пигментных паст с целью повышения эффективности диспергирования пигментов применяются поверхностно-активные вещества. В связи с этим было проведено исследование адсорбции ПАВ фосфатом цинка и оксидом цинка. Адсорбцию ПАВ на поверхности частиц фосфата цинка и оксида цинка оценивали по изменению концентрации раствора ПАВ в присутствии фосфата цинка и оксида цинка. Для оценки изменения концентрации нами были получены калибровочные графики зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации. Измеряли поверхностное натяжение растворов ПАВ до и после адсорбции, рассчитывали убыль концентрации растворов ПАВ и оценивали адсорбцию. Применялись водные растворы ПАВ с концентрацией 0,5 – 2% масс.

Из полученных данных следует, что натриевая соль сополимера малеинового ангидрида обладает большей адсорбционной способностью на поверхности фосфата цинка: при концентрации 2 масс% адсорбция составляет 1,44 мг/г. Для диспергатора на основе аммонийной соли гидрофобного сополимера также наблюдается наибольшая адсорбционная способность при концентрации 2 масс%, но значение адсорбции на поверхности фосфата цинка составляет всего 0,68 мг/г. Также у синтезированного фосфата цинка наблюдается большая адсорбционная способность, что может говорить о наличии поверхностной обработки у промышленных образцов фосфата цинка.

Чтобы оценить влияние фосфата цинка и оксида цинка на агрегативную устойчивость и свойства покрытий, сформированных из дисперсии ПВА, проводились исследования поверхностной энергии полученных покрытий. Дисперсию ПВА совмещали с водной вытяжкой фосфата цинка и оксида цинка. Образцом сравнения была дисперсия ПВА, совмещенная с дистиллированной водой. Покрытия формировали при различном времени экспозиции полученных систем. Показано, что происходит изменение поверхностной энергии, причем в большей степени, за счет увеличения полярной составляющей в течение 10 суток экспозиции, что свидетельствует о перераспределении в системе ПАВ, стабилизирующих дисперсию. После чего происходит снижение значения поверхностной энергии.

На основе этого можно провести апробацию введения данных образцов фосфата цинка и оксида цинка в полимерные дисперсии, получить пигментированную водно-дисперсионную краску и исследовать агрегативную стабильность таких систем.



РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО НЕТКАНОГО ПНБИ МАТЕРИАЛА ПУТЕМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Варфоломеева Л.А., Ващенко А.Ф., Голубев Я.В., Пономарев И.И., Куличихин В.Г.

Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН

E-mail: lidiavarf@ips.ac.ru

Ключевые слова: полинафтоиленбензимидазол, растворы, электроформование, нановолокна, нетканый материал, термо- и жаростойкий полимер.

Полинафтоиленбензимидазол (ПНБИ) относится к категории высокоэффективных полимеров и характеризуется высокими термо- и огнестойкостью, а также стойкостью к ультрафиолетовому излучению. ПНБИ можно перерабатывать только через растворы, как и большинство полимеров специального назначения, таких как пара- и мета-арамиды, полибензоксазолы, полибензимидазолы, полиамидоимиды, полиимиды. На сегодняшний день в России разработана новая технология синтеза ПНБИ через стадию прекурсорного полиаминонафтаиленимида-О (ПАНИ-О), синтез которого протекает при комнатной температуре в апротонных органических растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО) и N-метилпирролидон (N-МП).

Для получения нетканого волокнистого материала (НВМ) из этого полимера был использован метод электроформования растворов ПАНИ-О с его последующей имидизацией. В данном исследовании электроформование выполнено с применением осадителя, что помогло, с одной стороны, обойти некоторые ограничения для растворителя (например, низкую скорость испарения) а, с другой, позволило осуществить сбор выделяемого растворителя в осадительную ванну, что значительно упрощает процесс его регенерации и рекуперации.

Прежде всего, было исследовано реологическое поведение растворов ПАНИ-О разной концентрации (от 13,6 до 8%), для которых значение вязкости находится в диапазоне 3,7-0,3 Па·с, причем для частотных зависимостей модулей вязкости и упругости не наблюдается точки кроссовера, т.е. растворы при всех частотах являются вязкоупругими. Наибольшим диапазоном напряжения, прикладываемого к инжектирующему соплу для формования волокон (6 – 26 кВ) характеризуется система с содержанием полимера 13,6%. С понижением концентрации полимера сужается диапазон возможного прикладываемого напряжения, обеспечивающего стабильное образование волокна, а из 8%-ного раствора волокна получить невозможно при любых напряжениях. Для мокрого электроформования волокон в роли осадителя была выбрана вода, как наиболее простой и доступный осадитель.

Электроформование 13,6%-ного раствора при напряжениях 6-13 кВ ПАНИ-О, проводили на барабан, частично погруженный в осадитель. Полученный нетканый волоконный образец ПАНИ-О (поверхностная плотность 25,8 г/м²) при термообработке в воздушной среде при 300°C был преобразован в ПНБИ-О материал (поверхностная плотность 26,7 г/м²). Превращение ПАНИ-О в ПНБИ-О подтверждается данными ИК-спектроскопии. Макроструктура полученного НВМ, т.е. распределение волокон в объеме материала, имеет хаотичный характер, волокна случайным образом ориентированы в плоских слоях, формирующих рыхлую поперечную структуру. В получаемом НВМ наблюдается широкое распределение волокон по диаметру: для ПАНИ-О от 200 нм до 7 мкм, для ПНБИ-О от 100 нм до 4 мкм, причем трансформация сопровождается уменьшением среднего диаметра с 1,2 мкм до 900 нм.

Температура начала разложения НВМ ПНБИ-О на воздухе составляет 443°C, благодаря чему он занимает достойное место в ряду термостойких промышленных полимеров. Трансформация ПАНИ-О в ПНБИ-О сопровождается улучшением механических характеристик НВМ— возрастанием разрывной нагрузки от 18 МПа для ПАНИ-О до 37 МПа для ПНБИ-О и снижением относительного удлинения при разрыве. Значение предельного кислородного индекса ПНБИ-О равно 43, что является высоким показателем даже в сравнении с огнестойкими коммерческими полимерами.

Таким образом, впервые получен нетканый волокнистый полинафтоиленбензимидазольный материал с высокими огнестойкостью и термостойкостью, перспективный для фильтрация горячих газов (например, очистка дымовых газов мусоросжигательных заводов и воздуха в металлургической промышленности), а также для создания негорючей, климатически устойчивой теплоизоляции в авиационной, аэрокосмической отраслях промышленности, атомной энергетике, и др.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда № 24-79-00091.



УДК 638

РОЛЬ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В СТРУКТУРНОМ ПОВЕДЕНИИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Варьян И.А.^{1,2}, Тюбаева П.М.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2},

¹ *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

Ключевые слова: натуральный каучук, биodeградация, полиэтилен низкой плотности.

Синтетические полимеры, широко используемые в упаковочной промышленности и сельском хозяйстве, устойчивы к физическому, химическому и биологическому разложению. В результате сегодня проблема накопления полимерных отходов в окружающей среде стоит особенно остро. Настоящая работа направлена на создание композиционных материалов на основе полиолефина и биоразлагаемого наполнителя - натурального каучука, способных инициировать процессы биodeградации материалов. При этом основное внимание будет уделено улучшению деформационных, прочностных и технологических свойств биоразлагаемых композитов за счет добавления катализатора.

Основной целью данной работы является придание материалам на основе полиолефина и легко биоусваиваемого наполнителя повышенных физических, химических и механических характеристик, требуемых в процессе эксплуатации. Также необходимо обеспечить высокую способность композитов к биodeградации в условиях окружающей среды после их вывода из эксплуатации, что делает необходимым проведение комплексного исследования динамики разрушения композиций под воздействием различных факторов окружающей среды.

Объектами исследования были пленочные материалы на основе полиэтилена низкой плотности с натуральным каучуком с добавлением дисперсного наполнителя нескольких марок SiO₂. В процессе работы использовались следующие методы исследования: оптическая микроскопия; определение таких физико-механических характеристик, как предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве; метод дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасная спектроскопия. Научная новизна работы заключается в разработке новых рецептур многокомпонентных полимерных систем на основе полиолефинов с добавлением природных полимеров и изучении влияния дисперсного наполнителя на их физико-химические и механические характеристики, а также изучении динамики изменения химического состава, структуры и свойств полиолефинов. композиции в процессе разложения в моделируемых монофакторных и естественных многофакторных условиях, изучение процессов разрушения композиций под действием воды. В результате исследований были изучены морфология, химический состав, теплофизические и механические характеристики пленочных материалов, а также способность к биологическому разложению.

Выявленные в данной работе взаимосвязи внесут значительный вклад в разработку научных концепций подходов к модификации биоразлагаемых полимерных композиций с целью придания им новых свойств. Технологические решения, наиболее оптимальные с точки зрения эффективности и экономической целесообразности при создании композиций, будут рекомендованы для апробации в условиях промышленной переработки полимеров. В будущем предполагается получение промышленных продуктов для упаковочной промышленности на основе наиболее эффективных разработанных композиций, а также продолжение научно-исследовательской работы, посвященной анализу экологической безопасности продуктов деградации композитов для окружающей среды и изучению экологической безопасности. Результаты проведенных исследований позволили выявить рецептуры и технологические режимы получения биоразлагаемых композитов. Решена принципиально новая задача по созданию экологически чистых материалов с улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами, что позволит улучшить экологическую ситуацию в России.

Благодарность

Исследования проведены с привлечением оборудования ЦКП РЭУ им. Г. В. Плеханова и ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.



ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Вашенко А.Ф.¹, Варфоломеева Л.А.¹, Алентьев А.Ю.¹, Пономарев И.И.², Скворцов И.Ю.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

² Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

E-mail: vashchenko@ips.ac.ru

Ключевые слова: полинафтоиленбензимидазол, АБ-полибензимидазол, растворы полимеров, полые волокна, термостойкий полимер.

Полинафтоиленбензимидазол (ПНБИ) и АБ-полибензимидазол (АБПБИ) относятся к классу полигетероариленов, обладают высочайшими показателями огне-, жаро-, термостойкости при наивысших значениях кислородного индекса для органических полимеров. Температура их разложения превышает 400 °С. Выдающиеся характеристики в сочетании с перспективными газоразделительными свойствами данных полимеров обуславливают интерес к разработке способов получения полволоконных мембран для высокотемпературного газоразделения.

В настоящее время в ИНЭОС РАН разработана новая технология получения ПНБИ-О через стадию прекурсорного полимера поли-(о-аминофенилен)нафтоиленимида (ПАНИ-О), важное преимущество такого метода заключается в возможности изготовления разнообразных изделий – пленок, волокон, полых волокон из растворов в органических растворителях. При обработке в воздушной атмосфере при температуре 250-350°С ПАНИ-О превращается в ПНБИ-О. Для синтеза АБПБИ необходим только один мономер - 3,4-диаминобензойная кислота.

В настоящей работе основное внимание уделено разработке лабораторной технологии получения непрерывных полволоконных мембран АБПБИ и ПНБИ. ПВ были получены методами мокрого, сухомокрого, а также формованием в потоке осадителя.

Для ПНБИ был разработан новый метод получения ПВ без применения внутреннего осадителя – через формование композитного волокна со структурой «оболочка-ядро» с последующей термообработкой, деструкцией ядра и получением ПНБИ ПВ с толщиной стенки 5-15мкм. Для АБПБИ были разработаны способы получения ПВ из растворов в комплексном растворителе на основе диметилсульфоксида (ДМСО) и в растворах полифосфорной кислоты.

Газоразделительные характеристики ПВ были исследованы на барометрической установке для гелия, водорода, кислорода и углекислого газа.

Таким образом, впервые были разработаны методы получения полволоконных мембран из АБПБИ в комплексном растворителе на основе ДМСО и в растворе полифосфорной кислоты, впервые разработаны методы получения полых волокон из ПНБИ через стадию прекурсорного полимера в Н-метилпирролидоне и исследованы их мембранные характеристики. Измеренные потоки варьировались от 0,1 до 0,005 GPU. Полые волокна ПНБИ-О обладают существенной селективностью пар газов O₂/N₂, H₂/CH₄, H₂/N₂ и H₂/CO₂ - 8,9; 330; 200 и 4,7 соответственно.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда №23-19-00222.



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА БЕНТОНИТА Висханов С.С.¹, Сапаев Х.Х.²

¹ Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова

² Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

E-mail: vss_095@mail.ru

Ключевые слова: бентонит, органоимодификация, структура бентонита, силилирование, двухэтапная обработка.

Одним из распространённых методов модификации поверхности монтмориллонитовых глин является обработка их поверхности солями аммония — поверхностно-активными веществами (ПАВ). В результате такой обработки бентонит переходит из органобобного состояния в органобильное за счёт замещения катионов в межслоевых пространствах. Это способствует улучшению взаимодействия глины с полимерными материалами при создании композиционных систем. Однако данный метод имеет существенный недостаток: при повышении температуры до 200–300 °С органический реагент разлагается (выгорает). Таким образом, во время термической обработки, например, в процессе экструзии при температуре плавления полимера, модифицированный бентонит теряет свои органобильные свойства, что снижает эффективность его применения в термостойких полимерных матрицах.

В связи с этим в последние годы возрастающий интерес вызывают альтернативные методы органоимодификации, в частности, с использованием силановых соединений. Эти реагенты обеспечивают более стабильное прикрепление функциональных групп к поверхности глины и сохраняют свои свойства при повышенных температурах, что делает их перспективными для создания термостойких композитов. В отличие от традиционной обработки ПАВ, применение силановых реагентов основано на их химическом взаимодействии с поверхностью бентонита, что приводит к процессу силилирования — прививке органосилановых групп. Такой подход обеспечивает более прочную и термически стабильную модификацию материала. В отличие от четвертичных аммониевых солей, силаны не разлагаются при температуре 200–300 °С, что делает их особенно перспективными для использования в термостойких композиционных системах. Согласно литературным данным, реакция силилирования может происходить в трёх зонах глинистого минерала: во внутренних межслоевых пространствах, на краевых участках и на внешней поверхности частиц. Функционализация во внутренних слоях, как правило, сопровождается значительным увеличением базального расстояния, что указывает на успешное внедрение модификатора между слоями.

Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность органоимодификации бентонита, является оптимальное содержание модификатора. Недостаточное количество может привести к неполному покрытию поверхности, в то время как избыток — к образованию неустойчивых структур и нерациональному расходу реагентов. Согласно литературным источникам, наилучшие результаты достигаются при использовании модификатора в количестве около 30 % от массы бентонита. Это значение было установлено как наиболее эффективное для получения стабильного и функционального органомодифицированного материала с улучшенными сорбционными и структурными характеристиками. Учитывая эти данные, в настоящем исследовании данное соотношение будет принято в качестве базового параметра для оценки влияния различных органических реагентов на свойства модифицированного бентонита.

Органоимодификацию бентонита стандартным методом проводили следующим образом. В стеклянной ёмкости с рубашкой готовили раствор этанола и дистиллированной воды (1:1, по 250 мл), который нагревали на водяной бане. В раствор добавляли 50 г активированного бентонита и перемешивали при 75 °С в течение 1,5 часов для равномерного диспергирования. Затем вводили 21,5 г четвертичного аммониевого соединения (30 % от массы бентонита). Для модификации бентонита силаносодержащим компонентом использовали этанол как растворитель, совместимый с водой и силаном. Готовили два раствора: первый — с бентонитом, этанолом и водой; второй — с силаном в этаноле. После предварительного перемешивания растворы объединяли и выдерживали при 60–70 °С в термостате с непрерывным перемешиванием. Полученный материал промывали водой методом многократной декантации. В рамках данной работы был получен органомодифицированный бентонит, который был подготовлен посредством двухэтапной обработки. Для этого органобентонит, который был получен стандартным методом с ЧАС, был затем подвергнут процессу силилирования с целью дополнительно модифицировать его поверхность. В процессе силилирования соотношение силана к катапаву было выбрано равным 1:1.



ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Вихирева А.Д.^{1,2}, Шишкин К.В.^{1,2}, Вдовина О.С.¹, Чичаров А.А.³

¹ ООО «Компания Хома»

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: vihireva2000@gmail.com

Ключевые слова: полиакриловая кислота, радикальная полимеризация, ингибитор солеотложений.

В настоящее время наиболее эффективным способом предотвращения образования отложений солей на поверхностях оборудования, в том числе металлических конструкций и трубопроводах, является химический метод. Его применение предполагает использование специальных химических веществ – ингибиторов солеотложений. Их действие основано на процессах адсорбции. Адсорбируясь на зародышевых центрах солевого соединения, ингибиторы подавляют рост кристаллов, видоизменяют их форму и размеры, препятствуют их прилипанию друг к другу, а также ухудшают адгезию кристаллов к металлическим поверхностям.

К числу часто используемых ингибиторов солеотложений относятся полимеры с низкой молекулярной массой, среди которых наибольшее распространение получила полиакриловая кислота (ПАК). Ее высокая эффективность доказана многими научными публикациями и обусловлена взаимодействием карбоксильных групп полимера с ионами металлов с образованием координационных связей. Слой молекул ПАК покрывает поверхность растущего кристалла карбоната кальция, препятствуя его росту. Однако в литературе отсутствуют сравнительные данные по эффективности действия ПАК, полученной в присутствии различных инициаторов и регуляторов роста цепи.

В данной работе было изучено влияние молекулярной массы ПАК на ингибирующую способность отложений карбоната кальция. Синтез полимеров проводился методом радикальной полимеризации. Молекулярно-массовые характеристики полученных образцов анализировали с помощью гель-проникающей хроматографии. Об эффективности ингибирующего действия ПАК судили по массовой концентрации ионов кальция в воде, определенной титриметрическим методом.

С целью получения линейки ПАК с различной молекулярной массой реакцию полимеризации проводили при различных концентрациях инициатора. В ряде опытов применялись регуляторы роста цепи. Показано влияние природы регуляторов роста цепи на эффективность ингибирования процесса карбонатных отложений. С этой целью был проведен синтез ПАК в присутствии фосфор- и сульфопроизводных регуляторов. Изучена зависимость ингибирующей способности таких полимеров от концентрации используемого регулятора. Определена оптимальная молекулярная масса ПАК, позволяющая достигнуть максимального эффекта ингибирования в условиях проведения испытаний. Макромолекулы большей длины, скорее всего, образуют более сложные межмолекулярные агрегаты. В них часть карбоксильных групп находится внутри полимерных ассоциатов и не может взаимодействовать с поверхностью кристаллов. Полимеры с меньшими значениями молекулярной массы эффективнее адсорбируются на поверхности кристаллов карбоната кальция, поэтому процесс замедления роста кристаллов протекает интенсивнее.

Для оценки ингибирующей способности ПАК с разными концевыми группами использовали два инициатора радикальной полимеризации: пероксид водорода и персульфат аммония. Показано, что в присутствии пероксида водорода (при сравнимых концентрациях с персульфатом аммония) молекулярные массы ПАК имеют меньшие значения, что сказывается на эффективности ингибирования. ПАК с концевыми гидроксильными группами эффективнее предотвращает процесс роста кристаллов карбоната кальция.

Таким образом было установлено, что для достижения наибольшей эффективности ингибирования карбонатных отложений необходимо использование ПАК с молекулярной массой в диапазоне 1000 – 4000. Природа и концентрация инициаторов и регуляторов роста цепи оказывают заметное влияние на эффективность процесса ингибирования.



УДК 678

СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА БНКС-40АМН И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА СБС-Р

Пушница А.С.¹, Власов В.В.^{1,2}

¹ МИРЭА-Российский технологический университет

^{1,2} Ярославский государственный технический университет

E-mail: ganghubas@mail.ru

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, термоэластопласт, морозостойкость, вулканизация, технологичность

Эластомерные материалы, полученные из смесевых композиций на основе термодинамически несовместимых полимеров таких как полярный бутадиен-нитрильный каучук (БНК) и неполярный стирол-бутадиен-стирольный термоэластопласт (СБС-Р) имеют научно-практический интерес с точки зрения разработки материалов с уникальным и ценным комплексом свойств. Известно, что БНК с высоким содержанием полярных нитрильных групп характеризуется высокой маслбензостойкостью, прочностью и эластичностью, при этом недостаточной морозостойкостью. СБС-Р, в свою очередь, обладает высокой эластичностью при низких температурах до -60°C, однако, при этом, не устойчив к воздействию углеводородных сред (масло, топливо). Оценить совместимость выбранной пары полимеров предлагается путём изучения комплекса свойств модельных смесевых композиций.

Исследование свойств смесевых модельных композиций на основе БНК-СБС начали с изучения технологических режимов смешения, затем выявили влияние состава модельных композиций на кинетику вулканизации, температуру стеклования, температурный предел хрупкости, остаточное удлинение после сжатия, маслбензостойкость, а также упруго-прочностные свойства. Все испытания проводили в соответствии со стандартными методами, распространяющимися на резины и пластики.

Модельные смесевые композиции на основе каучука БНКС-40АМН и термоэластопласта СБС-Р готовили на вальцах и в микрорезиносмесителе Brabender. Учитывая несовместимость полимерных матриц, введение термоэластопласта затруднялось значительными потерями и длительностью смешения на вальцах поэтому сначала СБС-Р размягчали в пластификаторе до однородного состояния после чего полученную массу вводили в пластицированный каучук. При смешении в резиносмесителе зафиксирован резкий скачок температуры до 120 °С в смесительной камере после добавления термопластичного стирольного блок-сополимера как каучуку.

Кинетику вулканизации модельных смесевых составов определяли на реометре MDR 3000 при температуре (160,0 ÷ 170,0) °С в течение 60 мин. Все образцы были вулканизованы в оптимальном режиме в соответствии с полученными реограммами.

В результате проведенных исследований установлено, что наличие термопластичной фазы стирольного блок-сополимера в количестве от 10 до 30 масс.ч. в вулканизате на основе полярного каучука приводит к снижению температуры стеклования на (6,0 ÷ 9,0) °С, значения температуры стеклования получены методом дифференциальной сканирующей калориметрией в интервале температур от -100,0 до +100,0 °С. Также стоит отметить, что упруго-прочностные свойства при растяжении уменьшаются при увеличении термопластичной фазы до 20 масс. ч. в составе смесевых вулканизатов не значительно, что косвенно указывает на неоднородное распределение одной полимерной матрицы в другой, однако, увеличение показателя твердости по Шору А указывает на вероятные процессы со-вулканизации БНК и СБС, что также подтверждается увеличением плотности вулканизационной сетки содержащей 30 масс. ч СБС на 13% по отношению к вулканизату с нулевым содержанием термоэластопласта, а также незначительным увеличением изменения массы образцов после выдержки в СЖР-3. Значительное влияние стирольный блок-сополимер оказывает на значения ОДС, повышая значение в смесевых композиций в 1,4 раза. Поскольку испытания на определение остаточной деформации сжатия определяли при температуре +100,0 °С в течение 72 ч пластичная фаза термоэластопласта отрицательно повлияла на способность материала к эластическому восстановлению в заданных условиях.

В заключение следует отметить следующие выводы. При разработке смесевых композиций, обладающих наиболее ценными свойствами необходимо проводить комплексные исследования для того, чтобы оценить трудозатраты на технологию изготовления как смесей, так и изделий из полученных смесевых композиций, а также оценить влияние среды и температуры как основных внешних факторов, оказывающих влияние на эксплуатационных ресурс изделий на основе эластомеров. При исследовании низкотемпературных свойств эластомерных материалов предпочтительно определять характеристики смесевых эластомеров различными методами для того, чтобы в полной мере оценить работоспособность конечного изделия в заданных условиях.



БИОМАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ: КОЛЛАГЕН-ХИТОЗАНОВЫЕ МАТРИЦЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОНЬЮГАТАМИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ФЛАВОНОИДАМИ

Волошина П.Р.^{1,2}, Переяславцев А.Ю.³, Борисов К.М.⁴, Васильков А.Ю.¹

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

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

³ *Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова*

⁴ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

E-mail: voloshina-pr@yandex.ru

Ключевые слова: коллаген-хитозановая матрица, наночастицы серебра, металло-паровой синтез, кварцетин.

Для решения задач регенеративной медицины и тканевой инженерии используют биополимеры, обладающие биосовместимостью и способностью к модифицированию. Композиты, включающие коллаген (Col), обеспечивающий адгезию и миграцию, и хитозан (Chit) с антимикробными и гемостатическими свойствами активно используются для создания многофункциональных систем типа коллаген-хитозанового гибрида (ColChit). Гибридные материалы на основе коллаген-хитозановой матрицы, модифицированной наночастицами серебра (AgНЧ), проявляющими антибактериальные свойства и не вызывающими резистентности у микроорганизмов, а также флавоноидами, обладающими антиоксидантными свойствами, перспективны для применения в медицине. Наночастицы серебра получали экологически безопасным методом металло-парового синтеза (МПС).

Впервые получены нанокомпозиты на основе коллаген-хитозановой матрицы, модифицированной конъюгатами кварцетина (Q) с наночастицами серебра, с использованием двух технологических подходов. В первом случае модифицировали готовую губку ColChit. Во втором случае использовали модифицированные конъюгатом AgНЧ@Q порошки коллагена и хитозана, из которых получали гели и затем лиофилизировали с образованием пористой губки ColChit/AgНЧ@Q.

Полученные композиты были изучены физико-химическими методами: РФЭС, РФА, СЭМ/ЕДХ и ТГА/ДСК. Установлено, что композиты имеют пористую трехмерную сетчатую структуру, образованную пластинами и макро- и микрополостями. Введение наночастиц металла не оказывает влияние на пористую структуру и термическую стабильность материала. РФА показал слабо интенсивные индексы Миллера, характерные для серебра. Зарегистрировано однородное распределение AgНЧ в объеме полимерной матрицы с размером кристаллитов Ag по Шерреру $D=14$ нм. По данным РФЭС серебро для конъюгатов и гибридных материалов на их основе находится в основном состоянии Ag^0 , и в небольших количествах присутствует состояние Ag^+ .

Установлено, что коллаhit, модифицированный конъюгатом кварцетина с наночастицами серебра, проявляет антимикробную активность по отношению к бактериям *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и грибу *Candida albicans*.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке РФФ, грант №24-23-00220.



УДК 678.072

ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ НЕГОРЮЧИХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Воробьева Д.И.^{1,2}, Гребенева Т.А.^{1,2}, Кутергина И.Ю.¹

¹ АО «Препрег – Современные композиционные материалы»

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: d.vorobeva@umatex.ru

Ключевые слова: эпоксидные связующие, полимерные композиционные материалы, вакуумная инфузия, негорючие стеклопластики

На сегодняшний день технология вакуумной инфузии (VaRTM, Vacuum assisted Resin Transfer Molding) является перспективным методом получения изделий из ПКМ для применения в авиационной, автомобильной, судостроительной и энергетической индустрии. Вакуумная инфузия – процесс, при котором в рабочей полости формы, содержащей пакет сухого наполнителя, под вакуумной плёнкой создается разрежение и за счет разницы в давлении происходит всасывание связующего в форму и пропитка армирующих материалов. Данный метод не требует использования дорогостоящего оборудования, что облегчает изготовление единичных изделий и применение его в малосерийном производстве. Ещё одним достоинством вакуумной инфузии является возможность изготовления крупногабаритных деталей.

Полимерные связующие, применяемые в технологии вакуумной инфузии, должны соответствовать ряду технологических требований, таких как низкая исходная вязкость и длительная жизнеспособность композиции при температуре переработки, а также длительная жизнеспособность композиции в период хранения перед применением, что достигается использованием двухкомпонентных полимерных композиций (смоляная составляющая/отвердитель).

В данной работе представлено двухкомпонентное эпоксидное связующее, характеризующееся низкой исходной вязкостью (0,2 Па·с) и возможностью ее сохранения в течение длительного времени при температуре пропитки (не менее 2х часов), для изготовления негорючего стеклопластика с повышенной прочностью на его основе методом вакуумной инфузии. В состав смоляной части разработанного связующего входят диановые эпоксидные смолы, азотосодержащие эпоксидные смолы и жидкие фосфоросодержащие антипирены. В качестве отвердителей используются амины.

Основным способом создания негорючих стеклопластиков на основе эпоксидных олигомеров является интеграция безопасных негалогенированных антипиренов в состав связующих. К одним из самых эффективных безгалогенных антипиренов относятся соединения фосфора и гидроксиды металлов. Однако данные добавки являются твердофазными, что затрудняет их применение в связующих для технологичного жидкостного композитного формования из-за возможной фильтрации и неравномерного распределения частиц антипирена на армирующих слоях. Кроме того, они могут значительно повышать вязкость связующего и снижать термомеханические характеристики отвержденного связующего и стеклопластика на его основе. Чтобы избежать данных проблем, в данной работе твердофазный антипирен был вынесен из состава инфузионного связующего в полимерный биндер, который далее был нанесён на стеклоткань.

Полимерный биндер представляет собой высоковязкую массу, состоящую из смол, входящих в состав инфузионного связующего, и антипиренов разной концентрации. Такой подход к получению негорючего стеклопластика позволил добиться равномерного распределения антипирена в составе стеклопластика, избежать его фильтрации на армирующих слоях в процессе инфузии, а также облегчил процесс выкладки стеклонеполнителя с нанесенным на него биндерным составом за счет приобретенной наполнителем определенной липкости.

По результатам лабораторных испытаний, проведенных по стандарту UL 94, полученный стеклопластик соответствует классу V0, то есть образец самопроизвольно затухает в течение менее 10 с после удаления пламени. Кроме того, полученный стеклопластик имеет высокие прочностные характеристики (предел прочности при сдвиге 63МПа), что позволяет использовать его в негорючих крупногабаритных конструкционных изделиях.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы, выполненной в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-003 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



**ВЛИЯНИЕ СИЛ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ НА ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕЧЕНИЯ
В ДИЭЛЕКТРИКАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ
В КАЧЕСТВЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛЕНТЫ И НИТИ
ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И СТЕРЖНЕЙ ИЗ МЕДИ**

Воробьев С.В., Мыктыбеков Б., Першин А.В.

Федеральное автономное учреждение «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова»

E-mail: svvorobyev@ciam.ru

Ключевые слова: электрические поля, электрострикция, электрогидродинамические течения.

В работе проводилось исследование влияния сил электрострикции на электрогидродинамические течения в эпоксидной смоле ЭД20 и поликапролактоне. В качестве внешнего электрода применялась труба из меди, внутри которого заливался жидкий диэлектрик. Рассматривались три варианта центрального электрода с применением стержня из меди, ленты и нити из углеродного волокна. Целью исследований было экспериментально определить теорию и расчеты по распаду бинарных смесей жидкого диэлектрика и растворенного газа под действием первоначально однородного сильного электрического поля.

Для визуализации течений в диэлектрик внедрялись пузыри воздуха, а также частицы корунда размерами 50 мкм. В результате экспериментов было зафиксировано перемещение частиц корунда к внешнему электроду, а газовых пузырьков к центральному. Это согласуется с предположением, что в жидкости возникают парогазовые каналы, направленные в среднем вдоль электрического поля. Кроме того, выявлено, что после подачи достаточно высокой разности потенциалов, происходит подъем уровня диэлектрической жидкости вдоль центрального электрода как из меди, так и углеволокна, за счет эффекта увеличения угла смачиваемости.



УДК 661.746, 678.559

ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА ПРИ ДВУХФАКТОРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Воронина С.Ю.¹, Еремин Н.В.¹, Шалыгина Т.А.¹, Власов В.В.^{2,3}, Суханова А.А.¹

¹ Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева

² МИРЭА - Российский технологический университет

³ Ярославский государственный технический университет

E-mail: simkina_svetlana@mail.ru

Ключевые слова: поликапролактон, деградация, биоразлагаемый полимер.

В настоящее время особое внимание уделяется биоразлагаемым полимерам, поскольку они легко адаптируются к конкретным приложениям и обладают широким спектром стабильных термических и механических свойств. Поликапролактон (ПКЛ) представляет интерес как материал благодаря ряду преимуществ: биоразлагаемость, биосовместимость, высокие барьерные свойства по отношению к кислороду и водяному пару, механическая прочность, легкость термоформования и относительно низкая стоимость. Этот материал находит применение в различных областях, включая доставку лекарств, костные имплантаты, клеточные носители, шовные материалы, упаковочную промышленность, сельское хозяйство, производство игрушек и дизайн интерьера. В пищевой промышленности ПКЛ используется для изготовления компостируемых пакетов и бутылок, а также для упаковки фруктов, молочных и мясных продуктов. Разложение ПКЛ происходит под воздействием естественных факторов окружающей среды, таких как биodeградация, фотodeградация, термическое, гидролитическое, ферментативное и радиационное воздействие.

Объектом исследования был ПКЛ с молекулярной массой около 69 000 г/моль, температурой плавления 61 °С и показателем ПКЛ расплава 38 г/10 мин. Из этого материала методом литья под давлением на полуавтоматической пневматической плунжерной литьевой машине были изготовлены образцы типа 5A ISO 527. Температура литья составляла 160 °С, время выдержки материала в нагревательной камере - 2 мин. Всего было изготовлено 60 образцов для испытания ПКЛ при воздействии двух факторов: УФ-излучения и температуры.

Увеличив интенсивность УФ-излучения выше естественного уровня, можно сократить необходимое время воздействия. Такой подход позволяет ускорить процесс деградации материала, сокращая длительные испытания до более короткого периода, и предоставляет данные о характеристиках и стабильности материала в прогнозируемых условиях эксплуатации. Этот метод эффективен, так как позволяет моделировать процесс старения материала в сжатые сроки, имитируя условия окружающей среды.

Исследования ускоренного старения ПКЛ проводились на специализированном стенде, разработанном для моделирования неблагоприятных условий окружающей среды, воздействующих на полимерные материалы. На стенде моделировали условия деградации ПКЛ при изменении температуры (30, 35, 40 °С) во времени (7, 14, 21 сут.).

Анализ морфологии ПКЛ показал, что УФ-излучение в основном влияет на поверхностный слой материала, при этом его проникновение вглубь структуры затруднено даже при продолжительном воздействии. Повышение температуры в процессе старения усиливает изменения физического состояния материала. При длительном комбинированном воздействии УФ-излучения и повышенной температуры на поверхности ПКЛ наблюдаются неровности, расслоение материала на отдельные области, а также образование продуктов окислительного разложения, что подтверждается данными ИК-Фурье-анализа.

Результаты ИК-Фурье-анализа демонстрируют значительное влияние двухфакторного воздействия на кристалличность ПКЛ. При температуре 30 °С кристалличность материала снижается на 7 % за 504 часа УФ-воздействия. Однако при повышении температуры до 40 °С разрушение кристаллической фазы происходит более интенсивно, что приводит к снижению кристалличности на 10 % за тот же период. Новый тип карбонильных соединений был обнаружен после 168 часов УФ-облучения.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме FEFE-2024-0027.



НАНЕСЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ НА КЕРАМИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ, МОДИФИЦИРОВАННУЮ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Гаврикова Ю.И., Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н.

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

E-mail: gavrikova.i.i@muctr.ru

Ключевые слова: мембранный катализатор, каталитический слой, дисперсии молибденовой сини, покрытия, золь-гель метод.

Золь-гель технология позволяет получать различные материалы, а также даёт возможность варьировать свойства конечного продукта в широких пределах. Этот метод может быть использован в том числе и для получения каталитических покрытий для мембранных катализаторов с различной архитектурой. Особый интерес представляет получение катализаторов на основе карбида молибдена благодаря схожести этого соединения с платиной по каталитической активности. Карбид молибдена может быть получен термообработкой ксерогелей молибденовых синей. Эта дисперсия представлена кластерами торообразной формы и размером 3,5 нм, что позволяет получать карбид молибдена с высокой удельной поверхностью. Однако, при нанесении такой дисперсии на макропористую подложку, возникает неизбежная инфильтрация частиц из-за большой разницы в размерах частиц и пор, что не позволяет получить каталитический слой на поверхности. Эта проблема может быть решена за счет модификации поверхности раствором полимера, который специфически взаимодействует с частицами молибденовых синей. Примером такого полимера является полиэтиленгликоль. Наиболее простым способом получения покрытий золь-гель методом является метод погружения (dip - coating). Выделяют три режима нанесения: капиллярный, вязкий и промежуточный. Значительное количество литературы посвящено получению покрытий методом погружения на непористых подложках. В литературе содержится достаточно мало информации о механизмах нанесения покрытий в случае использования пористой подложки.

В данной работе были получены слои молибденовой сини на трубчатой пористой микрофильтрационной мембране из Al_2O_3 . Для модификации поверхности мембрану погружали в раствор полиэтиленгликоля концентрацией 1 масс.% на 1,5 часа, после чего сушили. Затем на подложку наносили дисперсию молибденовой сини, синтезированную из гептомолибдата аммония, соляной кислоты и глюкозы в качестве восстановителя. Нанесение дисперсии с концентрацией 2,1 масс.% и значением $pH = 2,2$ осуществлялось с использованием прибора Xdip-SV1 (Apex Instruments Co., India). Подложка изолировалась с двух концов и погружалась в дисперсию при различных условиях. Далее слой подвергался сушке и термообработке в атмосфере азота при температуре 900°C.

Была получена серия образцов, в которой при получении покрытий, варьировалась скорость погружения в диапазоне 5-450 мм/мин, время выдержки составляло 0 секунд. По результатам сканирующей электронной микроскопии можно сделать вывод, что при скоростях погружения более 90 мм/мин равномерный слой на поверхности не формируется. Поскольку этот диапазон скоростей соответствует промежуточному режиму нанесения, начальный слой молибденовой сини имеет здесь наименьшую толщину и может подвергаться растрескиванию в процессе прокаливании. Также этому режиму соответствует получение наноструктурированных покрытий, что может быть одним из объяснений наблюдаемой морфологии. Наибольшая толщина слоя достигается при скорости 15 мм/мин и достигает 1,6 мкм, что соответствует капиллярному режиму нанесения. При скорости менее 10 мм/мин наблюдается проникновение частиц внутрь подложки. Это говорит о значительном преобладании капиллярных сил в данных условиях.

Анализ образцов с одинаковым временем контакта, но различными условиями погружения, показал, что равномерный слой не формируется для образца, полученного при скорости погружения 90 мм/мин, времени выдержки 30 секунд и общем времени контакта 1,4 мин. В то время как при скорости погружения 60 мм/мин и времени выдержке 0 секунд время контакта составило 1,35 мин, а слой при этом сформировался. Это говорит о том, что скорость погружения является определяющим фактором в процессе получения слоя на поверхности модифицированной подложки. При этом морфология поверхности образцов, полученных при скорости 90 мм/мин, но разном времени выдержки (0 и 30 секунд) идентична, в то время как скол значительно различается: во втором случае видна инфильтрация частиц.

Таким образом, действие капиллярных сил при отсутствии действия вязких сил не влияет на морфологию слоя. Вклад капиллярных сил определяется свойствами дисперсии, а также пористыми характеристиками подложки, в то время как вклад вязких сил может быть изменён за счет изменения скорости погружения подложки. На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что для подложки, модифицированной полиэтиленгликолем, и дисперсии молибденовой сини с концентрацией 2,1 масс.% оптимальное соотношение сил достигается при скорости 15 мм/мин.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).



УДК 687.03

СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОРЕЗИНЕННЫХ ТКАНЕЙ

Гаврилюк Е.Ю., Азанова А.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: nika120386@mail.ru

Ключевые слова: прорезиненные ткани, отходы, композиционный материал, связующее, прочность.

Переработка и утилизация прорезиненных текстильно-полимерных материалов, по истечению срока годности, сталкивается с тем, что они имеют достаточно сложную структуру, химический состав, а также могут быть загрязнены продуктами нефтепереработки, что в свою очередь становится более значимой проблемой. Одной же из основных проблем является отсутствие эффективных технологий переработки текстильно-полимерных материалов.

Авторами предлагается метод переработки отходов прорезиненных тканей в композиционные материалы путем измельчения и соединения с полимерным связующим. В качестве клеящих препаратов рассмотрены водная полиуретановая дисперсия фирмы ООО «ПолиМикс» г.Казань, акриловые и стирол-акриловые дисперсии фирм ООО «ЭкоКемикал» и ООО «АКРОХИМЭК» г.Дзержинск. Из представленных связующих отливали пленки, которые испытывали при одноосном растяжении по ГОСТ 14236-81.

Полученные данные показали, что разрывное напряжение пленок, отлитых из дисперсий, варьируется от 10,2 до 28,5 МПа.

Одним из основных требований к связующему в разрабатываемом композиционном материале является его адгезионная способность, которая может быть оценена как прочность при расслаивании клеевого соединения прорезиненной ткани. Показатель определяли по общепринятой методике для двух вариантов – в исходном состоянии и после очистки растворителем (ацетоном).

Полученные данные показали, что прочность при расслаивании полученных клеевых соединений варьируется от 0,108 до 0,200 Н/мм. Выявлено, что предварительная очистка позволяет повысить адгезию в 2-3 раза.

Таким образом, выбранные связующие позволяют получать клеевые соединения с высокой прочностью до 0,2 Н/мм, что делает их пригодными для применения в композиционных материалах на основе отходов прорезиненных тканей.



ОПТИМИЗАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Газимов И.И.¹, Ларионов И.С.^{1,2}, Амирова Л.М.¹

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева – КАИ

² Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: gazimov3@mail.ru

Ключевые слова: физико-механические параметры, литье под давлением, полифениленсульфид, углеродное волокно.

Полифениленсульфид (ПФС) представляет собой высокотехнологичный термопласт, характеризующийся устойчивостью к высоким температурам, химическим воздействиям и высокими прочностными характеристиками. Благодаря этим свойствам материал активно используется в автомобилестроении, электронике и аэрокосмической отрасли. Для повышения функциональности и расширения областей применения ПФС модифицируют армирующими компонентами, среди которых часто применяются углеродные волокна.

В данной работе изготовлены филаменты на основе ПФС с углеволокном с введением пластификатора различной концентрации 0%, 3%, 5% и 10% на двухшнековом экструдере Scientific LTE 16 – 40 с водяным охладителем. Формование образцов выполнялось на инжекционно-литьевом оборудовании Ray-Ran RR/TSMP, тестовые образцы имели форму «двойная лопатка» и «брусочек» и изготавливались в соответствии с ГОСТ 33693. Формование происходило при температуре расплава 330 °С, температуре формы 150 °С, время заполнения составило 1,2 с, а время охлаждения 20 с. Механические характеристики образцов при растяжении исследовались на универсальной испытательной электромеханической машине УТС-111 с клиновидными захватами, скорость приложения деформирующей нагрузки составляла 5 мм/мин. Для определения термомеханических свойств использовался прибор СМАРТЕСТ VHDT 1113 с контролируемым нагревом 2 °С/мин при постоянном механическом напряжении 1.8 МПа. Оценка ударной прочности по методу Шарпи (без предварительного надреза) выполнялась 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. Реологические характеристики полученных композиций были изучены на ротационном реометре DHR 2 (TA Instruments) в режиме осцилляции.

По результатам проведенных испытаний была выявлена зависимость свойств от концентрации модификатора. Наибольший модуль упругости зафиксирован у образца, не содержащего пластификатор, тогда как с увеличением его концентрации до 10% замечено падение модуля упругости. При этом предел прочности при растяжении показал свое максимальное значение при содержании в композите 3% пластификатора и уменьшался при дальнейшем росте его концентрации до 10 %. В то же время ударная вязкость и максимальные деформации при растяжении образцов с 10% пластификатора показали наибольшие значения, что вызвано улучшенной пластичностью материала при высоком содержании добавки. Анализ испытания на определение температуры изгиба под нагрузкой (HDT) показал, что максимальная температура размягчения достигнута у образца без пластификатора и незначительно понижалась с увеличением его концентрации до 5%, тогда как при 10% произошло резкое снижение HDT. Таким образом, сбалансированными характеристиками обладает материал с содержанием пластификатора 5%, сочетающий в себе как высокую ударную вязкость, так и приемлемые предел прочности и модуль упругости при растяжении.

После проведения испытаний был смоделирован процесс изготовления крышка двигателя методом литья под давлением на основе углепластикового композита с пластификатором. Материал изделия должен обеспечивать термостойкость, устойчивость к агрессивным средам, а также высокую ударную вязкость. Моделирование происходило в программном комплексе Autodesk MoldFlow. Результаты моделирования литья под давлением показали применимость данного материала для изготовления выбранного изделия.



УДК 678

СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА И ДЛИННЫХ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН (LGFT)

Галеев А.Р.¹, Зимин К.С.^{1,2}, Ларионов И.С.^{1,2}, Ахметова Д.И.¹, Балькаев Д.А.¹, Амирова Л.М.², Антипин И.С.¹

¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ

² Институт авиации, наземного транспорта и энергетики КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева

E-mail: albertgaleev19@mail.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, длинные стеклянные волокна, экструзия, механические свойства, термические характеристики.

Полифениленсульфид (PPS) — это термопластичный полукристаллический полимер, используемый в качестве матрицы для композитов, применяемых в аэрокосмической отрасли, и, помимо этого, известен как инженерный суперконструкционный полимер с хорошей термической стабильностью, высокими механическими характеристиками, отличной химической стойкостью и не подвержен действию влаги.

Проведено комплексное исследование композиционных материалов на основе полифениленсульфида (PPS), армированных длинными стеклянными волокнами (LGFT). Установлено, что модификация шнековой пары двухшнекового экструдера Scientific LTE 16-40 путем сокращения количества зон смешения («ножей») с 9 до 3 приводит к увеличению средней длины волокна в композите на 53% (с 384 до 589 мкм), что подтверждено методом оптической микроскопии. Полученная в результате длина волокнистого наполнителя превышает критическую длину волокна, что позволяет значительно увеличить физико-механические характеристики композита.

Полученные PPS-LGFT композиты характеризуются существенным улучшением комплекса эксплуатационных характеристик: повышение прочностных показателей при растяжении на 25-32%, увеличение модуля упругости на 18-22%, рост ударной вязкости на 30-40%, увеличение температуры тепловой деформации под нагрузкой на 5-10°C.

Особое внимание уделено анализу взаимосвязи между технологическими параметрами экструзии, морфологией армирующего наполнителя и конечными свойствами композитов. Результаты исследования позволяют разработать научно обоснованные рекомендации по выбору оптимальных режимов переработки термопластичных композиционных материалов для ответственных применений.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект № 24-63-00026).



ВЛИЯНИЕ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гилязиева Э.А.¹, Тимошина Ю.А.^{1,2}

¹ Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти»

² Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: gilyazieva.elza.1999@gmail.com

Ключевые слова: газоразрядная обработка, текстильный корд, термоусадка, дифференциальная сканирующая калориметрия, удельная теплота плавления.

Наиболее широко используемыми техническими текстильными материалами в производстве резинотехнических изделий являются текстильные корды. Применение текстильных высокопрочных кордов для армирования резинотехнических изделий обеспечивает их высокие физико-механические и эксплуатационные свойства. Наиболее распространенными видами синтетических волокон для производства кордов являются полиэфирные и полиамидные.

Повышение эксплуатационных характеристик имеет важное значение для технического текстиля, применяемого для армирования резинотехнических изделий. Одним из перспективных методов модификации синтетических материалов является применение плазмы газовых разрядов. Газоразрядная обработка позволяет повысить адгезионные свойства кордов, что имеет важное значение для получения на их основе композиционных материалов с повышенной адгезионной прочностью. Но не менее важно влияние газоразрядной обработки на физические характеристики синтетических волокон, одними из которых являются термостойкость и термоусадка, так как это обуславливает стабильность размеров кордов и изделий на их основе.

Исследовано влияние параметров обработки в высокочастотном газовом разряде на термоусадку текстильных кордов на основе полиамидных волокон. Анализ результатов показал, что снижение линейной усадки для полиамидных волокон наблюдается после обработки в среде инертного газа аргона и смеси газов аргона и пропан-бутана. Газоразрядная обработка приводит к снижению термоусадки для полиамидных кордов на 18–22 % по сравнению с контрольными образцами.

Для детального изучения механизма влияния газоразрядной обработки на термические характеристики синтетических волокнистых материалов интерес представляет исследование структурных изменений образцов. Известно, что температурные переходы в полимерах чувствительны к изменению их молекулярной структуры. Для установления эффектов газоразрядной обработки исследованы термические свойства образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). В качестве определяемых физических величин выбраны температура и удельная теплота плавления, время нагрева составило 23 мин, максимальная температура нагрева 250 °С, скорость нагрева 10 °С/мин. В качестве образцов исследовали полиамидные волокна до и после газоразрядной обработки в плазмообразующем газе аргоне.

По результатам ДСК можно сделать вывод, что для всех образцов характерно наличие двух эндотермических эффектов, один из которых при 100 °С, вероятно, связан с десорбцией водяных паров из структуры волокон, второй пик при 217–223 °С характеризует плавление полиамида. Анализ полученных результатов показал, что для модифицированных образцов полиамидных волокон значительных изменений в структуре всего объема полимера не происходит, о чем свидетельствует схожая температура плавления с исходными образцами. Но для модифицированных образцов наблюдается разложение второго эндотермического эффекта на два последовательных пика с максимумами в области 217 °С и 223 °С, а также повышение удельной теплоты плавления по сравнению с контрольным образцом. Установленные изменения в термическом поведении образцов подтверждают изменения структуры поверхностных слоев полимера в результате газоразрядной обработки, а повышение удельной теплоты плавления может свидетельствовать об образовании на поверхности волокон термостойких структур.



УДК 678.8, 621.78

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОСТОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ FDM ПЕЧАТЬЮ

Говоров И.С., Фомичева И.Н., Красильников В.П., Осипов П.Н.

Тульский государственный университет

E-mail: vanya.govorov.2001@mail.ru

Ключевые слова: поверхностная постобработка, FDM-печать, полиэфирсульфон, качество поверхности.

В настоящее время FDM является наиболее широко используемой технологией 3D-печати. Наибольший интерес в аддитивных технологиях связан с печатью суперконструкционными полимерами, которые позволяют изготавливать детали и конструкции с исключительными механическими и термическими свойствами. Часто для FDM-печати используется полиэфирсульфон (ПЭС) – суперконструкционный полимер, обладающий высокой термостойкостью, механической прочностью, химической устойчивостью к кислотам, щелочам и органическим растворителям, а также хорошими диэлектрическими свойствами. Он также безопасен для применения в пищевой промышленности и медицине. Благодаря аморфной структуре ПЭС легко поддается обработке и менее подвержен температурным деформациям по сравнению с полукристаллическими полимерами.

Печать высокотемпературными термопластами, к которым относится полиэфирсульфон, сопряжена с рядом технологических особенностей, обусловленных их физико-химическими свойствами. Основные сложности связаны с необходимостью поддержания температуры экструдера в диапазоне 350–450°C, использования нагреваемой платформы (стола), а также обеспечения контролируемых условий охлаждения. Хотя подбор оптимальных параметров FDM-печати позволяет снизить влияние этих факторов на качество изделия, полностью нивелировать их влияние не удаётся. Это связано с нелинейной зависимостью свойств готового изделия от режимов печати, поэтому одного лишь подбора параметров недостаточно для удовлетворения требуемых характеристик изделия. В связи с этим наряду с оптимизацией параметров печати, всё большее внимание уделяется методам постобработки. Эти методы применяются к изделиям после завершения процесса FDM-печати, позволяя дополнительно улучшать физико-механические свойства и качество поверхности.

В данной работе проведено исследование влияния химической постобработки дихлорметаном на физико-механические свойства и параметры шероховатости образцов из полиэфирсульфона, полученных при различных режимах FDM-печати. Исследовалось влияние двух наиболее значимых технологических параметров печати – высота слоя h и угол наклона раstra α . Выбор раствора дихлорметана для химической постобработки обоснован его способностью к контролируемому взаимодействию с полиэфирсульфоном.

Для получения регрессионных моделей, описывающих зависимости свойств образцов от параметров печати до и после постобработки образцов, применялся программный пакет Minitab. План экспериментов был разработан на основе дизайна Бокса-Бенкена. В результате химической постобработки шероховатость поверхности (R_a , R_z) значительно снизилась: от 70% до 80% для образцов, напечатанных с углом наклона раstra $\alpha=0^\circ$; на 50-60% при $\alpha=45^\circ$ и на 60-65% при $\alpha=90^\circ$. Однако это привело к незначительному ухудшению механических свойств: для образцов при $\alpha=0^\circ$ прочность уменьшилась на 2-3%, для образцов при $\alpha=45^\circ$ и 90° – на 5-8%. Наблюдаемые различия находятся в пределах возможной статистической погрешности.

Таким образом, исследования подтвердили, что химическая постобработка после FDM-печати обеспечивает значительное улучшение качества поверхности за счет химического растворения внешнего слоя материала. При этом механические характеристики образцов демонстрируют лишь незначительное снижение прочности, оставаясь в пределах допустимых значений для практического применения.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования химической постобработки данного метода для модификации поверхности напечатанных деталей без существенного изменения их физико-механических характеристик.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Госзадания (номер задания FEWG-2024-0002).



КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ С ТОНКИМ ПОЛИИМИДНЫМ СЛОЕМ

Голобоков Д.А., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Ениколопова РАН

E-mail: d.golobokov@ispm.ru

Ключевые слова: полиимиды, газоразделение, проницаемость, селективность, низкотемпературная плазма, композитные мембраны.

В последние десятилетия проблема создания полимерных мембран для эффективного разделения газов стала одной из ключевых задач в области химической инженерии и мембранного материаловедения. Как известно, высокоселективные полимеры обладают низкой проницаемостью. Наоборот, высокопроницаемым полимерам характерна низкая селективность, и обычно исследователи ищут материалы с компромиссным сочетанием селективности и проницаемости. Альтернативным способом решения проблемы создания мембран с хорошим сочетанием газоразделительных характеристик является создание бислойных композиционных мембран, содержащих тонкое покрытие из селективного полимера на проницаемой подложке. Это позволяет объединить достоинства обоих материалов. Контролируя толщину селективного слоя, можно достичь оптимального баланса между проницаемостью и селективностью.

При формировании такой композитной полимерной мембраны важно обеспечить высокую адгезию между слоями. Так, например, модификация полимерной плёнки при помощи низкотемпературной плазмы позволяет улучшить адгезию между проницаемой подложкой и селективным покрытием в мембране с многослойной архитектурой.

В настоящей работе в качестве проницаемой подложки был использован коммерчески доступный двухкомпонентный полидиметилсилоксановый компаунд и полиэфиримид ULTEM 1000 – в качестве селективного слоя. Для формирования тонкого селективного слоя из полиэфиримид на плёнке из PDMS использовали метод вращающейся подложки, позволяющий точно контролировать толщину нанесённого покрытия. Были определены газоразделительные свойства образцов для H_2 , N_2 , O_2 , He , CO_2 и CH_4 с использованием гелия и азота в качестве газа-носителя. Температура измерительной ячейки составляла $26 \pm 2^\circ C$, перепад парциального давления – 1-1.1 атм. Приведён сравнительный анализ мембраны имеющей полиэфиримидный селективный слой и чистой силиконовой подложки. Показано влияние селективного слоя на газоразделительные характеристики двухслойной композитной мембраны.

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.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ CO₂ В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

Головачева А.А.^{1,2}, Казарина О.В.^{1,2}, Головкина А.И.¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

E-mail: a.golovachiova@yandex.ru

Ключевые слова: диоксид углерода, ионная жидкость, полимеризованные ионные жидкости, сверхсшитые полимеры, циклические карбонаты, гетерогенный катализ.

Углекислый газ (CO₂) представляет собой уникальный и крайне перспективный ресурс – это не только один из основных факторов изменения климата, но и практически неисчерпаемый, доступный и экономически выгодный источник углерода C1. Благодаря своей дешевизне и распространенности, CO₂ открывает широкие возможности для разработки инновационных технологий его утилизации и преобразования в ценные продукты, что становится приоритетной задачей для мирового сообщества. Особую ценность представляет возможность перерабатывать CO₂ в ценные коммерческие продукты. Связывание CO₂ с трехчленными кольцевыми соединениями, такими как эпоксиды, посредством реакции циклоприсоединения является одним из наиболее широко изученных путей фиксации, вследствие преодоления термодинамической инертности молекулы CO₂ и 100% экономии атомов.

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 CO₂ 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 CO₂; ИЖ обладают сродством к CO₂, а их анионы являются активными нуклеофилами для раскрытия эпоксидного кольца, что особенно важно для раскрытия эпоксидного кольца – стадии, определяющей скорость циклоприсоединения CO₂. Однако, при разработке ПИЖ существует противоречие между двумя ключевыми параметрами – удельной площадью поверхности и концентрацией ионов. В результате синтеза получается, что материалы либо обладают большой площадью поверхности при недостаточном содержании ионов, либо, наоборот, содержат много ионов, но имеют ограниченную площадь поверхности.

В этом исследовании мы описали двухэтапный процесс синтеза ионных микропористых сверхсшитых полимеров с различными (-OH, -NH₂, -COOH и др.) и противоионами (-Cl, -Br, -I) в составе (рисунок 1).

Катализаторы обладают сшитой полимерной структурой (что делает их нерастворимыми во всех органических растворителях), обладают высокой удельной площадью поверхности (до 750 м²/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. Полученные полимеры с функциональными группами (-OH) продемонстрировали удивительную способность к селективной конверсии CO₂.

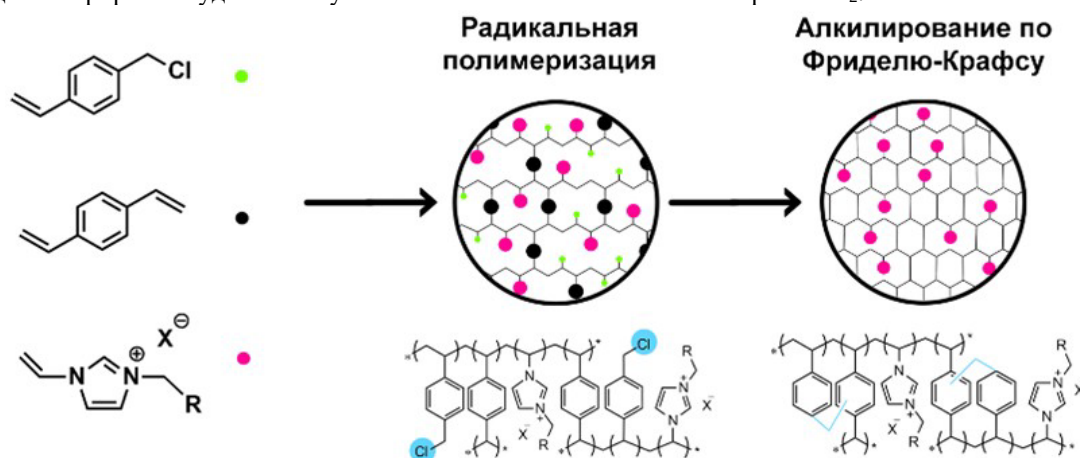


Рисунок 1. Схема синтеза сверх-сшитых ионных полимеров

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке РФФ № 24-79-10144.



ПОРИСТЫЕ ИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИМИДАЗОЛА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Головачева А.А.^{1,2}, Маркин З.А.¹, Головкина А.И.¹, Марков А.Н.¹, Казарина О.В.^{1,2}

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

E-mail: a.golovachiova@yandex.ru

Ключевые слова: диоксид углерода, ионные полимеры, сверхсшитые полимеры, циклические карбонаты, гетерогенный катализ.

Циклические карбонаты (ЦК) являются одним из наиболее важных синтетических продуктов, получаемых из CO_2 , благодаря широкому спектру применения в химической промышленности, обусловленному их специфическими свойствами, такими как низкая токсичность, высокая температура кипения, хорошая разлагаемость и другие. Эти достоинства способствуют широкому использованию ЦК в качестве полярных апротонных растворителей, электролитов для литий-ионных аккумуляторов, полимерных компонентов, агрохимикатов и фармакологических препаратов и т.д. Реакция циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам, приводящая к образованию циклических карбонатов (рис. 1), является термодинамически благоприятной, поскольку стабильность молекулы циклического карбоната значительно выше, чем у эпоксида. Как правило, для достижения высоких выходов циклических карбонатов путем связывания CO_2 с эпоксидами обычно требуются жесткие условия реакции, такие как высокая температура и/или давление, а также эффективный катализатор, часто на основе драгоценных металлов, что значительно усложняет процесс. Поэтому было предпринято много попыток синтезировать циклокарбонаты из CO_2 и эпоксидов в мягких условиях с использованием эффективных катализаторов без растворителей, сопутствующих катализаторов и металлов.

В последнее десятилетие ионные органические соединения (ИС) привлекли значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкая летучесть, низкая воспламеняемость, превосходная термическая стабильность, универсальные конструктивные решения и высокая растворимость. Как правило, физические и химические свойства ИС могут быть точно адаптированы для конкретных применений путем структурных модификаций их катионных и анионных компонентов. Как следствие, область применения ИС с каждым годом расширяется, включая область катализа, в частности, вышеупомянутую реакцию образования циклокарбонатов. Таким образом, «настройка» структуры ИС позволяет снизить затраты энергии, необходимые для превращения CO_2 и эпоксидов в циклические карбонаты. На эффективность синтеза циклических карбонатов из CO_2 и эпоксидов влияет несколько факторов, включая структуру катиона, тип аниона, длину алкильной цепи и наличие функциональных групп. Вот почему так важно тщательно спроектировать ионные соединения для проведения высококачественных каталитических реакций.

Полученные соединения были исчерпывающе охарактеризованы с помощью широкого ряда методов. Высокая термическая стабильность до 250°C позволяет использовать их в качестве катализатора в реакции конверсии CO_2 в циклические карбонаты. Было тщательно исследовано влияние параметров каталитической реакции на конверсию и селективность циклических карбонатов. Было установлено, что условия реакции с температурой 90°C , начальным давлением $\text{CO}_2 = 1$ МПа, количеством катализатора 2 мол. % и временем реакции 2 часа являются оптимальными для исследованных катализаторов. В этих мягких условиях был получен основной продукт с конверсией исходного эпихлоргидрина более 76% и селективностью более 91%. Для всех катализаторов значения TOF находились в диапазоне 17-21. Анализируя результаты каталитических реакций, мы наблюдали синергию функционализированных групп имидазолия и галогенид-ионов, что можно объяснить обилием центров HBD и хорошей способностью иона галогена уходить при внутримолекулярных перегруппировках. Кроме того, ионные соединения на основе 1-винилимидазола потенциально могут быть использованы для разработки полимерных мультифункциональных материалов, пригодных для эффективного улавливания и конверсии CO_2 .

Благодарность

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



УДК 544.774.2

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ СУШКОЙ И СТЕРИЛИЗАЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Голубев Э.В.¹, Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.

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

E-mail: golubev.e.v@muctr.ru

Ключевые слова: иерархическая пористость, аэрогель, вспенивание, альгинат натрия, сверхкритическая сушка, сверхкритическая стерилизация.

Развитие медицины и фармацевтической промышленности обуславливает необходимость в разработке новых материалов, обладающих заданными свойствами. Формирование иерархической структуры материалов на основе биополимеров позволяет получить высокоэффективные матрицы для роста клеток, обеспечивающие их высокую пролиферативную активность за счет улучшения подвода питательных веществ и отвода продуктов метаболизма. Под иерархической пористостью материалов понимается многоуровневое строение структуры, которая представляет собой систему открытых связанных микро-, мезо- и макропор. Примером материалов с мезопористой структурой являются аэрогели, размер пор в которых составляет 2-100 нм. Перспективным методом формирования макропористой структуры в аэрогелях является вспенивание в среде диоксида углерода. Для сохранения микро- и мезопористой структуры необходимо проведение процесса сверхкритической сушки, для достижения стерильности получаемых материалов без разрушения их структуры – сверхкритической стерилизации.

В данной работе представлено исследование процесса формирования иерархической пористой структуры в аэрогелях на основе альгината натрия методом вспенивания в среде диоксида углерода. Проведено варьирование концентрации сшивающего агента, давления, времени проведения процесса и скорости сброса давления. Проведена оценка эффективности процесса сверхкритической стерилизации и влияния массового расхода диоксида на стерильность конечных материалов.

На основании результатов, полученных с использованием методов сканирующей электронной микроскопии и компьютерной микротомографии, установлено, что время процесса является лимитирующей стадией для формирования равномерной макропористой структуры. Это обусловлено ограниченной скоростью диффузии диоксида углерода в объеме материала. Кроме того, стоит отметить, что увеличение давления диоксида углерода приводит к увеличению коэффициента диффузии, растворимости диоксида углерода в объеме полимерного раствора. Это обуславливает равномерное распределение макропористой структуры в случае проведения процесса при давлении 100 бар и продолжительности 3 часа. При скорости сброса давления 50 бар/с происходит укрупнение макропор за счет их коалесценции. Коалесценция происходит вследствие разрыва внутренней полимерной структуры. При скорости сброса давления 0,05 бар/с и давлении 50 бар макропоры распределены не по всему объему материала. В тоже время, при скорости сброса давления 0,05 бар/с и давлении 100 бар отмечается равномерное распределение макропор по всему объему материала. При этом, коалесценции макропор, вследствие разрыва полимерной структуры, не наблюдается.

На основании результатов, полученных с использованием метода азотной порометрии, можно сделать вывод, что независимо от концентрации карбоната кальция в структуре при проведении процесса гелеобразования в течении 1 часа наиболее выражена мезопористая структура. На это указывает значительное количество адсорбированного азота и широкий диапазон распределения мезопор по размерам.

Эффективность процесса стерилизации оценивалась в соответствии с МУК 4.2.2316-08 «Методы контроля бактериологических питательных сред» и ОФС.1.2.4.0003.15 «Стерильность». Результаты экспериментальных исследований о влиянии массового расхода диоксида углерода в процессе сверхкритической стерилизации продемонстрировали стерильность конечных изделий при значении 500 г/ч и продолжительности процесса 30 мин. При уменьшении массового расхода наблюдалось разрушение структуры высокопористых материалов, увеличение массового расхода приводит к контаминации питательной среды на 3 суток инкубирования, что свидетельствует об отсутствии стерильности конечных изделий.

В рамках данной работы было проведено исследование процесса формирования иерархической пористой структуры в образцах на основе альгината натрия полученных методом вспенивания в среде диоксида углерода. По полученным результатам сделан вывод о комплексном влиянии исследуемых параметров на структуру конечного материала. На основании экспериментальных исследований установлено, что подход к проведению процесса стерилизации в среде сверхкритического флюида является перспективным для формирования стерильных изделий с высокопористой внутренней структурой.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007.



НОВЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Горшкова Р.М., Слободова Д.А., Пузынин А.И.

ООО «МЕЗОН»

E-mail: gorshkova.raisa@gmail.com

Ключевые слова: пектиновые олигосахариды, тест-системы, диагностика заболеваний.

Развитие в области нанотехнологий и наноматериалов дало возможность использования для диагностики различных заболеваний широкого спектра маркеров, в том числе коллоидных квантовых точек (КТ), применяемых в иммунохроматографическом анализе (ИХА). Применение квантовых точек в медицинских целях сопряжено с рядом проблем, в числе которых токсичность, связанная с материалом самих КТ, так и возникающая при разложении и высвобождении ионов металла из КТ и покрывающих агентов. Установлено, что под воздействием УФ-облучения происходит деградация CdSe КТ с высвобождением ионов кадмия, приводящая к гибели здоровых клеток. Показано, что состав покрытия КТ может вызывать окислительный стресс и влиять на клеточную сигнализацию, что обуславливает важность подбора нетоксичного и биосовместимого покрытия для КТ.

Решением данной проблемы является покрытие квантовых точек, способное снизить токсичность, без потери эффективности. Полисахариды получили широкое распространение в методах гидрофилизации и создания биодоступной формы квантовых точек для медицинского применения. Известны методы перевода в водорастворимую форму посредством стабилизации наноразмерных частиц галактоманнаном, каррагинаном и карбоксиметилцеллюлозой. Показано применение пектиновых полисахаридов (ППс) в процессе стабилизации многокомпонентных систем. ППс являются наиболее перспективным материалом пектиновые полисахариды, благодаря высокой сорбционной активности, позволяющей создавать не только высокоэффективные сорбенты, но и прочные комплексы, в том числе и наноразмерные. Метод синтеза в стабилизирующей криофилактической среде (КриоС), представляющей собой 6,0 % раствор модифицированных пектиновых олигосахаридов (яблочных выжимок: Rha - 4,08, Ara - 2,61, Man - 0,45, Gal - 0,12; альбедо помело: Rha - 0,44, Ara - 2,26, Xyl - 0,32, Man - 0,97, Gal - 0,06), является более экологичной и экономичной альтернативой получения КТ, обладающих гидрофильной поверхностью и готовых к применению без перевода из неполярной среды в полярную. Криофилактическая среда имеет высокое содержание карбоксильных групп, которые осаждаются на поверхности КТ и в дальнейшем способствуют ее связыванию с антителами.

В качестве образцов использованы квантовые точки, флуоресцирующие в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра. Были получены конъюгаты квантовых точек, флуоресцирующих в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра, с моноклональными антителами IC4, специфичными к сердечному тропонину I. Для исследования возможности использования квантовых точек с различными характеристиками растворов КТ с определенной концентрацией были нанесены на бумажную подложку. Показано, что полученные спектры флуоресценции исследуемых квантовых точек хорошо коррелируют с параметрами, заявленными производителем, что свидетельствует о стабильности КТ и достоверности разработанного подхода к мультиплексному анализу. Четкое разделение пиков на шкале длин волн дает возможность использования КТ в качестве меток для одновременного определения нескольких аналитов.

Результаты оценки статичной и ориентировочной чувствительности прореагировавшей тест-системы показали, что коэффициенты вариации (CV) не превышают 33%, что указывает на однородность совокупностей характеристик разработанной системы, а также на хорошую воспроизводимость результатов при применении разработанного подхода ($CV \leq 8-15\%$).

Оценка стабильности тест-системы производилась в течение 6 месяцев в режиме ускоренного старения. Установлено, что по истечении данного временного промежутка регрессии интенсивности свечения для всех концентраций на прореагировавших тест-полосках не наблюдалось. Таким образом, разработанная тест-система для количественного анализа содержания TnI стабильна и способна сохранять эксплуатационные характеристики в широком диапазоне температур.

Доказана нетоксичность и выявлена возможность их применения в мультиплексном анализе для одновременного качественного и количественного анализа, даже при минимальной концентрации аналита.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения разработанного подхода не только для качественного, но и для количественного мультиплексного экспресс-анализа заболеваний различной этиологии. Применение квантовых точек, синтезированных в криофилактических средах, обладающих способностью к флуоресценции на разных длинах волн, дает возможность проведения мультиплексного иммунохроматографического анализа, как с помощью пространственного разделения зон связывания аналита, так и в смеси растворов маркеров.



УДК 547.995.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПОСЛОЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ

Грибиниченко Т.Н.¹, Олехнович Р.О.¹, Успенская М.В.^{2,3}

¹ Университет ИТМО

² Санкт-Петербургский государственный университет

³ Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого

E-mail: tngribinichenko@itmo.ru

Ключевые слова: хитозан, гиалуронат натрия, полиэлектролитные комплексы, биополимерные пленки, технологические параметры.

Образование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) на основе биополимеров, таких как хитозан и гиалуронат натрия, является актуальной задачей для современной биомедицины, например, для изготовления пленок при регенерации тканей. Такие материалы обладают высокой биосовместимостью и биорезорбируемостью. В настоящем исследовании изучено влияние технологических условий послойного нанесения слоев хитозана и гиалуроната натрия на структуру и свойства получаемых пленок на их основе.

В работе исследовали влияние хитозана с молекулярными массами: 60, 200 и 500 кДа на свойства получаемых полимерных послойных пленок. Концентрации растворов хитозана и гиалуроната натрия варьировались в диапазоне 0,1-2 мас.%. Полученные растворы наносили на подложку последовательно, каждый слой подвергали термостатированию при температуре 25-40°C в течение 30 минут для удаления растворителя и стабилизации структуры. После полного высыхания пленку нейтрализовали и удаляли несшитую фазу. Образовавшиеся полимерные пленки были характеризованы методами инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье) и оптической микроскопии. Было показано, что оптимальные условия формирования послойных пленок достигаются при концентрациях полимеров 0,5-1 мас.% и температуре термостатирования 30°C в течение 30 минут. При этих параметрах пленка получается с наиболее равномерной структурой.

Толщина полученных полимерных послойных пленок на основе хитозана и гиалуроната натрия варьировалась в диапазоне от 20 до 100 мкм. Варьирование толщины пленки достигается и количеством слоев, и временем высушивания. Это позволяет регулировать толщину получаемых изделий в зависимости от конечных эксплуатационных характеристик полученного материала. Градиентная структура полученных полимерных пленок в зависимости от чередования полимерных растворов и условий термостатирования также была подтверждена оптической микроскопией.

Проведенные исследования продемонстрировали высокую эффективность технологии послойного нанесения слоев хитозана и гиалуроната натрия при формировании полиэлектролитных комплексов. Благодаря возможности варьировать параметры нанесения, такие как концентрация и молекулярная масса растворов, продолжительность термостатирования, появляется возможность изменять морфологию и свойства материала. Полученные изделия могут успешно применяться в регенеративной медицине при разработке биорезорбируемых пленок и покрытий для раневых поверхностей или направленного высвобождения лекарственных средств.



ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА В ГИБКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Грозова Н.А., Кобычно И.А., Тонков Д.Н., Толочко О.В.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

E-mail: grozova_natalia@mail.ru

Ключевые слова: гибкий композиционный материал, термопластичный полиуретан, одностенные углеродные нанотрубки, тензорезистивный эффект.

В последние годы гибкие датчики деформации вызывают всё больший интерес в научной и инженерной среде. Эти устройства способны реагировать на механические воздействия — такие как растяжение, сжатие и изгиб — изменяя свои электрические характеристики. Благодаря своей гибкости и чувствительности, они находят широкое применение в тех областях, где использование традиционных жёстких датчиков невозможно, например, в носимой электронике, мягкой робототехнике и биомедицинских системах. Классические тензодатчики, которые используют, например, металлические проволоки или фольгу, обладают хорошей точностью, но они жесткие, хрупкие и не могут эффективно работать на изгибаемых или подвижных поверхностях. Гибкие датчики решают эти проблемы так как обладают следующими преимуществами: они могут изгибаться, растягиваться и возвращаться в исходную форму, могут адаптироваться к неровным поверхностям, способны обеспечивать непрерывный мониторинг движений без потери сигнала.

В качестве полимерной матрицы был использован термопластичный полиуретан (ТПУ) (ООО «НПФ Витур», Россия). В качестве наполнителя для изготовления ПКМ были использованы одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) TUBALL (OCSiAl). Изготовление образцов композиционных материалов проводилось поэтапно: сначала термопластичный полиуретан растворяли в N,N-диметилформамиде (ДМФА), а углеродные нанотрубки (УНТ) диспергировали в ДМФА с добавлением додецилсульфата натрия, после чего смесь объединяли и перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 часов. Для дополнительной диспергации УНТ использовали погружной гомогенизатор, а из полученного раствора методом раскатки на фторопластовой подложке с последующей сушкой при 150 °С изготавливали тонкие плёнки-прекурсоры толщиной около 40 мкм. Эти плёнки вырезались по размеру пресс-формы и подвергались горячему прессованию при 180 °С, давлении 0,2–0,3 МПа и толщине проставки 100 мкм, в результате чего получали композиты с содержанием УНТ от 0,1 до 1 м.%, толщиной 100–150 мкм. Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной машине Zwick/Roell 050 со скоростью деформации 14 мм/мин. Измерение сопротивления при растяжении проводили на мультиметре UNI-T UT8805E.

При исследовании механических свойств композитов можно отметить, что увеличении концентрации наполнителя приводит к тому, что предел текучести растет в 3,5 раза по сравнению с ненаполненным полимером с 4 до 14 МПа. Модуль упругости растет с 12,5 МПа для ненаполненного полимера до 175 МПа композита со степенью наполнения 1 масс. %. Можно сделать вывод, что ОУНТ действуют как наномасштабные армирующие элементы, ограничивая подвижность макромолекул и перераспределяя нагрузку по всей структуре композита.

Сопротивление композита на основе ТПУ и углеродных нанотрубок зависит от деформации: при растяжении макромолекулы удлиняются, а нанотрубки отдаляются друг от друга, что нарушает проводящие пути и повышает сопротивление. Особенно сильно это проявляется при низкой концентрации УНТ, когда проводящая сеть только формируется, а при больших деформациях она начинает разрушаться, что показывает линейное увеличение коэффициента чувствительности и нестабильность отклика датчика. Коэффициент чувствительности тензодатчика (датчика деформации) показывает, насколько изменяется электрическое сопротивление датчика при механическом растяжении или сжатии. Низкие содержания ОУНТ (0,1–0,25 мас.%) обеспечивают линейно возрастающий коэффициент чувствительности от деформации. Начиная с концентрации 0,5 мас.% ОУНТ и выше композиты начинают показывать стабильность значения коэффициента от деформации. На начальном этапе происходит быстрый рост после чего изменение чувствительности датчика остаётся относительно постоянным от деформации. Это говорит о недостаточно хорошем отклике на малых деформациях, но хорошей стабильности при дальнейшем растяжении.

В итоге можно сказать, что композиционный материал на основе ТПУ и ОУНТ обладает высокими механическими свойствами, при этом изменение его сопротивления от растяжения остаётся линейным, что делает его крайне чувствительным к деформации датчиком.



УДК 66.081.6

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СШИВКИ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА НА
ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПАРОВ ИЗ ВОЗДУХА**
Грушевенко Е.А., Токарев П.О., Грудковская В.К., Козлова А.А., Шалыгин М.Г.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Ключевые слова: сшитый полисилоксан, полимерные мембраны, химическая сшивка, полидецилметилсилоксан, разделение парогазовых смесей, корреляция структура-свойства полимера.

Мембранная рекуперация органических паров из воздуха конкурентоспособное решение проблемы выбросов паров топлив при их хранении и транспортировке, а также при очистке абгазов. Основой разделительной способности мембранного модуля являются транспортные и разделительные характеристики мембраны. Ввиду химической стабильности в парах легколетучих органических соединений (ЛОС), высокой проницаемости и селективности в отношении ЛОС, а также относительной простоты формирования мембран силоксановые каучуки получили широкое распространение в качестве мембранных материалов для решения задачи рекуперации паров ЛОС из воздушных сред. Наряду с классическим полидиметилсилоксаном (ПДМС) разработаны модифицированные полиалкилметилсилоксаны с большей селективностью в отношении органических соединений (углеводороды, спирты, эфиры и тд). Однако существует тенденция снижения селективности разделения при переходе от индивидуальных компонентов к газовым смесям. Данный эффект связан как с взаимным влиянием компонентов смеси на транспорт друг друга, так и с взаимодействием органических соединений на полимер селективного слоя. В данной работе проведено систематическое исследование влияния природы, длины и количества сшивающих агентов на структуру и транспортные свойства мембран из полидецилметилсилоксана (С10) при разделении бинарных парогазовых смесей ЛОС/азот.

Синтез сшитых С10 проводили по одностадийной методике, разработанной в ИНХС РАН. Согласно данной методике, в одну реакционную смесь последовательно вводятся полиметилгидросилоксан, 1-децен, катализатор Карстеда и сшивающий агент (винил-терминированный ПДМС ($M_n = 25000$ г/моль), 1,7-октадиен, 1,9-декадиен, 1,11-додекадиен, и их комбинация). Полученные полимерные пленки были охарактеризованы методами с ИК-спектроскопии, оптической эллисометрией, определена объемная сорбция и степень набухания в органических растворителях (толуол, н-октан, и-октан, бутилацетат), плотность (ρ) и кажущая плотность сшивки (γ_e) полимеров, газопроницаемость по индивидуальным газам, а также проведено разделение бинарных парогазовых смесей. Полученные данные свидетельствуют том, что и природа, и геометрия сшивающего агента имеют влияние на свойства мембранных материалов. Так, мембранный материал, сшитый коротким и жестким 1,7-октадиеном, демонстрирует наименьшие значения сорбции и набухания по всем растворителям, что обосновано формированием жесткой и плотной структуры полимера ($\rho = 0,99$; $\gamma_e = 3,14$). Сшивка винил-терминированным ПДМС, напротив, приводит к формированию рыхлую структуру ($\rho = 0,93$; $\gamma_e = 1,38$), для которой характерны наибольшие показатели сорбции и степени набухания. Комбинированная сшивка показывает на 20% большую плотность сшивки, чем сшивание силоксаном, при сопоставимой плотности ($\rho = 0,92$; $\gamma_e = 1,79$), и демонстрирует промежуточные показатели по сорбции и степени набухания. Увеличение доли сшивки 1,7 октадиеном в С10 приводит к пропорциональному снижению сорбции и набухания. Показано, что с уменьшением длины сшивающего агента и повышением количества сшивающего агента в реакционной смеси формируется более плотная структура полимера. Коэффициенты газопроницаемости и проницаемость паров находятся в хорошем соответствии с полученными сорбционными данными.

Селективность компонент ЛОС/азот сшитых С10 увеличивается с повышением концентрации и длины углеводородного сшивающего агента. Однако, большее значение в данном случае имеет не сама по себе селективность, которая может изменяться в зависимости от разделительной задачи, а относительное падение селективности при переходе от индивидуальных компонентов к смесям. С этой точки зрения наилучшим сшивающим агентом для С10 оказался винил-терминированный ПДМС – относительное изменение селективности находилось в пределах экспериментальной погрешности.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант №23-79-10265.



ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЫТАЛКИВАНИЯ МОНОВОЛОКНА ИНДЕНТОРОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНО-МАТРИЦА

Гуляев А.И., Сбитнева С.В.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

E-mail: gulyaevai@viam.ru

Ключевые слова: полимерный композит, адгезия, граница раздела, наноиндентирование.

В работе обобщены результаты исследования адгезионной прочности волокно-матрица в полимерных композитах различного состава в исходном состоянии и после воздействия внешних факторов. На протяжении последних десятилетий активно ведутся научно-исследовательские работы, направленные как на совершенствование методов управления взаимодействием волокно-матрица, так и на разработку способов определения величины прочности адгезионной связи. К настоящему времени разработано более десяти принципиально различающихся способов экспериментального определения адгезионной прочности волокно-матрица в композиционных материалах. Значения адгезионной прочности, полученные для одних и тех же систем разными методами, зачастую существенно различаются. Большинство исследователей объясняет данное явление различием физического смысла полученных результатов.

В серии исследований прочность адгезионной связи (напряжение сдвига по границе волокно-матрица) определяли методом выталкивания единичных волокон индентором из утоненного образца полимерного композита и контроле корректности проведения эксперимента методами микроскопии. Напряжение вычисляли как отношение максимальной нагрузки к площади адгезионного контакта, принимая допущение об однородном напряженном состоянии граничного слоя волокно-матрица при воздействии индентора. Методы конфокальной сканирующей лазерной и растровой электронной микроскопии применяли для подтверждения адгезионного характера разрушения и измерения толщины образца в зоне индентирования.

Представлены результаты экспериментального определения адгезионной прочности волокно-матрица для углепластиков на основе различных эпоксидных матриц и волокон, различающихся диаметром, формой поперечного сечения и морфологией поверхности. Применяемые матрицы различались концентрацией термопластичного модификатора (различных полисульфонов) и фазовой морфологией. Углепластики на основе матрицы с меньшей концентрацией термопластичного модификатора характеризуются большей чувствительностью к изменению морфологии поверхности и диаметра углеродного волокна марки.

Приведены значения адгезионной прочности волокно-матрица, а также электронно-микроскопические данные о микроструктуре полимерной матрицы и межфазного слоя для эпоксидного стеклопластика в исходном состоянии и после воздействия различных климатических факторов. В исходном состоянии величина адгезионной прочности составила 94 ± 20 МПа. После тепловлажностного старения до равновесного влагосодержания, составившего 0,55%, адгезионная прочность падает до 82 ± 8 МПа. Последующая сушка способствовала полному восстановлению адгезионной прочности до значения 95 ± 13 МПа. Однако воздействие термоциклирования привело к падению определяемой характеристики до 77 ± 9 МПа. Таким образом, наиболее значимое падение адгезионной прочности наблюдали для образца после тепловлажностного старения и последующего термоциклирования.

Представлены результаты исследования структуры и адгезионной прочности волокно-матрица полиимидного углепластика в исходном состоянии и после температурного воздействия. В исходном состоянии величина адгезионной прочности составила 114 ± 15 МПа. После 1000 циклов нагрева до 280°C и охлаждения до комнатной температуры адгезионная прочность падает до 100 ± 11 МПа. Экспонирование при 320°C в течение 200 часов приводит к снижению адгезионной прочности до 95 ± 16 МПа. Наибольший рост пористости и наиболее выраженное падение адгезионной прочности наблюдали после теплового старения при 320°C в течение 200 часов.

Для всех исследованных ПКМ показано, что напряжение сдвига по границе раздела волокно-матрица не зависит от толщины образца. Следовательно, в диапазоне параметров проведения эксперимента, в котором технически осуществимо определение адгезионной прочности волокно-матрица методом выталкивания моноволокон индентором, измеряемая величина может рассматриваться как размерно-независимая.



УДК 547.592.661.7

СИНТЕЗ ЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ МАННИХА

Расулов Ч.К.¹, Нагиева М.В.¹, Гурбанова У.Р.¹, Мовсумова А.Х.¹, Агаева П.А.²

¹ Институт нефтехимических процессов МНО Азербайджана

² Бакинская высшая школа нефти

E-mail: ulviyyagurbanova01@gmail.com

Ключевые слова: фенол, о-хлорфенол, 1(3)-метилциклогексен, катализаторы, циклоалкилирования, анилин, 2-гидрокси-3(5)-циклоалкилбензилфениламин, основания манниха.

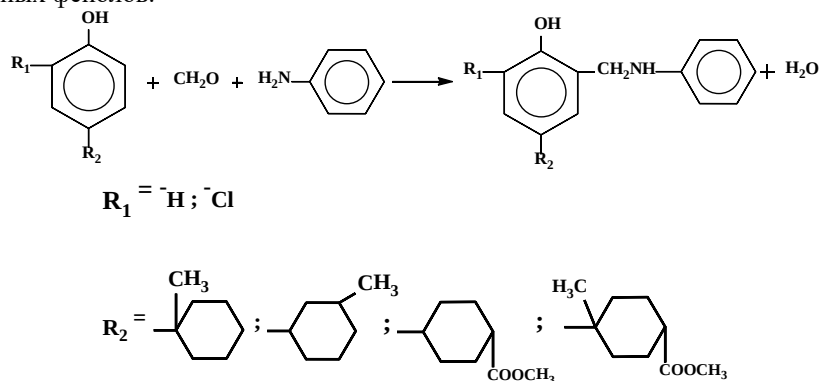
Простота методов синтеза оснований Манниха, их высокая реакционная способность, а также широкие возможности практического применения получаемых продуктов создают предпосылки для расширения их ассортимента и осуществления различных химических превращений. Эти соединения представляют значительный интерес для полимеров и органической химии, поскольку могут выступать в качестве промежуточных соединений при синтезе новых функциональных материалов, биологически активных веществ, а также специализированных химических реагентов.

В данной работе исследовано взаимодействие фенола и о-хлорфенола с 1(3)-метилциклогексенами и метиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты в присутствии цеолитсодержащих катализаторов Цеокар-2 и КН-30. Особое внимание уделено влиянию каталитической среды на выход и селективность целевых циклоалкилфенольных соединений, а также оптимизации условий синтеза.

Синтез 2-гидрокси-3(5)-циклоалкилбензилфениламинов проводили взаимодействием циклоалкилфенолов с формальдегидом и анилином при 75–80°C, что обеспечивало селективное образование целевых соединений. Проанализировано влияние структуры исходных циклоалкилфенолов на реакционную способность и свойства продуктов. Оптимизированные параметры позволили достичь выхода 71.3–82.6%, подтверждая эффективность метода. Полученные соединения перспективны для органической химии, фармацевтики, материалов специального назначения и химической промышленности.

Одним из важных аспектов исследования стала оценка антиоксидантной активности полученных 2-гидрокси-3(5)-циклоалкилбензилфениламинов. Проведенные испытания подтвердили их способность эффективно ингибировать окислительные процессы, что открывает перспективы их применения в различных отраслях, включая фармацевтическую, косметическую и химическую промышленность. Высокая антиоксидантная активность данных соединений позволяет рассматривать их в качестве потенциальных стабилизаторов органических материалов и полимеров, ингибиторов коррозии, а также биологически активных добавок.

Результаты подтверждают высокую эффективность цеолитсодержащих катализаторов и перспективность дальнейшей модификации полученных соединений для практического применения. Исследование открывает новые возможности для разработки эффективных методов синтеза и использования циклоалкилзамещенных фенолов.



Процесс взаимодействия фенолов с 1(3)-метилциклогексенами и метиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты был детально изучен в широком диапазоне температур – от 80 до 140°C. Реакцию проводили в течение 2–6 часов, изменяя молярное соотношение фенола к циклену в пределах 1:2, 1:1, 2:1 моль/моль. В качестве катализатора использовали соединения в количестве 5–15% от массы исходного фенола, что позволяло регулировать скорость реакции и повышать ее селективность. В результате экспериментов были установлены оптимальные условия, обеспечивающие выход целевых продуктов в пределах 68.4–77.5%. Это свидетельствует о высокой эффективности процесса.



ГОРЮЧЕСТЬ И БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ

Беева Д.А.¹, Беев А.А.¹, Борисов В.А.², Хаширова С.Ю.¹, Гучинов В.А.¹

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² НИИ Химической Технологии Госкорпорации Росатом

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: термопласт, слоистые силикаты, наноккомпозит, горючесть, газопроницаемость.

По результатам исследований, относящимся к наноккомпозитам, показано, что системы на основе слоистых силикатов могут быть успешно применены для решения проблемы снижения горючести полимеров.

Ряд результатов, относящихся к термическому анализу полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов в динамических условиях нагревания, представлен в работах Gilman. Исследованные системы полимерных наноккомпозитов показали значительный рост термостабильности, определяемой по температурам, соответствующим началу разложения, 50 % потере массы и максимальной скорости потери массы, $dm/dT = \max$, при условии, когда $d^2m/dT^2=0$. Так, например, для наноккомпозита полиметилметакрилата на основе монтмориллонита с 10 масс. %, согласно работе, температура начала деструкции превысила на 80 °С соответствующую температуру начала разложения исходного полиметилметакрилата. Burnside и Giannelis сообщили об увеличении температуры 50 % потери массы при термодеструкции наноккомпозита полидиметилсилоксана, содержащего 10 масс. % модифицированной слюды, на 140 °С по сравнению с исходным полидиметилсилоксаном.

В работе показано, что температура деструкции для наноккомпозитов полибутилентерефталата, полиэтилентерефталата растет с увеличением содержания слоистого силиката. Также было отмечено увеличение коксового остатка с увеличением содержания слоистого силиката в наноккомпозите.

В работе приведены данные, описывающие процесс горения целого ряда полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов. Среди них в первую очередь можно отметить классические результаты, полученные на нейлоне-6. Отметим, что тепловыделение для наноккомпозита нейлона-6 в отличие от чистого нейлона является более медленным процессом, который лимитируется скоростью термической деструкции полимера. Значения эффективной теплоты сгорания для нейлона-6 и наноккомпозита на его основе практически совпадают и равны 30 МДж/кг; это свидетельствует об отсутствии процессов газофазного ингибирования горения наноккомпозитов и об исключительно твердофазном характере огнезамедления.

Полученные результаты позволили отметить общую тенденцию в двукратном понижении скорости тепловыделения, а также в постоянстве значений суммарного тепловыделения и средней теплоты сгорания. Характерной особенностью является понижение периода индукции воспламенения для всех наноккомпозитных образцов по сравнению с исходными полимерами.

Этот факт может быть напрямую связан либо с начальным уменьшением термостабильности системы за счет термодеструкции небольшого количества остаточных алкиламмониевых производных (250 °С), либо с каталитическим ускорением процесса терморазложения.

В настоящее время для объяснения влияния слоистых силикатов на процесс горения полимеров предлагается два механизма понижения горючести. Один из них обусловлен формированием карбонизованного слоя, влияющего на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшает максимальную скорость тепловыделения.

К другим перспективным характеристикам слоистосиликатных наноккомпозитов, можно отнести пониженную влаго- и газопроницаемость, высокую ионную проводимость. Изменение барьерных свойств наноккомпозитных материалов связано с природой слоистых силикатов.

Силикатные слои непроницаемы для молекул жидкости и газа, они являются естественным барьером на пути молекул. Понижение газопроницаемости наноккомпозиционных материалов происходит по аналогичному механизму. Поэтому коэффициент диффузии у слоистосиликатных наноккомпозитов уменьшается в несколько раз по сравнению с коэффициентом диффузии исходных полимеров.



УДК 541.64:66.095.26

ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Панов Н.М., Фазлыев А.Р., Клинов А.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Ключевые слова: поливиниловый спирт, полиуретановые иономеры, взаимопроникающие полимерные сетки, первапорационные мембраны, надмолекулярная структура.

Процессы разделения жидких смесей входят в состав многих промышленных технологий. Зачастую эти процессы связаны с большими затратами энергетических и материальных ресурсов. Мембранные технологии преодолевают многие недостатки традиционно используемых в промышленной технологии процессов разделения жидких смесей. Одним из мембранных процессов разделения жидких смесей является первапорация. Успешность практического применения первапорации для разделения тех или иных жидких смесей зависит от разделительных характеристик селективного слоя мембраны. Важнейшими из этих характеристик являются поток и селективность. Выбор материала для селективного слоя мембраны является непростой задачей ввиду большого количества известных в настоящее время и вновь синтезируемых материалов.

Одним из наиболее эффективных материалов для изготовления первапорационных мембран является поливиниловый спирт (ПВС), который может использоваться для обезвоживания водно-спиртовых смесей в качестве одного из компонентов селективного слоя первапорационных мембран. При этом ПВС образует основу полимерной матрицы благодаря своим физическим и химическим свойствам, таким как хорошая устойчивость к высоким температурам и химическим воздействиям, низкая теплопроводность. Эти свойства делают его оптимальным выбором для создания мембран, сочетающих селективность и надежность в условиях промышленной эксплуатации [1-2].

В данной работе исследованы первапорационные характеристики однослойной мембраны, полученной с использованием сшиваемого малеинового ангидридом ПВС (ПВС-МА) и двухслойной мембраны с нижним слоем на основе ПВС-МА и верхним слоем, представляющим собой полиуретановые иономеры (АЭФК-ПУ) на основе фосфорорганических полиолов (АЭФК). Синтез АЭФК осуществлялся с использованием триэаноламина, *орто*-фосфорной кислоты и полипропилен-оксида. Экспериментальные исследования обезвоживания изопропанола массовой долей 0,85 на разработанных мембранах проводились на лабораторной первапорационной установке при температурах 40 °С и 60 °С и давлении со стороны пермеата 20 мм рт. ст. (абс.). Результаты исследования показали, что поток пермеата через однослойную мембрану ПВС-МА при 40 °С составлял около 2,5 кг/м²·ч, при этом коэффициент разделения не превышал значения 100. С увеличением температуры на 20 °С поток пермеата увеличивался (в ~2,8 раза), а коэффициент разделения падал на 20%. Поток пермеата и коэффициент разделения однослойной мембраны АЭФК-ПУ при температурах 40 °С и 60 °С, по сравнению с мембраной ПВС-МА был ниже более чем в 2 раза.

Двухслойные мембраны из ПВС-МА и АЭФК-ПУ показали более чем 5 кратное увеличение коэффициента разделения, тем не менее поток пермеата был на порядок меньше, чем на однослойных мембранах. Результаты исследования демонстрируют, что двухслойные мембраны на основе композитов ПВС-МА и АЭФК-ПУ обладают повышенными разделительными характеристиками в процессе первапорации водно-спиртовых растворов по сравнению с однослойными аналогами. Синергетический эффект комбинации материалов, вероятно, обусловлен селективностью ПВС-МА к воде за счет гидрофильных групп, механической стабильностью АЭФК-ПУ, предотвращающей набухание мембраны и оптимизацией транспорта компонентов через границу раздела слоев.

С использованием атомно-силовой микроскопии, динамического механического и термомеханического анализа, температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости было установлено, что при изготовлении мембранного материала на границе раздела ПВС-МА и АЭФК-ПУ в условиях набухания полимеров в ацетоне происходит вовлечение ПВС-МА в матрицу АЭФК-ПУ с последующим формированием взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС).

Таким образом, формирование ВПС на основе ПВС-МА и АЭФК-ПУ позволяет совместить преимущества каждого материала и создать синергетический эффект, что подтверждается увеличением коэффициента разделения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-23-00003.



МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Давлетбаева И.М.¹, Зыонг Т.М.¹, Пупышева У.А.², Гимадеева М.И.¹, Ибрагимова А.Р.¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

² Казанский государственный энергетический университет

E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Ключевые слова: сегментированные полиуретаны, координационные соединения, электрофизические свойства, надмолекулярная структура.

Разработка металлокоординированных макромолекул является перспективным направлением в связи с возможностью влияния на технические свойства и достижения определенных специальных свойств для модифицированных полимерных материалов. Основной проблемой здесь является создание возможностей для фиксации ионов металлов в полимерной матрице. Для этого полимер должен содержать функциональные структурные элементы, способные вступать в координационное взаимодействие. Интересным объектом для металлокомплексного структурирования оказались полиуретаны. Использование для координационного связывания сетчатых литевых полиуретанов металлокомплексных систем (МК), получаемых на базе хлоридов переходных металлов переменной валентности с некоторыми органическими восстановителями явилось способом значительного воздействия на их электрофизические свойства. Наиболее изученной оказались МК, получаемые с использованием хлорида меди и N,N'-ди-этилгидроксиламина. Установлено, что при взаимодействии уретанового преполимера с МК происходит формирование жестких блоков координационно-связанных азогрупп, оказывающих значительное влияние как на надмолекулярную организацию полиуретанов, так и на комплекс их физико-механических свойств. Металлокомплексное структурирование полиуретанов приводит к скачкообразному уменьшению их удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) с $5 \cdot 10^{12}$ Ом·см до $8 \cdot 10^8$ Ом·см при содержании металлокомплекса в пределах 0,1-0,5%. Решение проблемы понижения удельного объемного и поверхностного электрического сопротивления для полиуретановых двухкомпонентных покрытий путём введения МК в уретанообразующую систему не имело успеха. Это обусловлено тем, что при формировании тонкоплёночного материала с участием изоцианатов, на поверхности идут в большей степени реакции изоцианатов с водой. В результате того, что реакции изоцианатов и уретановых групп с МК на поверхности практически не протекают строение внутреннего и внешнего слоя покрытия отличаются. Следствием этих особенностей формирования тонкоплёночных образцов оказалось невозможным применить разработанный подход для создания полиуретановых плёнок с пониженными значениями удельного объемного и поверхностного электрического сопротивления.

В данной работе значительное воздействие на электрофизические характеристики полиуретановых покрытий было достигнуто путём металлокомплексного связывания сегментированных полиуретанов, проявляющих способность к растворению в органических средах. Сегментированные полиуретаны (СПУ) представляют собой линейные блок-сополимеры, состоящие из чередующихся мягких и жестких сегментов, связанных между собой посредством уретановых групп. Мягкие сегменты обычно состоят из длинноцепочечных простых или сложных олигоэфирдиолов, либо терминированных гидроксильными группами олигомерных полибутADIенов. Мягкие сегменты гибкие при низких температурах и устойчивы к погодным условиям и растворителям. Напротив, жесткие сегменты представляют собой блоки, сформированные на основе симметричных (в большинстве случаев ароматических) диизоцианатов и низкомолекулярных диолов, называемых удлинителями цепи. Уретановая связь (-NH-C(O)-O-) образуется в результате реакции диизоцианата с длинноцепочечным диолом и с удлинителем цепи. Пространственная полимерная сетка СПУ формируется исключительно как результат межмолекулярных водородных взаимодействий между уретановыми группами соседних макромолекул. При температуре окружающей среды стекловидные и/или полукристаллические твердые сегменты объединяются, образуя домены жестких сегментов, которые действуют как физические поперечные связи и предотвращают возникновение пластического течения. Эти домены жестких сегментов благодаря своей твердости и водородным связям проявляют, кроме того, функцию частиц наполнителя в матрице мягких сегментов.

Было установлено, что в результате воздействия МК на СПУ происходит координационное связывание СПУ с уретановыми группами. В результате макромолекулы притягиваются за счет диполь-дипольных взаимодействий к соответствующему заряду металлокомплексов, которые в результате кооперативного эффекта приводят к ориентации и самоорганизации макроцепей относительно друг друга.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИШ «ПромХимТех» «Передовые технологии получения эластомеров» с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы ФГБОУ ВО «КНИТУ».



УДК 541.64:66.095.26

ФОСФОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Давлетбаев Р.С.², Низамов А.А.², Ярмоленко О.В.³, Сазонов О.О.¹, Давлетбаева И.М.¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

² Казанский государственный энергетический университет

³ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: SazonovOO@corp.knrtu.ru

Ключевые слова: полиуретановые иономеры, электрофизические свойства, гель-полимерные электролиты, надмолекулярная структура.

В зависимости от состава полимерные электролиты принято классифицировать на твердые полимерные электролиты и полимерные гелевые электролиты (ГПЭ). К настоящему времени в качестве материала матрицы ГПЭ предложены различные полимеры, многие из которых с учетом областей их применения можно считать универсальными. Гелевые электролиты на основе полиэтиленоксида, поликарбоната, полиакрилонитрила, полиметилметакрилата, поливинилиденфторида, сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом хорошо изучены. ГПЭ на основе этих полимеров демонстрирует достаточно высокие значения ионной проводимости (10^{-4} – 10^{-3} См см⁻¹). В последнее время возрос интерес к ГПЭ на основе полиуретанов (ПУ), проводимость которых достигает более 10^{-4} См см⁻¹.

Ранее в наших работах на основе аминокэфиров орто-фосфорной кислоты (АЭФК), модифицированных фталевым ангидридом (ФА) и полиизоцианатом алифатической природы получены ПУ матрицы иономерной природы для гелевых электролитов с ионной проводимостью, достигающей $2,1 \cdot 10^{-3}$ См см⁻¹ при комнатной температуре. Установлено, что транспорт положительно заряженных ионов через полимерную матрицу происходит за счет образования кластеров фосфорно-кислотных групп и объединения их в катион-проводящие каналы. Введение карбоксилат-анионов путем модификации АЭФК фталевым ангидридом приводит к увеличению размера катион-проводящих каналов и повышению подвижности ионов лития в гелевом электролите. В связи с тем, что наличие ароматического фрагмента в составе ПГА ограничивает подвижность карбоксильных групп и снижает вероятность их вовлечения в катионпроводящие каналы, в данной работе фталевый ангидрид был заменен на янтарный ангидрид (ЯА). Синтезированы и исследованы полиуретановые гель-электролиты на основе разветвленных аминокэфиров ортофосфорной кислоты, модифицированных янтарным ангидридом (АЭФК-ЯА). Проведен сравнительный анализ эффективности полиуретановых иономеров на основе АЭФК-ЯА и АЭФК-ФА в качестве полимерной матрицы для гелевых электролитов. Для синтеза АЭФК были использованы триэтанолламин (ТЭА), полипропиленоксид (ММ=2000) и ортофосфорная кислота.

Введение карбоксилсодержащего фрагмента в разветвленную структуру АЭФК в результате использования алифатического ангидрида приводит к увеличению ионной проводимости АЭФК-ЯА-ПУ по сравнению с АЭФК-ПУ почти в 4 раза. Наибольшие значения проводимости АЭФК-ЯА-ПУ наблюдаются при соотношении [ЯА]:[ТЭА]=1,8. В области начала увеличения ионной проводимости образцов АЭФК-ЯА-ПУ наблюдается скачкообразное увеличение динамической вязкости и плотности АЭФК-ЯА. Столь высокий рост показателей плотности и вязкости позволяет судить о существенном вкладе карбоксильных групп в межмолекулярные взаимодействия с участием АЭФК-ЯА. Объединение фосфат-анионов в кластеры и введение карбоксилат-анионов в структуру кластеров приводят к изменению упаковки соответствующих макромолекулярных образований. Увеличение ионной проводимости при этих эффектах подтверждает, что ионная проводимость определяется размером, длиной и, соответственно, подвижностью катионов в протон-проводящих каналах. Результаты исследований ТМА и ДМА свидетельствуют о более прочной упаковке протон-проводящих каналов в АЭФК-ЯА-ПУ по сравнению с АЭФК-ЯА-ПУ и АЭФК-ПУ. Выявленная закономерность является дополнительным подтверждением повышенной сегрегации полипропиленоксидного компонента в собственную микрофазу в АЭФК-(0,2–3,0)ЯА-ПУ. Согласно вольтамперометрическим исследованиям, верхняя граница окна электрохимической стабильности (относительно Li⁺/Li) ГПЭ на основе АЭФК-1.8ЯА-ПУ составляет 4,95 В соответственно. Ячейка Li/ГПЭ/LiOTAP продемонстрировала свою работоспособность в течение 100 циклов заряда-разряда. При этом разрядная емкость в течение первых 30 циклов изменялась от 350 до 140 мА·ч·г⁻¹. Также при этом количестве циклов наблюдалась стабилизация среднего потенциала ячейки на уровне 1,4 В. Затем емкость плавно снижалась к 100-му циклу, устанавливаясь на уровне 100 мА·ч·г⁻¹.

Благодарность

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан».



ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОСТАТОЧНЫХ МОНОМЕРОВ В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЗУБНОГО ПРОТЕЗИРОВАНИЯ

Давыдова Е.С., Курбатов В.Г.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: miss.kat-davydova@yandex.ru

Ключевые слова: метилметакрилат, полиметилметакрилат, акриловая смола, остаточные мономеры.

Зубные протезы представляют собой одно из самых важных стоматологических изобретений, служащих для замены потерянных зубов. Основные материалы, используемые при их создании, должны быть уникальными с точки зрения их свойств. Они должны обладать биологической совместимостью с тканями полости рта человека и быть устойчивы к воздействию слюны и продуктов питания. Материалы не должны вызывать аллергию, изменять вкусовые ощущения, иметь запах. Их прочность, упругость, эластичность и истираемость должны быть приближены к замещенным тканям. Кроме того, важным требованием является использование материалов, максимально приближенных по своему цвету и виду к естественным зубам и деснам. Акриловые полимеры применяются для изготовления базисов мобильных протезов, искусственных зубов, временных коронок и мостов, а также мобильных ортодонтических аппаратов, obturаторов и челюстно-лицевых протезов.

Однако, как показывают исследования, остаточные мономеры в акриловых материалах могут вызывать аллергические реакции, которые проявляются в воспалении слизистой оболочки полости рта. Главной причиной возникновения аллергии является остаточный мономер, содержание которого может увеличиваться при нарушении процесса полимеризации. Поэтому снижение концентрации остаточного мономера является актуальной задачей для науки.

В данном исследовании, с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии был проанализирован состав материалов для зубных протезов. Установили, что в состав жидкой фазы материала входят – метилметакрилат и триметакрилаттриметилпропана в качестве полимеризационноспособных мономеров. В состав порошкообразной фазы материала входит сополимер этилметакрилата и метилметакрилата. В качестве инициатора используется перекись бензоила. Последующая обработка сформированного материала для протезирования в сушильном и вакуумном шкафах, УФ- и микроволновым излучением позволило снизить концентрацию остаточного мономера с 1,06 мг/мл до 0,35 мг/мл. При этом показано, что использование микроволнового излучения является наиболее оптимальным способом удаления остаточного мономера. Это обусловлено тем, что с использованием микроволнового излучения за 5 минут удастся получить результаты соизмеримые с выдержкой в сушильных шкафах в течение 6 часов. С помощью оптической микроскопии была изучена поверхность образцов до и после удаления остаточных мономеров. Показано, что изменения цвета не происходит только на образцах, в которых удаление остаточного мономера осуществлялось микроволновым и УФ - излучением. До обработки акрилового материала его поверхность имеет небольшое количество пор. После обработки в сушильном и вакуумном шкафах количество пор и их размеры визуально увеличились, что свидетельствует о выделении остаточных мономеров непосредственно с поверхности композиции. После воздействия УФ и микроволнового излучения количество и размеры пор визуально не изменились, остаточный мономер не выделился с поверхности объекта исследования.

Благодарность

Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.



ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ СО СВОЙСТВАМИ АГЕНТОВ ТРАНСФЕКЦИИ ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ДОСТАВКИ ПОЛИНУКЛЕОТИДОВ

Давыдов Р.Э., Будушина Е.М., Костандян Е.С., Дятлов В.А.

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

E-mail: davydov.r.23@mail.ru

Ключевые слова: агенты трансфекции, носители для генной терапии, гребнеобразные полимеры на основе полисахаридов, диальдегидгиалуриновая кислота, диальдегидгидроксиэтилкрахмал, полиэтил-2-цианоакрилат.

Способом анионной полимеризации в водной среде синтезированы гребнеобразные полимеры, имеющие основную полисахаридную цепь и привитые фрагменты полиэтил-2-цианоакрилата.

Развитие современных средств внутриклеточной доставки лекарств требует создания полимеров-носителей лекарственных средств, способных доставлять чувствительные к гидролизу физиологически активные вещества внутрь клеток-мишеней в обход механизмов фаго- и пиноцитоза. Реальной альтернативой наноконпурскулярным носителям, использующимся в настоящее время для внутриклеточной доставки лекарств, можно рассматривать агенты трансфекции. Такие полимеры имеют в своей структуре азотосодержащие нуклеофильные группы, образующие лабильные комплексы с билипидным слоем отрицательно заряженной плазмолеммы клеток-мишеней. Результатом является образование окон (fenestrations) в поверхностном аппарате клетки, через которые внутрь могут проникать самые разнообразные физиологически активные вещества, включая матричную РНК и ДНК, на которых внутри клетки могут синтезироваться сигнальные пептиды, изменяющие общий гормональный фон и вызывающие локальный рост и дифференциацию стволовых клеток в те или иные служебные ткани организма. В качестве примера можно привести внутриклеточный синтез морфогенетических белков в рибосомах на соответствующих плаزمидках, доставленных внутрь клеток вышеуказанными гребнеобразными агентами трансфекции. Таким образом, было осуществлено локальное накопление в месте травмы костного морфогенетического белка BMP-2, инициирующего дифференциацию клеток по костному пути с образованием новой костной ткани в месте перелома. Известные агенты трансфекции, такие как полиэтиленмин, хорошо себя зарекомендовали в экспериментах на культурах клеток, однако в условиях живого организма они не применимы из-за комплексообразования с разнообразными молекулами, находящимися в межклеточном матриксе. Гребнеобразные полимеры лишены этого недостатка вследствие особого механизма действия. Привитые поли-2-цианоакрилатные нуклеофильные фрагменты способны глубоко погружаться в поверхностный аппарат клетки, покрытый надмембранными полисахаридами, при этом доставляя внутрь клетки физиологически активные вещества, связанные ковалентно с основной полисахаридной цепью полимера. Возможность связывания полимерного носителя с физиологически активными веществами обеспечивается предварительным окислением части ангидроглюкозных звеньев по реакции Малапрада с образованием диальдегидполисахаридов. Таким образом, агенты трансфекции играют двойную роль, являясь одновременно вектором целевого транспорта, обеспечивающим трансмембранный переход, и полимером-носителем физиологически активного вещества, которое ковалентно связано и не может быть случайно заменено непредсказуемым компонентом внутриклеточного матрикса.

Настоящая работа посвящена синтезу гребнеобразных полимеров-носителей лекарственных средств на основе двух широко известных полисахаридов медицинского назначения: гидроксиэтилкрахмала и гиалуриновой кислоты. На первой стадии проводили реакцию периодатного окисления полисахаридов по реакции Малапрада с образованием реакционноспособных диальдегидгидроксиэтилкрахмала и диальдегидгиалуриновой кислоты соответственно. Эти полимеры способны связывать большинство физиологически активных веществ, содержащих в своей структуре первичные и вторичные аминогруппы, с образованием полимерных циклических оснований Шиффа. Эта реакция выбрана, поскольку её продукты способны внутри клетки выделять физиологически активные соединения в неизменном виде. Это выгодно отличает данный способ от многочисленных известных реакций ковалентного связывания, приводящих к образованию устойчивых соединений, которые внутриклеточно распадаются с образованием гликозилированных молекул, активность которых трудно поддаётся прогнозированию. Окисленные звенья в полисахаридах замкнуты в циклические полуацетали. На второй стадии полимер-носитель используется в качестве инициатора анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата с образованием привитых гребнеобразных сополимеров, содержащих нуклеофильные нитрильные группы в боковых цепях.

Таким образом, синтезированные полимеры-носители содержат реакционноспособные функциональные группы в основной цепи связывающие лекарственные вещества и нуклеофильные нитрильные группы в боковых цепях, способные взаимодействовать с билипидным слоем плазмолеммы через поверхностный полисахаридный аппарат клетки.



СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Дементьев К.И., Атласов В.Р., Кузнецов П.С.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: kdementev@ips.ac.ru

Ключевые слова: переработка полимерных отходов, гетерогенный катализ, цеолитсодержащие катализаторы, катализаторы основного типа, метатезис.

Одним из направлений Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации по переходу к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике является создание технологий замкнутого углеродного цикла, предполагающих нулевой баланс потребляемого и выбрасываемого в атмосферу углерода. Переход к экономике такого типа возможен за счет постепенного отказа от ископаемых источников энергии одновременно с вовлечением в переработку возобновляемого сырья и углеродосодержащих отходов.

Полимерные отходы являются еще одним потенциальным типом углеродсодержащего сырья. Учитывая, что значительная часть полимеров используется в упаковке, при современном объеме производства и потребления пластмасс в современном мире уже накопились миллиарды тонн отходов синтетических полимеров, и это количество непрерывно увеличивается. Глубокая химическая переработка таких отходов является одной из глобальных задач мировой химической науки и промышленности. В то же время очевидно, что такая переработка может стать основой высокорентабельной отрасли, если используемые для этого методы и процессы будут не только эффективными, но и экологически чистыми, отвечающими строгим требованиям «зеленой химии».

Несмотря на большой объем проведенных научных работ в области химической переработки полиолефинов, а также наличие мер государственной поддержки этого направления в ряде стран, эффективные технологии переработки отходов полимеров до сих пор не созданы. Отчасти это связано с большим количеством стадий, необходимых для получения товарных продуктов нужного качества из отходов полимеров, а отчасти - с низкой стоимостью конечных продуктов, под которой обычно понимают моторные топлива. По этой причине необходимо создание научных основ конверсии отходов полимеров в продукцию с высокой добавленной стоимостью, например, полупродуктов и продуктов нефтехимии.

Изучены закономерности пиролиза полистирола в среде высокоароматичных углеводородных фракций – легкого (ЛГ) и тяжелого газойлей (ТГ) каталитического крекинга. Основным продуктом пиролиза является стирол; максимально достигнутый его выход составляет 84,4% на полимер при конверсии 93,8% в следующих условиях: температура 500 °С, время пребывания паров 2,61 с, концентрация полимера в ЛГ 15%. Полученное значение выхода стирола превышает сообщавшиеся в научной литературе ранее. Помимо стирола также образуется α -метилстирол с выходом до 10%.

Показана возможность селективного синтеза олефинов с терминальной двойной связью при пиролизе полиэтиленов различных типов, причем достигаемый выход α -олефинов составляет более 60% масс. Варьируя условия синтеза, а также тип применяемого катализатора, удается сдвигать максимум молекулярно-массового распределения олефинов в диапазоне C_6 - C_{15} . Термолиз полипропилена приводит к получению разветвленных олефинов C_6 - C_{15} , являющихся полными аналогами димеров, тримеров и других олигомеров пропилена с выходом до 90%. Среди продуктов термолиза полиолефинов получены также высокомолекулярные линейные (в случае полиэтилена) и высокоразветвленные (в случае полипропилена) олефины с молекулярной массой до 2 000 Да.

Полученные продукты могут найти широкое применение в нефтехимии: низкомолекулярные олефины – в качестве замены традиционного сырья в процессах производства линейных алкилбензолов, жирных кислот и спиртов, неодакановых кислот, а высокомолекулярные макромономеры – в качестве исходного субстрата для получения гребнеобразных полимеров, блок-сополимеров и функционализированных олигомеров различного назначения.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00557.



УДК 678

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Джабери А.¹, Дресвянина Е.Н.¹, Ваганов Г.В.²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

² Институт высокомолекулярных соединений ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт

E-mail: dzhaberi.A.679@suitd.ru

Ключевые слова: промышленные отходы, функциональные свойства, технологии переработки отходов, переработанные полимеры, композиты.

Актуальной задачей современного материаловедения является поиск экологически безопасных решений создания материалов, снижающих негативное влияние на окружающую среду. В этом контексте полимерные композиты, полученные на основе промышленных отходов, представляют собой инновационный подход, позволяющий уменьшить дефицит природных ресурсов и сократить объем отходов. Использование таких материалов, как зола-унос, металлургический шлак, сельскохозяйственные остатки и переработанные полимеры, способствует улучшению механических, термических и химических характеристик композитов, одновременно обеспечивая их экологическую безопасность.

Одним из ключевых аспектов разработки таких материалов является выбор оптимальных технологий переработки и совместимость различных отходов с полимерными матрицами. Например, добавление золы-уноса или шлака в состав полимеров повышает их термостойкость и жесткость, в то время как использование сельскохозяйственных волокон, таких как лен или конопля, снижает плотность материала и улучшает его биodeградацию. Важной задачей остается контроль над гомогенностью структуры композитов и предотвращение ухудшения их эксплуатационных свойств при повторной переработке.

Перспективы применения данных композитов обширны и охватывают такие отрасли, как строительство, автомобилестроение, упаковка и аэрокосмическая промышленность. Использование отходов в качестве наполнителей для полимерных композитов не только снижает себестоимость производства, но и сокращает углеродный след продукции. В автомобильной промышленности такие материалы позволяют снизить вес транспортных средств, а в строительстве – улучшить прочностные и теплоизоляционные характеристики строительных элементов.

Однако, несмотря на очевидные преимущества, существует ряд вызовов, препятствующих широкому внедрению таких материалов. Основными проблемами являются высокая степень неоднородности промышленных отходов, необходимость дополнительной обработки сырья, а также соответствие получаемых композитов нормативным требованиям различных отраслей. Для успешного развития данной технологии необходимо дальнейшее исследование свойств переработанных материалов, совершенствование методов модификации полимерных матриц и активное сотрудничество между научными учреждениями, промышленными предприятиями и государственными органами.

Таким образом, устойчивые полимерные композиты на основе промышленных отходов представляют собой перспективное направление в области материаловедения, способствующее внедрению принципов циркулярной экономики. Их применение может не только снизить нагрузку на природные ресурсы, но и создать новые технологические возможности для различных отраслей промышленности. Для успешного развития данной области требуется комплексный подход, включающий исследования, совершенствование нормативной базы и повышение осведомленности производителей и потребителей.



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПСЕВДОУЗЛОВЫХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Дмитрович А.Д.^{1,2}, Фатихова А.В.^{1,2}, Буглаков А.И.^{1,2}, Чертович А.В.^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

² ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

E-mail: dmitrovich.ad22@physics.msu.ru

Ключевые слова: псевдоузлы, ДНК, компьютерное моделирование, киссинг-петли, oxDNA, NUPACK, термодинамика.

Взаимодействия нуклеиновых кислот лежат в основе множества биологических процессов, включая формирование киссинг-петель (kissing loop) в ДНК — структур, где комплементарные одноцепочечные участки взаимодействуют без полного спаривания. Эти динамичные конфигурации играют ключевую роль в сайт-специфической рекомбинации и поддержании топологии ДНК, однако их предсказание осложнено насыщенностью водородных связей и конформационной гибкостью. Существующие термодинамические модели плохо описывают такие метастабильные состояния, а атомистическое моделирование остается чрезмерно ресурсозатратным.

В данной работе методом численного анализа (NUPACK) и крупнозернистого моделирования (oxDNA) изучены механизмы формирования псевдоузловых двухцепочечных ДНК-комплексов. Определены вторичные и третичные структуры взаимодействующих петель (kissing-loop), исследованы температурно-индуцированные конформационные переходы между различными геометрическими состояниями комплексов. Оптимизация трехмерной структуры проводилась с использованием алгоритмов Метрополиса-Гастингса и генетических алгоритмов с учетом термодинамических параметров (температура плавления, переход псевдоузел-дуплекс, угловая ориентация петель). Полученные данные верифицированы экспериментальными результатами флуоресцентного анализа с применением пары "флуорофор-гаситель" и электрофорезом.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 011-11-2023-111).



УДК 539.2

ВЛИЯНИЯ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА –ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Додина Е.П.^{1,3}, Ольхов А.А.^{2,3}, Тертышная Ю.В.^{1,3}, Подзорова М.В.^{1,3}

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН

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

³ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

E-mail: ekaterina_dodina@mail.ru

Ключевые слова: полигидроксibuтират, поливинилпирролидон, ультратонкие волокна, электроформование, окисление, УФ облучение.

В данном исследовании объектом изучения стали нетканые волокнистые материалы на основе полимеров поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) и поливинилпирролидона (ПВП), полученные методом электроформования из растворов на основе хлороформа. Под воздействием ультрафиолета полимеры подвергаются окислению, что приводит к изменению химической структуры и разрушению поверхности полимерных волокон. Такие изменения влияют на свойства волокон, включая их стабильность и взаимодействие с окружающей средой. Для изучения изменений в структуре и свойствах, вызванных УФ-облучением, и их последствий были применены несколько методов: инфракрасная спектроскопия ИК-Фурье, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА).

Нетканые материалы получали методом электроформования с помощью однокапиллярной установки (оригинальная установка, изготовленная в НИФХИ им. Л.Я. Карпова) из формовочных растворов с концентрацией полимеров от 0 % до 100 % содержания каждого компонента (напряжение 18,2-18,5 кВ, диаметр капилляра 2 мм).

Воздействие УФ-облучения было изучено, используя установку VL-6.LC Vilber Lourmat (длина волны 365 нм, две лампы, мощность лампы 6 Вт, расстояние от ламп источника до образцов 15 см) в течение 100 ч.

ДСК анализ проводили на приборе DSC 214 Polyma NETZSCH, диапазон температур от 20 °С до 230 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК) осуществлялась с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker с применением макромодуля методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Под воздействием ультрафиолета поливинилпирролидон подвергается окислению. Изменения в спектрах ИК-Фурье для поливинилпирролидона наблюдается в области 1500-1300 см⁻¹. Возникновение новых пиков скорее всего связано с образованием С=О групп, о чем свидетельствуют появление новых пиков в области 1500-1450 см⁻¹. Наблюдается изменение интенсивности полос, характеризующее эфирные группы ПГБ в области 1400-1000 см⁻¹, а также появляются новые полосы, которые относятся к колебаниям эфирных связей.

По ДСК термограммам уже после 50 часов воздействия УФ наблюдается увеличение энтальпии плавления ПГБ и уменьшении максимальной температуры плавления у обоих полимеров. Так температура плавления ПВП в исходном и облученном образце составляет 138 °С и 98,3 °С соответственно. Для ПГБ это же значение составляет 176,6 °С и 172,9 °С. Энтальпия плавления ПГБ в исходном и облученном состоянии составляет 84,11 Дж/г и 65,7 Дж/г. При первом охлаждении происходит изменение температуры плавления и энтальпии ПГБ, что говорит об изменении кристалличности ПГБ при воздействии УФ облучения. Значения составляют для ПГБ в исходном состоянии 108,4 °С, 95 Дж/г, для облученного образца 77,4 °С и 55,65 Дж/г.

Также была изучена морфология образцов до и после облучения с помощью оптической микроскопии с применением оптического микроскопа Olympus BX3M-PSLED (Япония), камера Olympus Sort Imaging Solutions LC30.

Благодарность

Исследование проводилось с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского университета им. Г.В. Плеханова.



АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ИХ МАЛОМ СОДЕРЖАНИИ В НАНОКОМПОЗИТАХ

Долбин И.В.¹, Козлов Г.В.¹, Долбин И.И.²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² Российский государственный университет туризма и сервиса

E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, кольцеобразные формирования, структура, свойства.

Полимерные нанокompозиты с ультрамалым содержанием углеродных нанотрубок (при объемной концентрации φ_n менее 0,01) показали ряд уникальных свойств. Так, обнаружено, что для нанокompозитов полиметилметакрилат/многослойные углеродные нанотрубки (ПММА/МУНТ), полученных методом радикальной полимеризации *in situ*, при $\varphi_n=0,0015$ МУНТ модуль упругости нанокompозита E_n увеличивается в 2 раза по сравнению с матричным ПММА. Кроме того, модуль упругости МУНТ $E_{нан}$ в 2,5 раза выше номинального модуля используемых МУНТ. Это требует выяснения структурных факторов, определяющих этот эффект.

Как известно, углеродные нанотрубки образуют в полимерной матрице нанокompозитов кольцеобразные формирования (кластеры) радиуса $R_{УНТ}$, величина которого определяется с помощью следующего перколяционного соотношения:

$$E_n / E_m = 1 + 11 \left[158 \varphi_n (R_{УНТ}^2 - 0,022) \right]^{1,7}, \quad (1)$$

где E_m – модуль упругости матричного полимера, а величина $R_{УНТ}$ определяется в мкм.

Используя аналогию между макромолекулами и МУНТ, можно определить длину «участка жесткости» A для кольцеобразных формирований МУНТ (аналога сегмента Куна) с помощью формулы:

$$R_{УНТ}^2 = \frac{L_{УНТ} A}{6}, \quad (2)$$

где $L_{УНТ}$ – длина МУНТ.

Степень анизотропии МУНТ α определяется так:

$$\alpha = A / d_{УНТ}, \quad (3)$$

где $d_{УНТ}$ – наружный диаметр МУНТ.

Эффективная величина α ($\alpha^{эф}$), равная 30-640 для нанокompозитов ПММА/МУНТ, оказалась существенно выше номинальной ($\alpha=72$), особенно при больших $R_{УНТ}^2$. Следует предположить, что в предложенной трактовке величина $\alpha^{эф}$ характеризует другое свойство МУНТ, а именно их реальную (эффективную) жесткость. Так, величина $E_{нан}$ равна:

$$E_{нан} = \alpha^{эф}. \quad (4)$$

Ранее было показано, что производная $dE_n/d\varphi_n$ равна:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} \approx E_{нан}. \quad (5)$$

Соотношение (5) указывает на важность параметров $E_{нан}$ или $\alpha^{эф}$, поскольку эффективность МУНТ в качестве наноуполнителя $dE_n/d\varphi_n$ по существу определяет качество нанокompозита.

Следовательно, при малых φ_n ($\varphi_n < 0,01$) можно получить структуру МУНТ в полимерной матрице с большими значениями $R_{УНТ}$, т.е. приближаются к линейной. Это обстоятельство приводит к характеристикам МУНТ, существенно превышающим их номинальные показатели.



УДК 615.46

БИОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ И МНОГОСЛОЙНЫЕ СИСТЕМЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ ГЛЮКОКОРТИКОИДОВ

Дубашинская Н.В.¹, Петрова В.А.¹, Белявская М.А.², Кудрявцев И.В.³, Гилевская К.С.², Скорик Ю.А.¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт»

² Институт химии новых материалов НАН Беларуси

³ Институт экспериментальной медицины

E-mail: dubashinskaya@gmail.com

Ключевые слова: полисахариды, полидиметилсилоксан, нанотрубки галлуазита, клобетазола пропионат, полислойные патчи.

Природные полисахариды, такие как хитозан, гиалуроновая кислота и каррагинан, широко применяются в биомедицине благодаря их биосовместимости, биоразлагаемости и низкой токсичности. Эти полимеры являются перспективными материалами для создания систем доставки лекарственных средств, обеспечивающих улучшенные биофармацевтические характеристики. В частности, включение глюкокортикоидов в биополимерные матрицы, включая пленки и электроформованные материалы, позволяет регулировать скорость высвобождения препарата, повышать его локальную биодоступность и минимизировать системную токсичность.

Для модификации механических свойств полимерных носителей и управления кинетикой высвобождения лекарственного вещества применяются различные органические и неорганические наполнители, такие как нанотрубки галлуазита, нановолокна бактериальной целлюлозы и оксиды металлов. В данной работе исследованы биокомпозитные матрицы на основе хитозана, допированные нанотрубками галлуазита или дезинтегрированными нановолокнами бактериальной целлюлозы. Установлено, что введение нанонаполнителей способствует повышению механической прочности полимерных систем как в сухом, так и в гидратированном состоянии, а также обеспечивает двухфазное высвобождение высокоэффективного глюкокортикоида клобетазола пропионата: около 60–70% препарата высвобождается в течение первых 0,5–1 часа, а полное высвобождение достигается за 6 часов.

Для реализации однонаправленного высвобождения биоактивных молекул разработаны многослойные системы, включающие защитную подложку из пористого полидиметилсилоксана, на которую последовательно наносились адгезионный слой желатина, лекарственно-содержащий слой (смесь желатина и хитозана) и наружный слой гиалуроновой кислоты или каррагинана. Полианионные полисахариды выполняли функцию мукоадгезивного покрытия, а также участвовали в образовании полиэлектролитных комплексов с положительно заряженными аминогруппами желатина и хитозана, что способствовало дополнительному контролю над высвобождением препарата.

Исследования кинетики высвобождения показали, что из бинарного слоя желатин/хитозан клобетазола пропионат полностью высвобождался в течение 2 часов, тогда как в системах с дополнительным покрытием из каррагинана или гиалуроновой кислоты за 4 часа высвобождалось 60% и 80% препарата соответственно. При этом *in vitro*-тесты на клеточной модели моноцитарного лейкоза человека (THP-1) продемонстрировали, что наличие наружного полисахаридного слоя усиливает противовоспалительную активность клобетазола пропионата.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном потенциале разработанных биополимерных матриц в качестве платформ для однонаправленного и контролируемого высвобождения глюкокортикоидов, что может быть использовано для создания эффективных и безопасных терапевтических систем локального действия.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке совместного гранта Санкт-Петербургского научного фонда (проект № 23-РБ-03-07) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X24СПБГ-001).



ФОТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2 ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Думина И.С., Сундарева Ю.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: ev2367@gmail.com

Ключевые слова: хитозан, наночастицы диоксида титана, пленки, прочность, биоразлагаемость, фотокаталитическая активность, УФ-свет.

Загрязнение окружающей среды микро- и нанопластиком, образующимся из не утилизируемых полимерных отходов, стимулирует как исследователей, так и производителей полимеров к разработке упаковочных материалов из возобновляемых биodeградируемых природных полисахаридов. Одним из наиболее привлекательных биополимеров является хитозан (ХТЗ), к преимуществам которого относятся - нетоксичность, способность к биodeградации, пленкообразующие и хелатообразующие свойства, возможность модификации. Однако пленки на основе ХТЗ являются хрупкими, имеют низкие механические свойства, высокую чувствительность к влаге. Улучшить функциональные свойства ХТЗ можно введением наночастиц (НЧ) неорганических компонентов. К ним, прежде всего, относятся НЧ TiO_2 , который является как и ХТЗ, биосовместимым и обладает фотокаталитической активностью. Кроме того, он проявляет барьерные свойства к УФ-излучению, может выступать в качестве противомикробного агента, подавляя рост микроорганизмов, за счет генерируемых при УФ-воздействии на его поверхности активных форм кислорода. В совокупности включение TiO_2 в композиции на основе полисахаридов при разработке упаковочных материалов может способствовать не только изменению прочностных свойств, но и увеличению срока годности пищевых продуктов.

Целью работы явилось получение биоразлагаемых пленок на основе ХТЗ, модифицированного НЧ TiO_2 , и исследование влияния конформационного состояния макромолекул ХТЗ, размеров и концентрации НЧ TiO_2 , а также УФ-излучения на комплекс свойств материалов. Наночастицы (НЧ) TiO_2 получали золь – гель методом из изопророксида титана в среде изопроропилового спирта. Методом рентгенофазового анализа установлено, что НЧ TiO_2 анатазную полиморфную модификацию. Дисперсии НЧ TiO_2 были введены в водно-уксуснокислые растворы ХТЗ с образованием устойчивых суспензий. Из них были получены пленки, содержащие от 0,5 до 10 масс. % TiO_2 относительно массы сухого полисахарида. Методом СЭМ установлено равномерное распределение НЧ TiO_2 в матрице ХТЗ. При этом происходит аморфизация пленок ХТЗ-НЧ TiO_2 . Присутствие НЧ TiO_2 приводит к существенному увеличению прочностных и теплофизических характеристик пленок ХТЗ. Максимальные напряжение и деформация при разрыве композиционных образцов составляют 122,4 МПа и 11,7 % против 36 МПа и 5,3 % для исходного ХТЗ. Высокие физико-механические показатели образцов наблюдаются при содержании в них НЧ TiO_2 менее 3 масс.%, далее происходит нарушение однородности их структуры и, как следствие, снижение их прочности. НЧ TiO_2 придают материалам дополнительный комплекс полезных свойств – светозащитные, обусловленные способностью TiO_2 поглощать УФ-излучение, антибактериальные и фотокаталитические вследствие образования активных форм кислорода (АФК) в результате негомолитического разрыва связи Ti-O при УФ-индуцированной одноэлектронной реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$. Появление ионов Ti^{3+} в материалах, а, следовательно, и АФК, при их облучении УФ-светом доказано по нарастанию интенсивности полосы их поглощения на длине волны 600 нм. При этом удивительным оказался рост прочности пленок в ~ 1.3 раза и постоянство краевого угла их смачивания водой на уровне 85 – 90° по мере увеличения времени УФ- воздействия. При этом паропроницаемость композиционных пленок также оставалась практически неизменной - в пределах 15 – 19 г/м²×сут. Доказана фотокаталитическая активность материалов в реакции деградации метилового оранжевого в воде: за 5 часов УФ-воздействия происходит снижение концентрации красителя в растворе на 40 %. Выявлено подавление развития патогенных бактерий *E.Coli* на поверхности пленок при световом воздействии.

Способность материалов к биоразложению установлена как в темноте, так и в условиях УФ-освещения пленок по потере их массы на 20-50 % при действии микромицета *A. Niger* в течение 4 недель. Глубина разложения пленок зависит от концентрации НЧ TiO_2 в пленках.

Совокупность полученных результатов демонстрирует высокий потенциал для разработки на основе композиции ХТЗ - НЧ TiO_2 фотоактивных биоразлагаемых упаковочных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ- 23-74-10069.



УДК 547.729

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА ГЛИКОЛИЗОМ МОЧЕВИНЫ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА

Елпашев А.С., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: elpashev1999@mail.ru

Ключевые слова: пропиленкарбонат, мочевины, катализатор, порядок реакции, кинетическое исследование.

Пропиленкарбонат (4-метил-1,3-диоксолан-2-он) является востребованным продуктом в химической промышленности. Область применения пропиленкарбоната достаточно широка – электролиты в литий-ионных аккумуляторах, синтез и модификация полимеров (получение алифатических поликарбонатов и модификация поликарбонатов на основе бисфенола А), алкоксилирование гидроксильных и аминных групп.

Классический метод получения пропиленкарбоната заключается во взаимодействии оксида пропилена с углекислым газом при повышенных давлениях (порядка 20 атмосфер) в условиях катализа четвертичными солями аммония. Йодид калия может использоваться в качестве сокатализатора. Сложность такого подхода заключается в чрезвычайной пожаро- и взрывоопасности окиси пропилена. Поэтому, поиск и исследование безопасных методов синтеза циклических карбонатов продолжается и в настоящее время.

Удобным синтетическим методом получения пропиленкарбоната является алкоголиз мочевины – взаимодействие мочевины с пропиленгликолем. Процесс не требует высоких давлений, а сырье является нетоксичными продуктами крупнотоннажной отечественной химической промышленности.

В литературе описано множество каталитических систем для проведения алкоголиза мочевины. В большинстве своем, катализаторы представляют собой кислоты Льюиса – акцепторы электронов. Однако, при воспроизведении экспериментов достичь заявляемых результатов не удастся.

Поэтому, нами были синтезированы образцы комплексов цинка с молочной кислотой и L-пролином (лактат и L-пролинат цинка соответственно), показавшие высокие значения выхода пропиленкарбоната (97 и 86 % соответственно).

В условиях катализа данными комплексами проведено кинетическое исследование алкоголиза мочевины. Основной задачей кинетического исследования является определение порядков реакции по реагентам.

Для определения порядка реакции мочевины методом избытка проведена серия экспериментов с варьированием начальной концентрации мочевины в 3-кратном мольном избытке пропиленгликоля. В результате экспериментов, порядок реакции равен единице.

Порядок реакции по пропиленгликолю определялся двумя способами – методом избытка и методом дифференцирования кинетической кривой.

Для определения порядка реакции по пропиленгликолю методом избытка проведена серия опытов с варьированием начальной концентрации пропиленгликоля в 2-кратном избытке мочевины. В результате экспериментов порядок реакции по пропиленгликолю равен нулю.

Порядок реакции по пропиленгликолю методом дифференцирования кинетической кривой также определялся с помощью эксперимента в 2-кратном избытке мочевины. В результате обработки эксперимента порядок реакции по пропиленгликолю равен единице.

Такая разница в результатах объясняется тем, что в случае метода избытков порядок реакции измерялся с помощью начальных скоростей реакции (скорость реакции за первые 30 минут) во избежание влияния побочных реакции на результаты. Порядок реакции методом дифференцирования кинетической кривой определялся по всей продолжительности реакции.

Мы предполагаем, что в начале реакции протекает разложение мочевины до изоциановой кислоты в присутствии катализатора. Пропиленгликоль на данной стадии не расходуется, поэтому и скорость реакции в начальный момент времени не зависит от его концентрации.

С целью определения изоциановой кислоты в реакционной массе проведены эксперименты по разложению мочевины в пропиленгликоле и в инертных растворителях – диметилсульфоксиде и пропиленкарбонате. Для фиксации изоциановой кислоты проведен анализ реакционной массы методом ИК-спектроскопии. В результате анализа обнаружен пик с полосой поглощения 2214 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям NCO-группы, что подтверждает образование изоциановой кислоты.

Порядок реакции по цинковым комплексам определен методом избытка и также равен единице. Таким образом, взаимодействие мочевины и пропиленгликоля имеет третий общий порядок реакции.

Благодарность

Исследование выполнено при материальной поддержке АО Химтраст, г. Нижнекамск



СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В 2D-СТРУКТУРЕ ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И СОЗДАНИЕ МОНОЛИТНЫХ АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ермолаев Д.А.^{1,2}, Симонов-Емельянов И.Д.¹

¹ *Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА*

² *НПО Стеклопластик им. Н.Н. Трофимова*

E-mail: d.ermolaev@npstek.ru

Ключевые слова: армированные пластики, свободный объем, свободное пространство, структура ткани, параметры структуры, распределение свободного объема.

При создании монолитного армированного полимерного композиционного материала (АрПКМ) необходимо обеспечить полное заполнение свободного объема, образованного структурой армирующего волокнистого наполнителя, полимерным связующим, для получения бездефектной не пористой структуры.

В работе приведены теоретические основы формирования свободного пространства в гетерогенных армирующих наполнителях, в соответствии с иерархическими уровнями организации их структуры.

Проведено деление свободного объема в 2D-структуре на функциональные составляющие и его параметрическое описание.

Предложено описание структуры стеклотканей (2D-структура) с помощью геометрических параметров: диаметр нити, высота волны изгиба, геометрическая плотность. На основании геометрических параметров строения ткани рассчитан общий свободный объем и его распределение в структуре конструктивных стеклотканей различных марок, в соответствии с направлениями армирования (по основе, утку).

Анализ данных по распределению свободного объема позволил предложить рекомендации, направленные на оптимизацию технологических параметров процесса пропитки, для обеспечения полного заполнения свободного пространства полимерным связующим, что позволяет получать монолитный АрПКМ с заданными свойствами.



УДК 544.773.432

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ИЗ КОЛЛАГЕНА, ЖЕЛАТИНА И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ДЕФЕКТОВ МЯГКИХ ТКАНЕЙ

Ерохина А.Г., Ефремов Ю.М.

Институт регенеративной медицины, ПМГМУ им. И.М. Сеченова

E-mail: erohina.anna05@gmail.com

Ключевые слова: композиты, регенерация ран, коллаген, гиалуроновая кислота, желатин, метакрированный желатин, индентация, реология.

Эффективное заживление ран может существенно снизить затраты на здравоохранение, уменьшив необходимость в долгосрочном лечении и стационарном уходе. Разработка гидрогелей на основе биополимеров актуальна для применения в сфере эстетической и регенеративной медицины, для пациентов с хроническими ранами, когда регенерация ткани происходит медленнее за счет нарушения микро- и макроциркуляции. Важными проблемами при создании гидрогелей является подбор компонентов и условий их сшивки для достижения оптимальных механических свойств, скорости деградации, и биосовместимости.

Композитный гидрогель на основе коллагена, желатина и гиалуроновой кислоты имитирует внеклеточный матрикс, что позволяет рассматривать его использование в тканевой инженерии и регенеративной медицине. Коллаген является биосовместимым продуктом, обеспечивающим адгезию и дифференцировку эпителиальных клеток. Желатин является более доступным производным коллагена, дополнительно повышает жесткость геля и улучшает адгезию клеток благодаря входящим в его состав аргинину, глицину и аспарагиновой кислоте. Гиалуроновая кислота (ГК) связывается со специфическими поверхностными рецепторами клеток, что приводит к стимуляции внутриклеточных сигнальных путей, контролируемых такими процессами, как миграция клеток. Сшивка желатина в составе гидрогеля осуществлялась с помощью фермента трансглутаминазы. Также был получен модифицированный метакрированный желатин для сшивки с помощью фотополимеризации.

В работе были получены комбинированные гидрогели с различными соотношениями компонентов. Первоначально методами индентации и реологии были оценены механические характеристики монокомпонентных гидрогелей в различных концентрациях (5,7,10,20% желатин, 7,10,15,20% метакрированный желатин, 0,5 и 0,75% коллаген) для подбора наиболее оптимального соотношения в многокомпонентном композите; 1% раствор гиалуроновой кислоты добавлялся к монокомпонентным гелям из-за низкой жесткости и способности к поддержанию формы в соотношениях 1:1, 1:2,5 и 2,5:1 с другими биополимером. Типичные значения модуля Юнга гелей составляли от 100 (для 0,3% коллагена) до 24000 (для 10% метакрированного желатина) Па. Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление 3,4-4% желатина достаточно для получения оптимальной жесткости, 0,16-0,4% коллагена позволяет снизить ломкость гидрогелей. Гиалуроновая кислота должна добавляться в количестве менее 1/3 от общего объема для обеспечения достаточной механической жесткости и оптимальных условий пролиферации клеток.

При оценке биосовместимости гелей методом флуоресцентного окрашивания живых и мертвых клеток линии ARPE-19, посаженных на поверхность гелей, наилучшие показатели были у гелей 4%жел+0,23%колл (98% живых клеток на 7 день), 0,2%ГК+3,4%жел+0,16колл (87%), 0,2%гк+0,36%колл (80%), 0,1%ГК+4%жел+0,18%колл (80%) в порядке убывания. Клетки проявляли высокую адгезию к поверхности большинства гелей и активно пролиферировали.

Таким образом, было подобрано несколько наиболее оптимальных с точки зрения физико-механических характеристик и биосовместимости составов гидрогелей с целью дальнейшего внесения клеточного компонента внутрь композитов и оценки их роста в трехмерной среде.

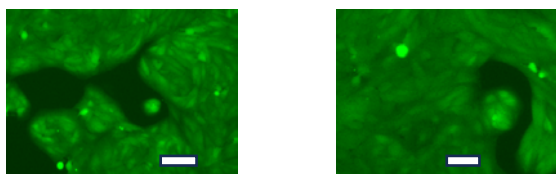


Рисунок 1. Флуоресцентная микроскопия клеток на поверхности гидрогелей, окраска кальцеинАМ. Масштабный отрезок 100 мкм.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Минздрава России тема №NZAF-2024-0006.



УДК 678.5

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПАРАХ HNO_3 С ПОЛУЧЕНИЕМ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Ершов В.А.¹, Селивёрстов А.Ф.¹, Хальчевская А.Н.^{1,2}

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: vadersh@yandex.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТФ, терефталевая кислота, ТФК, газофазная обработка, отходы.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – это полимер, который имеет большое значение в современном мире ввиду своих свойств: прочность изделий, дешевизна, легкоплавкость. Однако, высокий потребительский спрос на данный материал, а также, чаще всего, одноразовое использование товаров приводит к образованию тысяч тонн отходов в окружающей среде. Отличительная характеристика ПЭТФ заключается в том, что отходы на его основе легко перерабатываются с получением различных продуктов. В настоящее время существует несколько способов переработки ПЭТФ. Химическая переработка ПЭТФ достигается путем деполимеризации под сольволитическим действием гликоля, воды, спирта, аминов и т.д. Важно отметить, что переработка отходов ПЭТФ не только обеспечивает решение проблемы обращения с твердыми отходами, но и открывает огромные возможности для разработки нового сырья для многих отраслей промышленности. Тем не менее, большинство методов требуют высокого давления, больших энергетических затрат, большого водопотребления, использования катализаторов, а получаемые продукты могут включать в себя различные примеси. Принимая во внимание преимущества и недостатки существующих методов, был разработан подход, заключающийся в газофазной обработке отходов ПЭТФ в нитрующей атмосфере для получения ТФК.

Подход заключается в обработке гранул ПЭТФ в парах азотной кислоты при температуре 130-190°C в течение 5-24 часов, их последующем растворении в NaOH с образованием соли ТФК и осаждение ТФК одноосновной минеральной кислотой. Однако, не был определен материальный баланс, а также отсутствуют конкретные параметры данного химико-технологического процесса. Таким образом, актуальным является разработка технологии получения ТФК из отходов ПЭТФ, которая будет соответствовать следующим критериям: высокая чистота продукта, относительно низкое энергопотребление, отсутствие катализаторов.

Предполагаемым результатом является разработка технологии получения ТФК из отходов ПЭТФ, которая будет соответствовать следующим критериям: высокая чистота продукта, относительно низкое энергопотребление, отсутствие катализаторов. Планируется определение материального баланса и оптимальных параметров получения терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата. Полученный продукт (ТФК) будет использован для синтеза ПЭТФ. Важным преимуществом является то, что не требуется сортировка отходов по цвету, что является фактором, который имеет большое значение при переработке зеленых и коричневых отходов ПЭТФ. Разработанная технология, с одной стороны, будет решать проблему переработки отходов ПЭТФ, а с другой стороны, получаемый продукт (ТФК) позволит снизить использование первоначальных углеродных материалов для производства требуемых продуктов.

Для внедрения данной технологии в производство требуется недорогое оборудование, а именно: стеклянный реактор с рубашкой для теплоносителя, термостат для нагрева и поддержания температуры теплоносителя, термopара и электронный термометр для контроля температуры в реакторе, а также вспомогательные компоненты (стакан для отходов ПЭТФ, обратный холодильник, крышки для реактора и т.д.). Таким образом, разработанная технология может быть внедрена в производство.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ЗАВОДНЕНИИ КАРБОНАТНОГО ПЛАСТА: ОЦЕНКА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ КЕРНА

Жаркова Д.И., Кадыров Р.И., Малахов А.О.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: dinivalisheva@kpfu.ru

Ключевые слова: полимер, метод увеличения нефтеотдачи, заводнение, пласт, карбонатный коллектор, 4D-томография.

Разработка карбонатных коллекторов осложнена неоднородностью фильтрационно-емкостных свойств и высокой минерализацией пластовых вод. В отличие от терригенных коллекторов, карбонатные породы часто обладают двойной пустотностью (трещины и каверны), что приводит к преждевременному прорыву закачиваемой воды и низкому охвату воздействием. Традиционное заводнение в таких условиях часто малоэффективно, что требует применения методов увеличения нефтеотдачи, включая полимерное и ПАВ-полимерное заводнение. Эти методы позволяют повысить вязкость вытесняющего агента, снизить фазовую проницаемость для воды и увеличить охват пласта. Особую сложность представляет выбор состава рабочего агента, оценка его эффективности и механизма вытеснения. Поэтому для оценки эффективности технологий заводнения с применением полимеров для загущения вытесняющего агента особенно важно оценить механизм фильтрации через сложную поровую структуру пласта-коллектора. Для решения данного вопроса необходимо применять лабораторные исследования, способные оценивать параметры фильтрации в поровой среде.

Для оценки данных параметров решено провести фильтрационные исследования с применением метода компьютерной 4D-микротомографии. Данный метод позволяет оценить изменения насыщения образца поэтапно, без движения объектов во время сканирования. Метод основан на последовательной томографии образцов керна, когда фильтрационный процесс останавливается на время оценки. Для работы использованы цилиндрические образцы карбонатного коллектора, диаметром 5 мм, и длиной 5 мм. Микротомография образцов проводилась при разрешении съемки 6,5 мкм. Образцы помещались в рентген-прозрачный кернодержатель, где процессы фильтрации флюидов и реагентов осуществлялись по аналогии с классическими фильтрационными тестами. В качестве рабочих жидкостей использовалась пластовая вода, нефть и раствор высокомолекулярного полимера с добавлением поверхностно активных веществ. В качестве загущающего агента был использован коммерческий образец полиакриламида, способный выдерживать высокие минерализации. В качестве поверхностно-активного вещества использован сульфат этоксилированного нонилфенола и композиция на его основе. Во всех экспериментах нефть контрастировалась йодистым октилом. Температура реагентов при проведении экспериментов составляла 25 °С.

Компьютерная томография позволяет дополнить классические результаты фильтрационного исследования (объемы остаточной нефти, пластовой воды, смачиваемость и коэффициенты довытеснения) характеристиками, связанными с морфометрическими параметрами керна (привязка фильтрации по эквивалентным диаметрам, оценка эффективной пористости, трехмерная визуализация насыщенности).

Цифровые модели, полученные на основе микротомографии, пространственно регистрировались относительно друг друга. Далее определялись объемы остаточной нефти, пластовой воды, смачиваемость и коэффициенты довытеснения.

Полученные результаты позволили выявить ключевые особенности фильтрационного процесса, связанные со структурой и ёмкостными характеристиками порового пространства карбонатного коллектора.

Анализ распределения флюидов показал, что дополнительное вытеснение происходит преимущественно в мелких поровых каналах и труднодоступных участках порового пространства, что подтверждает эффективность технологии ПАВ-полимерного заводнения для неоднородных коллекторов с низким коэффициентом охвата. Исследование смачивания показало сохранение гидрофобного характера поверхности пор на всех этапах эксперимента.



УДК 539.216.2

ДОПИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ ПЛЕНКИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ЛОВУШКАМИ

Жукова Т.А., Уголкива М.А., Попова Е.И., Невский Р.Е., Соковишин А.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

E-mail: mailbox75@vniia.ru

Ключевые слова: допирование пленки, радиационная стойкость, электронные ловушки.

Одним из способов получения пленок с комбинацией хороших диэлектрических свойств и высокой радиационной стойкости является допирование промышленно выпускаемых электроизоляционных пленок малыми молекулами (электронными ловушками). Такой подход известен с 80-х годов, и результаты исследования полиэтилентерефталатной пленки, допированной рядом ловушек, опубликованы в работах ученых из Сандийских Национальных Лабораторий. Однако технологические аспекты процесса допирования по понятным причинам не публикуются. Цель настоящей работы – подбор условий допирования пленки полиэтилентерефталатной конденсаторной марки ПЭТ-КЭ раствором 2,4,7-тринитрофлуорена-9 (ТНФ) в этиленгликоле.

Исследована кинетика процесса допирования при температурах 100, 120, 140°C и концентрациях растворов ~10 и 5 моль/м³. Для оценки количества поглощенного пленкой допанта использовали два метода: гравиметрический и метод УФ-спектроскопии. Оба метода дали согласующиеся результаты.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет осуществлять выбор условий допирования для изготовления ленточного диэлектрика с целью последующих испытаний стойкости пленочных конденсаторов к воздействию радиации.

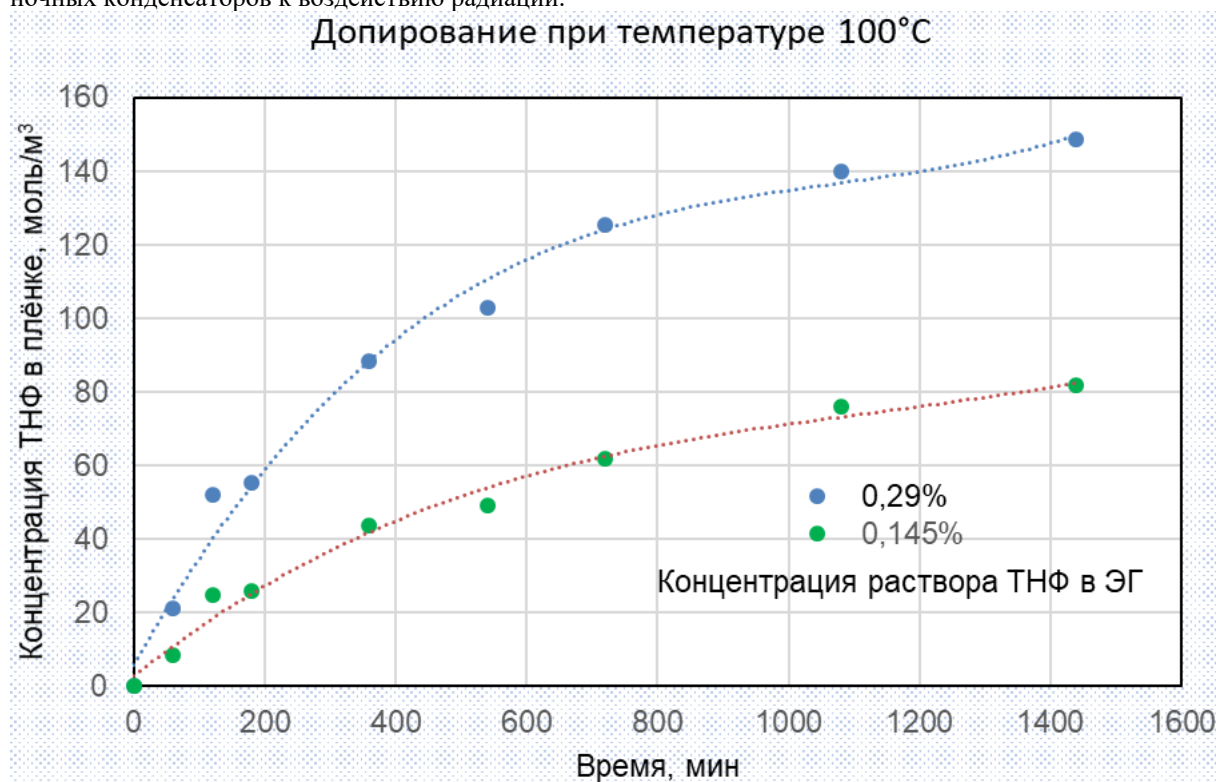


Рисунок 1 – Рост концентрации ТНФ в пленках в ходе выдержки в растворах ТНФ в этиленгликоле

ИНЖЕНЕРИЯ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ТИЕНОПИРРОЛОДИОНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ: ПУТЬ К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРОВСКИТНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

**Заморецков Д.С.¹, Агапитова М.М.^{1,2}, Гапанович М.В.¹, Конушкин И.А.¹, Перепелицына Е.О.¹,
Теплякова М.М.², Слесаренко Н.А.¹, Капашаров А.Т.¹, Аккуратов А.В.¹**

¹ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

² Сколковский институт науки и технологий

E-mail: davlado32200@gmail.com

Ключевые слова: органические полупроводники, молекулярный дизайн, сопряженные полимеры, перовскитные солнечные батареи, тиено[3,4-с]пирроло-4,6(5H)-дион.

Сопряженные полимеры с чередующимися донорными и акцепторными блоками играют ключевую роль в разработке органической и гибридной электроники, включая перовскитные солнечные элементы (ПСЭ). Большой интерес для создания новых полупроводниковых полимеров представляет тиено[3,4-с]пирроло-4,6(5H)-дион (ТПД), который характеризуется выраженными электроноакцепторными свойствами и высокой химической стабильностью. Кроме того, этот блок, может быть, функционализирован различными заместителями по атому азота. ТПД-содержащие сопряженные полимеры имеют высокие подвижности носителей зарядов и хорошо согласующиеся уровни ВЗМО с валентной зоной перовскитных материалов. При этом полупроводниковые свойства полимеров можно улучшать, обеспечивая оптимальную молекулярную упаковку в твердом состоянии, которая зависит от строения боковых заместителей.

В рамках настоящего исследования были разработаны дырочно-транспортные материалы (ДТМ) на основе сопряженных полимеров BDT-TPD-EH, BDT-TPD-HD и BDT-TPD-(EH)₂, различающихся строением алкильных заместителей в ТПД-блоке и тиофеновых спейсерах (рис.1а). В частности, полимер BDT-TPD-(EH)₂ с тремя 2-этилгексилными заместителями сочетает хорошие физико-химические и зарядово-транспортные свойства. Фотоэлектрические характеристики собранных ПСЭ с ДТМ на основе BDT-TPD-(EH)₂ демонстрируют максимальный КПД преобразования энергии –19,3% с напряжением холостого хода (V_{oc}) 1050 мВ, плотностью тока короткого замыкания (J_{sc}) 23,5 мА/см² и коэффициентом заполнения (FF) 78% (рис. 1б). Мы связываем полученные результаты с максимальной подвижностью дырок ($\mu_h = 7,5 \times 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹), что превышает аналогичные показатели для BDT-TPD-EH ($3,5 \times 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹) и BDT-TPD-HD ($4,4 \times 10^{-4}$ см²·В⁻¹·с⁻¹). Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен формированием более однородной и упорядоченной морфологии пленок ДТМ. Подобная морфология способствует улучшению экстракции зарядов на границе раздела с перовскитным слоем и эффективному транспорту носителей, что в совокупности приводит к повышению фотоэлектрических характеристик устройства.

Таким образом, разработанный подход к химической модификации боковых цепей представляет собой перспективную стратегию для направленного дизайна органических полупроводников с высокими зарядово-транспортными свойствами.

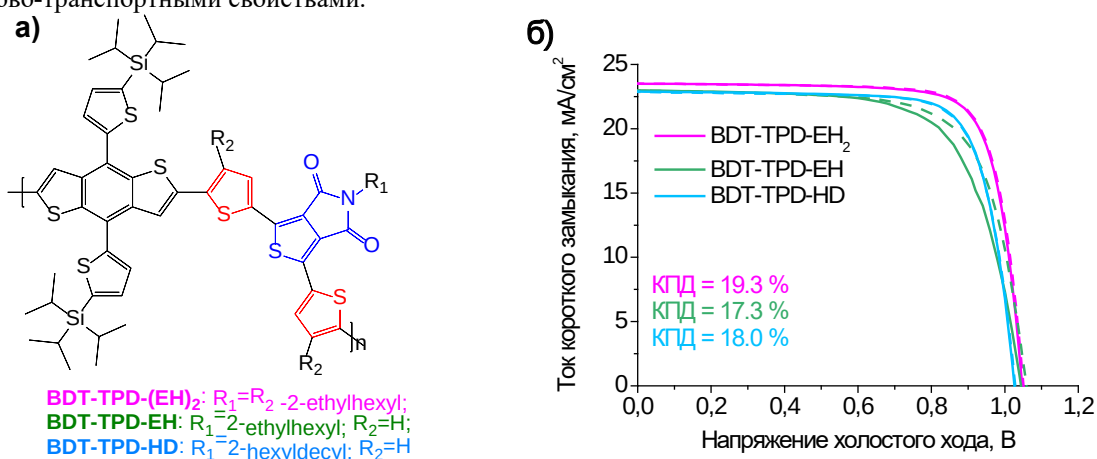


Рисунок 1. а) структуры сопряженных полимеров; б) J-V кривые для лучших ПСЭ

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания (125032604426-5).



УДК 541.64

СИНТЕЗ ЛЕГКО РАЗЛАГАЕМЫХ СОПОЛИМЕРОВ С УЧАСТИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТЕНАЦЕТАЛЕЙ

Заремский М.Ю., Алиев Э.Э., Шафранов М.А., Кидалов Е.М.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: zaremski@mail.ru

Ключевые слова: радикальная сополимеризация, циклические кетенацетали, кинетика и механизм, биоразлагаемые полимеры.

В настоящем обзорном докладе будут представлены наши и литературные данные по исследованию радикальной сополимеризации виниловых мономеров с циклическими кетенацеталами (ЦКА), а также способности полученных полимеров к гидролитическому и био-разложению. Основные результаты получены на примере радикальной сополимеризации стирола с 2-метилтен-1,3-диоксепаном (МДО) и его фенил-замещенным производным 5,6-бензо-2-метилтен-1,3-диоксепаном (БМДО) при иницировании с помощью ДАК и пероксида трет-бутила.

Главной отличительной особенностью сополимеризации виниловых мономеров с ЦКА является существенное различие в их активности, которое достигает 3-4 порядков в пользу виниловых мономеров. С помощью дифференциальной изотермической калориметрии показано, что в радикальной сополимеризации кетенацеталей со стиролом с увеличением содержания ЦКА скорость полимеризации и предельная конверсия понижаются. При содержании МДО в мономерной смеси >25% наблюдается вырождение гелевого эффекта. По сравнению с МДО, в тех же условиях БМДО проявляет ещё меньшую активность. Методом ЯМР определен состав сополимеров и рассчитаны константы сополимеризации.

Методом ЭПР подтверждено, что при присоединении радикала роста к МДО или БМДО происходит сначала раскрытие двойной связи, а затем «мгновенное» раскрытие цикла. Впервые определены параметры СТВ для спин-аддуктов радикалов роста МДО и БМДО с спиновой ловушкой 2-метил-2-нитрозопропаном.

ГПХ-анализ сополимеров показал, что ММ продуктов сополимеризации стирола с МДО и БМДО составляет 20-30 тыс., что в несколько раз выше, чем в гомополимеризации ЦКА.

Сополимеризация стирола с МДО и БМДО под действием нитроксидов ТЕМПО протекает по псевдоживому механизму. Кривые ММР сополимера закономерно сдвигаются в высокомолекулярную область, а M_n линейно растет с конверсией. В полученных сополимерах МДО и БМДО присутствуют в незначительных количествах. Что позволяет провести контролируемый синтез легко разлагаемого ПС.

Полученные сополимеры были подвержены гидролитическому и биоразложению. В результате щелочного гидролиза в течение 3 суток молекулярная масса сополимера стирола с МДО уменьшилась вдвое, а с БМДО – в 1,6- в 1,7 раза. В процессе пробных испытаний в соответствии с ГОСТ Р 57226-2016 (ИСО 16929:2013) на экспериментальной установке (патент RU 2774585 C1) ПС, содержащий звенья МДО, подвергся биоразложению на 30% за 28 суток, а содержащий звенья БМДО – оказался устойчив к биодegradации.

В тех же условиях сополимеры МДО и БМДО с полиэтиленгликольметакрилатом (ПЭГМА) гидролизуются нацело до мономерных звеньев ПЭГМА с незначительной примесью его димера.

Благодарность

Авторы выражают благодарность к.х.н. Плуталовой А.В. за ГПХ анализ и к.х.н. Гулюкиной Н.С. за ЯМР анализ полимеров. Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В.Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011990022-4 («Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений»).



ОСОБЕННОСТИ РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИЯ КЛЕЕВ С ПОСТОЯННОЙ ЛИПКОСТЬЮ Н ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Заседателева Д.А., Ткачева Н.Н., Котова С.В.

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

E-mail: daryazasedateleva@gmail.com

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, адгезионные свойства, смолы, клеи с постоянной липкостью.

Клеи с постоянной липкостью имеют широкое применение во многих областях промышленности: машиностроении, авиации, строительстве (шумо- и теплоизоляция), а также являются неотъемлемой частью упаковочных и маркировочных материалов. Отличительной чертой этого класса адгезионных соединений является сохранение липкости продолжительное время и способность быстро соединять субстраты при небольшом давлении. В оборонной и других стратегических областях промышленности необходимость в клеях с постоянной липкостью постоянно возрастает и актуальна проблема импортозамещения и разработки новых технологических и рецептурных решений.

В данной работе исследованы клеевые композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) марки БНКС-28АМН. БНК обладает хорошими адгезионными характеристиками, стойкостью к тепловому старению, имеет широкие возможности модификации благодаря хорошей совместимости с полимерами различной природы. Однако, данный каучук обладает недостаточной когезионной прочностью, что диктует необходимость использования в рецептурах различных компонентов, повышающих физико-механические свойства. Обычно для таких целей в рецептурах используют хлорированные полимеры, например, хлорированный ПВХ, который совместим с БНК, обладает хорошими адгезионными свойствами и растворяется в растворителях, применяемых при производстве клеев на основе БНК, в отличие от ПВХ.

В качестве альтернативы импортному хлорированному ПВХ в работе был рассмотрен тройной сополимер БНК с винилиденхлоридом – опытный каучук БАВ-23, произведенный Воронежским филиалом ФГБУ «НИИСК». Содержание нитрила акриловой кислоты в данном каучуке составляет 30,4%, содержание винилиденхлорида - 11,43%.

В результате проведенных исследований было выявлено, что клеи на основе тройного сополимера имеют более высокую вязкость, а прочность склеивания субстратов ткань-ткань, резина-резина превосходит клеевые соединения с каучуком БНКС-28АМН на 30%. В результате испытаний на липкость, которая измерялась методом «катящегося шара», было выявлено, что клеи на основе каучука БНКС-28АМН имеют на 20% более высокую первоначальную липкость, чем клеи на основе тройного сополимера. Однако показатель сохранения остаточной липкости через месяц у клеев на основе тройного сополимера выше.

Одними из важных компонентов клеев с постоянной липкостью являются различные промоторы адгезии и агенты липкости. Для клеевых композиций на основе БНК агенты липкости необходимы, так как клеевой слой на его основе имеет неудовлетворительную остаточную липкость. В качестве агентов липкости используют природные и синтетические смолы: фенольные, терпеновые, нефтеполимерные, эпоксидные и особенно широко – различные виды канифоли и ее производные. Помимо повышения липкости клеевых композиций смолы снижают их вязкость и позволяют регулировать технологические свойства.

В данном исследовании было изучено влияние эпоксидной смолы ЭД-8 на технологические и адгезионные характеристики клеев с постоянной липкостью. Эпоксидные смолы используются в качестве агентов липкости, повышающих адгезию к различным материалам, а также увеличивающих теплостойкость клеевых соединений. В результате исследований было выявлено, что в зависимости от соотношения эпоксидной смолы и каучука можно в широком диапазоне варьировать значение вязкости клеев, что особенно ценно для нанесения клеевых составов аэрозольным способом. Было выявлено, что оптимальные адгезионные свойства достигаются при соотношениях ЭД-8/БНК – 20/80 и 60/40.



УДК 629.7.023.222

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

Зверевич Ю.К., Кречетов Д.Д., Железняк В.Г.

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

E-mail: lab15@viam.ru

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, модификаторы, электропроводность, электрическое сопротивление.

Одной из важнейших задач при разработке систем ЛКП для изделий авиационной техники является защита от накопления статического заряда на поверхности деталей из полимерных композиционных материалов. Накапливаемые заряды вызывают термическое или ионное разрушение материала, при отсутствии должного внимания возникают искровые разряды, которые представляют большую пожаро- и взрывоопасность. Кроме того, могут нарушиться технологические процессы внутри летательного аппарата, в результате чего создаются помехи в работе электронных приборов, навигации и средств радиосвязи. Во избежание таких последствий применяют системы ЛКП с электропроводящими материалами, характеризующиеся величиной $\rho V \leq 500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Данная работа была направлена на изучение влияния модифицирующих добавок на электропроводность лакокрасочного материала, выбор наполнителей и определение их концентрации для обеспечения максимальной электропроводности.

Влияние различных модифицирующих добавок на электропроводность изготовленных лакокрасочных материалов изучали путем определения удельного объемного электрического сопротивления при постоянном напряжении по ГОСТ 20214-74 с использованием мультиметра.

Для изготовления модельных композиций электропроводящего лакокрасочного материала выбраны следующие компоненты:

пленкообразующее: эпоксидная смола с молекулярной массой $\sim (900-1100) \text{ а.е.м.}$;

отвердитель: раствор смолы, который представляет собой продукт взаимодействия полимеризованных жирных кислот растительных масел и полиэтиленполиаминов;

наполнители (медь, никель, сажа, графит).

С использованием металлических (никель и медь) и неметаллических (сажа и графит) наполнителей, а также их комбинаций с различной степенью наполнения были разработаны модельные композиции электропроводящего лакокрасочного материала.

В результате проведенных исследований контакт смежных частиц металлов в высохшем покрытии осуществляется преимущественно через прослойку связующего. Поэтому, несмотря на значительное содержание металлов с низким электрическим сопротивлением, пленочное покрытие имеет высокие значения данного показателя.

При увеличении содержания неметаллических модификаторов удельное объемное электрическое сопротивление ЛКП уменьшается, так как частицы сажи и графита обладают большей пористостью по сравнению с металлами. Неметаллические модификаторы способны адсорбировать связующее и растворитель, за счет чего обеспечивается плотный контакт поверхностей смежных частиц с образованием трехмерной пространственной сетки из частиц наполнителя.

Анализ полученных данных позволил установить зависимость между составом и электропроводностью модельных композиций. Наименьшее удельное объемное электрическое сопротивление достигается при соотношении пленкообразующего и неметаллических модификаторов 1:1.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ



**ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ
НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА**
Зимин К.С.^{1,2}, Амирова Л.М.², Ларионов И.С.^{1,2}, Балькаев Д.А.¹, Галеев А.Р.¹, Антипин И.С.¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет

² Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ
E-mail: kostzim@list.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, ПФС, свободная поверхностная энергия, контактный угол смачивания.

Полифениленсульфид (ПФС) – суперконструкционный полимер, обладающий высокими физико-механическими и термостойкими характеристиками – он имеет температуру плавления выше 280 °С и высокую температуру стеклования выше 90 °С, позволяющим его применять во многих областях, в которых требуется высокие эксплуатационные характеристики за счет его температуры длительной эксплуатации до 200 °С и более. А также его уникальная стойкость к действию кислот и щелочей определяет его применение в качестве фильтрационных мембран для масел. Фильтрация происходит при повышенных температурах, в связи с чем необходимы высокие прочностные свойства мембран. Также необходима оценка смачиваемости мембран ПФС для определения свойств проницаемости и олеофильности ПФС к маслам. Благодаря отличным гидрофобно-олеофильным свойствам, низкой поверхностной энергии, а также стойкости к растворению в любых кислотах и щелочах в пределах рабочих температур ПФС является уникальным материалом, который может использоваться в качестве мембраны для разделения масел от воды, от масляных примесей и от загрязняющих частиц. Известно, что этому способствует сродство поверхности ПФС к маслу из-за наличия гидрофобных бензольных колец в молекулярном строении ПФС.

В работе исследовалось влияние дисперсных наполнителей и сополимеров (стекловолокон, углеволокон, полисульфонов, полиэфиримидов) на смачиваемость и свободную поверхностную энергию пленок из полифениленсульфида. Смачивание поверхности пленок из полифениленсульфида наполненного различными дисперсными наполнителями и сополимеров исследовалось контактным углом смачивания на приборе KRUSS DSA100 Drop Shape Analysis. На поверхность пленки наносилась капля тестовой жидкости, затем контактный угол смачивания определялся по микрофотографиям сидячей капли с помощью программного обеспечения прибора. Каждый образец измерялся не менее 5-ти раз, а контактный угол определялся как среднее арифметическое по всем измерениям. Поверхностная энергия определена по двухжидкостной модели Оунса-Вендта-Рабея-Кьельбле (ОВРК), учитывающей полярные и дисперсные составляющие поверхностной энергии.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку проекта (проект № 24-63-00026).



ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛЁНОК ПОЛИМЕРОВ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Зиновьев А.В.¹, Пискарев М.С.¹, Гильман А.Б.¹, Кузнецов А.А.¹, Скрылева Е.А.², Сенатулин Б.Р.², Гатин А.К.³, Сырцова Д.А.⁴, Алентьев А.Ю.⁴, Тепляков В.В.⁴

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

² Национальный исследовательский технологический университет МИСиС

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: zinoviyev@ispm.ru

Ключевые слова: поливинилтриметилсилан, полифениленоксид, модифицирование, разряд постоянного тока, разряд 40 кГц, химическая структура, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, толщина модифицированного слоя, морфология, метод атомно-силовой микроскопии.

В настоящее время активно расширяется спектр применения полимерных материалов, в частности – использование полимерных мембран для газоразделения. Количество уже известных полимеров, находящихся применение в данной области, всё время растёт. Среди задач, решаемых с помощью полимерных мембран, встречаются: разделение воздуха, выделение гелия, выделение водорода, удаление азота, удаление из газовых смесей углекислого газа. На данный момент большинство этих способов работает в промышленности, за исключением, разве что, выделения азота, находящегося на стадии лабораторных исследований. Для газоразделения используются как гомополимеры в виде плёнок и волокон, так и композиционные мембраны, состоящие из тонкого селективного слоя и проницаемой подложки. Для улучшения газоразделительных характеристик используются либо пути синтеза новых специальных полимеров, либо модификация уже готовых. Модификация осуществляется как с помощью химических реактивов, так и введением наполнителей. Наряду с этими способами для этой цели возможно применение низкотемпературной плазмы (НТП), соответствующее основным принципам «зелёной химии» ввиду отсутствия при модифицировании токсичных реактивов.

В процессе модифицирования полимерных плёнок в НТП химия и морфология поверхности претерпевают сильные изменения в слое толщиной несколько десятков нм, в то время как остальная часть образца, как правило, остаётся нетронутой. То есть после процесса модифицирования мы получаем, по сути, композиционную мембрану, где слой, подвергшийся воздействию НТП, несёт функцию селективного слоя, а остальная часть плёнки – проницаемой подложки.

В данной работе в качестве объектов исследования выступали плёнки поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и полифениленоксида (ПФО), толщина плёнок составляла 60–80 мкм. Для модифицирования использовали плазму тлеющего разряда постоянного тока пониженного давления в атмосфере фильтрованного воздуха. Изменения свойств поверхности фиксировали с помощью гониометрического метода, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

После модифицирования поверхности всех образцов наблюдалось сильное снижение краевого угла смачивания по воде вне зависимости от полимера. После хранения на воздухе приобретённая гидрофильность теряется для всех плёнок в разной степени, однако угол смачивания не поднимается выше исходных значений и выходит на плато.

Методом РФЭС изучено изменение химической структуры модифицированных плёнок. Показано, что обработка в плазме приводит к образованию на поверхности полимеров новых кислородсодержащих функциональных групп. При модифицировании ПВТМС в НТП с увеличением времени воздействия кремний переходит в SiO_x .

Изменения морфологии поверхности исследуемых плёнок были исследованы методом атомно-силовой микроскопии. После воздействия НТП параметры шероховатости (средняя (R_a) и среднеквадратичная (R_{ms})) возрастают в разной степени в зависимости от модифицируемого полимера.

Наиболее интересные результаты были обнаружены при измерении газоразделительных свойств: модифицирование в НТП для плёнок ПВТМС и ПФО способствует повышению коэффициента идеальной селективности (α) по паре O_2/N_2 без существенной потери проницаемости. Так, для ПВТМС по паре O_2/N_2 α вырос с 3,8 до 10, для ПФО по паре O_2/N_2 – с 4,2 до 9,4. Полученные данные свидетельствуют о том, что модифицирование в НТП – эффективный способ улучшения газоразделительных характеристик полимерных мембран.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации, номер темы FFSM-2024-0005. Измерение контактного угла смачивания проводилось в Центре коллективного пользования ИСПМ РАН поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FFSM-2024-0005).



ИССЛЕДОВАНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО СОХРАНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИНЫ ПРОТИВОГАЗОВ

Кочин В.С.¹, Макаров И.А.², Зорина Н.А.¹

¹ Военная академия материально-технического обеспечения имени генерала армии А.В. Хрулева

² Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: nadja-du@mail.ru

Ключевые слова: резина, деструкция, механические свойства.

«Изделие №1» - противогаз – наверное, один из самых ленивых продуктов резинотехнической промышленности. Огромное их число коротают свои дни на складах, базах хранения, в дальнем углу лаборатории в ожидании своего недоброго часа, который, к счастью для нас, может никогда и не наступить. Как известно, резина подвержена процессам химического старения – это, прежде всего, фото- и термо-окислительная деструкция, приводящая к потере механической прочности, а также возможное выпотевание пластификаторов и наоборот, сорбция нежелательных компонентов из окружающей среды. Важно, что применение такого изделия наиболее вероятно наступает именно после нескольких лет складского хранения. Поэтому, кроме выполнения материалом своих функциональных характеристик, очень важно обеспечить сохранность изделий и стабильность их свойств (механической прочности, эластичности и барьерных свойств) в условиях длительного складского хранения. Целью работы было провести оценку механических свойств масочной резины противогазов, находившихся на длительном хранении в разных условиях, в том числе, на складе и в химической лаборатории.

Для анализа механических свойств масочной резины были использованы общевойсковые фильтрующие противогазы ПМК (АО Тамбовмаш), снятые со складского хранения для использования в учебном процессе курсантами ВА, а также противогазы ПМГ находящиеся в длительной эксплуатации в учебно-научных лабораториях. Возраст исследованных противогазов составлял от 24 до 50 лет. Маски таких противогазов изготавливаются из резиновой смеси на основе натурального и синтетического каучука (бутадиен-стирольный или бутилкаучук) с добавлением соответствующих пластификаторов и добавок. Гарантийный срок хранения таких изделий составляет от 12 до 25 лет.

Для оценки механических свойств были проведены испытания резины на одноосное растяжение (скорость растяжения 50мм/мин, температура $24 \pm 1^\circ \text{C}$). Все исследуемые образцы проявили высокую эластичность, деформация составляла сотни процентов. Противогазы ПМГ 1975, 1979 года хранились в химической лаборатории, в полуоткрытой сумке. Дефекты, связанные с фотодеструкцией, обнаружены на открытой части маски. Резина, не подвергавшаяся воздействию света, признаков деструкции не имела.

Значимых различий в механических свойствах резины противогазов разных годов выпуска, которые можно было бы атрибутировать как старение, выявлено не было.

Таким образом, было установлено, что при соблюдении условий хранения (в закрытой сумке, без доступа света), резина противогазов полностью сохраняет свои механические свойства в течение не менее 50 лет.

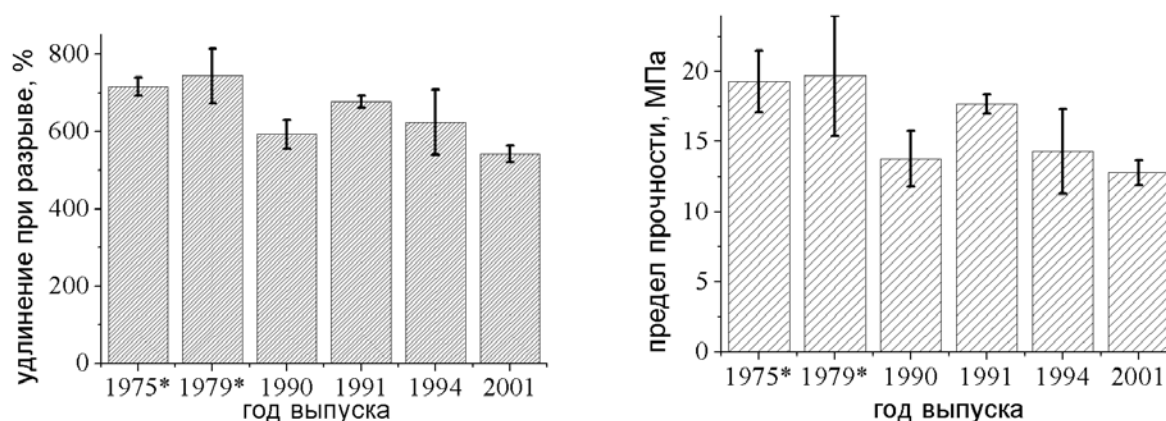


Рис.1 Механические характеристики резины противогазов ПМК и ПМГ* различных годов выпуска.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках военно-научной работы курсанта 1 курса ВА МТО на кафедре общенаучных и общетехнических дисциплин.



УДК 539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ КРИВОЙ БИОПОЛИМЕРА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ ДЕФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ВЯЗКОУПРУГОГО МАТЕРИАЛА

Зорина Т.И.¹, Чеврычкина А.А.²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет

² Институт проблем машиноведения РАН

E-mail: tan.zorina@mail.ru

Ключевые слова: Деформационная кривая, растяжение, постоянная скорость деформации, биополимер, элемент Максвелла.

В последние десятилетия полимерные композиты вызывают значительный интерес благодаря своим механическим характеристикам. Деформационные свойства полимеров сильно зависят от структуры полимера и условий нагружения. Деформационная кривая может иметь нетипичную форму, например, содержать несколько участков текучести. Для успешного прикладного использования материалов необходимо решить ряд проблем, связанных с разработкой технологий их создания и моделированием свойств. Моделирование деформационного поведения материалов позволит предсказать реакции на внешние воздействия, что имеет критическое значение для разработки эффективных устройств в области медицины, электроники и робототехники.

Настоящая работа посвящена исследованию материалов с несколькими пределами текучести. Данный тип деформационного поведения характерен для полимерных материалов. Для моделирования деформационной кривой предлагается использовать линейную модель вязкоупругого материала, состоящую из параллельно соединенных элементов Максвелла. Предполагается, что наличие нескольких пределов текучести материала связано с неустойчивым деформационным поведением. Деформирование материала происходит при последовательном включении деформационных процессов при достижении деформацией соответствующего критического значения. Для реализации используем параллельное подключение элементов Максвелла, т.е. делим деформационный процесс на этапы, на каждом из которых добавляется новая пружинка и демпфер.

Предложенная модель позволяет получить деформационные кривые с несколькими пределами текучести, также модель учитывает влияние скорости деформации на характеристики материала. Дальнейшее развитие работы состоит в апробации предложенной модели для описания экспериментальных данных деформационной кривой и скоростной зависимости материала с несколькими пределами текучести.



АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА

Зорин И.М., Кадников М.В., Сеньчукова А.С., Фетин П.А.

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: i.zorin@spbu.ru

Ключевые слова: полиэлектролиты, мицеллообразование, мицеллярный катализ, гидролиз, реакция Сузуки.

Органические растворители широко используются в процессах химического синтеза для растворения или диспергирования различных веществ — субстратов, реагентов, катализаторов и продуктов химических реакций, а также в готовой продукции (лаки, краски, клеи и т.п.). В тонкой химической и фармацевтической промышленности производство сложных соединений требует больших количеств растворителя при их синтезе и очистке. Логика "зеленой химии" подталкивает нас к выбору более "чистых" с экологической точки зрения растворителей и реакционных сред, и есть мнение, что оптимальный выбор — это вода. Как вездесущий растворитель на нашей планете вода недорога и экономична, безопасна, нетоксична и устойчива. Эффективность воды как растворителя для процессов органической химии доказана тысячелетиями биологической эволюции. Несомненно, природа является мастером в области зеленой химии. Однако, та же биологическая эволюция показывает, что эта эффективность обеспечена мощным действием вспомогательных веществ: ферментов-катализаторов, транспортных белков, желчных кислот. Из этого следует, что синтетическая органическая химия в водных растворах для достижения адекватной эффективности потребует использования определенного арсенала «дизайнерских» вспомогательных средств, прежде всего, нацеленных на преодоление гидрофобности — подавляющее большинство потенциальных субстратов органических реакций почти не растворимы в воде. Солубилизация гидрофобных веществ в мицеллах ПАВ как нельзя лучше подходит для реализации подобных процессов. Это явление имеет два практически значимых аспекта: 1) повышение локальной концентрации вещества в мицеллах при данной брутто-концентрации; и 2) повышение фактической растворимости органического вещества в воде. С первым аспектом непосредственно связан мицеллярный катализ, второй аспект также эксплуатируется в разработке "зеленых" органических реакций.

Мицеллярно-каталитические системы на основе низкомолекулярных ПАВ имеют два фундаментальных недостатка. Во-первых, пороговый механизм процесса мицеллообразования - наличие ККМ - критической концентрации, необходимой для формирования мицелл. Каталитический эффект ПАВ наблюдается только при концентрациях, превышающих ККМ (средние рабочие концентрации не менее 1%). Во-вторых, процесс разделения реакционной смеси и очистки целевых продуктов существенно осложняется наличием ПАВ. Будучи амфифильным по своей природе, ПАВ имеет сродство и к органической и к водной фазе, от него трудно избавиться отмывкой, экстракцией, перекристаллизацией; следовые количества катализатора еще долго тянутся за целевым продуктом. Преодоление этих недостатков видится в использовании высокомолекулярных ПАВ, для которых свойственно формирование унимолекулярных мицелл (одна молекула - одна мицелла, формальная ККМ стремится к нулю). Это означает, что каталитический эффект полимерных ПАВ должен проявляться даже при экстремально низких концентрациях (работает даже единственная молекула, также, как и у белков-ферментов). Очистка реакционной смеси от катализатора в случае высокомолекулярного ПАВ осуществляется с помощью диализа, это позволяет выделить высокомолекулярный катализатор в чистом виде и использовать повторно, что труднодостижимо в случае традиционных ПАВ.

В данной работе мы показываем возможность реализации в условиях полиэлектролитного мицеллярного катализа в воде реакций гидролиза гидрофобных органических сложных эфиров и некоторых конструктивных реакций (Сузуки, Хека).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).

УДК 541.64

СВОЙСТВА ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ДИГИДРОАНТРАЦЕНОВОМ ФРАГМЕНТЕ БОКОВОЙ ЦЕПИ

Зоткин М.А., Алентьев Д.А., Борисов И.Л., Бермешев М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: zotkin@ips.ac.ru

Ключевые слова: полинорборнены, функционализированные полимеры, микропористые полимеры, мембранное газоразделение.

Разработка новых микропористых материалов является актуальной задачей современной полимерной химии, поскольку такие материалы находят многочисленное применение: мембранное газоразделение, хранение газов и пр. Исследование взаимосвязей между строением полимера и его сорбционными и газотранспортными свойствами является важной фундаментальной задачей, поскольку знание этих взаимосвязей облегчает процесс разработки целевого материала с заданными характеристиками.

Полинорборнены представляют собой особый класс полимеров, обладающий рядом преимуществ для решения вышеперечисленных задач, что обусловлено широкими возможностями для дизайна полимеров с различной структурой основных и боковых цепей. Ранее нами было показано, что полинорборнены, содержащие в боковой цепи карбоциклические заместители, являются микропористыми материалами и обладают большой удельной поверхностью (до 740 м²/г) и высокой газопроницаемостью ($P(\text{CO}_2)$ до 1200 Баррер). При этом наиболее высокие значения данных параметров наблюдались в случае полинорборненов, содержащих в боковой цепи жесткие и объемные олигоциклические структуры на основе фрагментов 9,10-дигидроантрацена. Данные мономеры 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 два полимера с разной структурой основной цепи из одного мономера (рисунок 1). Интерес представляет введение в дигидроантраценовый фрагмент полярных групп: гидроксигруппы, атомы галогенов и других. Наличие подобных групп позволит в дальнейшем проводить различные модификации по типу полимераналогичных реакций, что создает новые возможности для макромолекулярного дизайна. Всё это позволяет рассматривать полинорборнены с функциональными группами в дигидроантраценовом фрагменте в качестве интересных объектов для систематического исследования сорбционных и газотранспортных свойств и создания на их основе микропористых материалов.

В настоящей работе изучены физико-химические, сорбционные и газотранспортные свойства метатезисных и аддитивных полинорборненов, содержащих дигидроантраценовые фрагменты, с функциональными группами. Проведенные исследования позволяют выявить важные закономерности, что поможет выработать стратегию по направленному созданию новых функционализированных полимеров с высокими газотранспортными и сорбционными характеристиками.

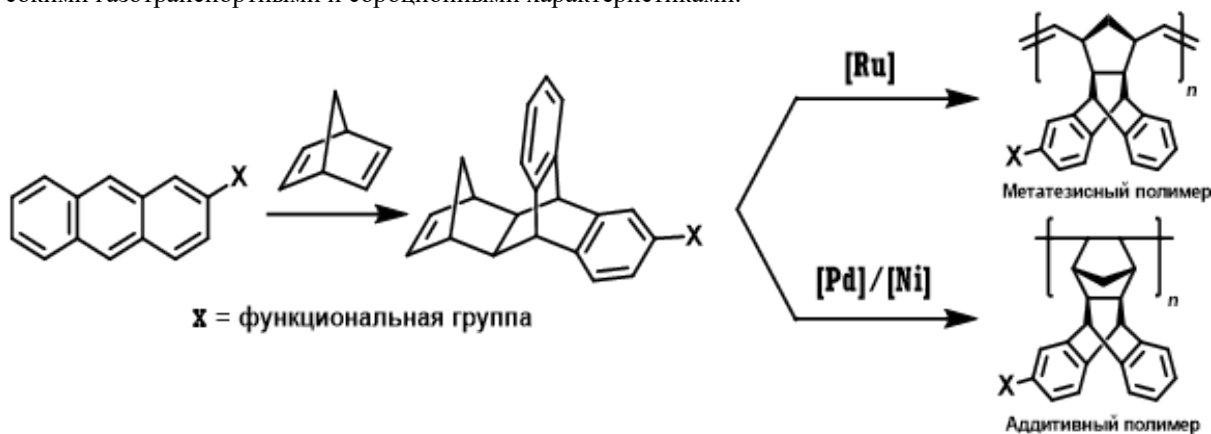


Рисунок 1. Синтез и полимеризация норборненов с карбоциклическими заместителями.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Госзадания ИНХС РАН.



ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НАНОЧАСТИЦ TiO_2/Au (Ag) КАК ИСТОЧНИК АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА ПРИ СВЕТОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Зуев Д.Н.¹, Калинина О.Ю.¹, Саломатина Е.В.¹, Елагин В.В.², Кожанов К.А.³, Смирнова Л.А.¹

¹ Нижегородский государственный университет

² Приволжский исследовательский медицинский университет

³ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

E-mail: z_u_e_v2020@mail.ru

Ключевые слова: хитозан, поливинилпирролидон, наночастицы диоксида титана, наночастицы золота (серебра), активные формы кислорода, фотокаталитические свойства, антибактериальная активность, фотодинамическая терапия.

Порошкообразный диоксид титана (TiO_2) анатазной полиморфной модификации при световом воздействии способен к образованию активных форм кислорода (АФК), благодаря которым в настоящее время он является одним из самых распространенных фотокатализаторов для очистки воды от органических загрязнителей и используется при создании фотоиндуцированных самоочищающихся покрытий. Перспективным представляется использование диоксида титана в медицине и в процессах подавления развития патогенных бактерий. Однако активация TiO_2 происходит только при действии УФ-света. Усиление свойств TiO_2 и расширение его рабочего диапазона длин волн происходит при его наноструктурировании и совмещении с наночастицами (НЧ) металлов, в частности, Au и Ag. При этом вследствие высокой удельной поверхности НЧ для сохранения уникальных свойств их необходимо стабилизировать. Эффективным стабилизатором является хитозан (ХТЗ), который открывает возможность еще и для управления размерами НЧ.

Целью работы является исследование генерирования активных форм кислорода в полимер-стабилизированных композициях НЧ TiO_2 , модифицированного НЧ Au (Ag), при световом воздействии в широком диапазоне длин волн; изучение их в процессах очистки воды и фотодинамической терапии. В качестве стабилизирующих полимеров были использованы ХТЗ, обладающий биосовместимостью, биодеградируемостью и хелатообразующими свойствами, и его блок-сополимеры с поливинилпирролидоном (ПВП), растворимые водных средах с нейтральным значением pH. НЧ TiO_2 различного размера, получены золь-гель методом в растворе изопропилового спирта, НЧ Au (Ag) сформированы в растворах полимеров-стабилизаторов при УФ-восстановлении соответствующих прекурсоров. Модификация НЧ TiO_2 наночастицами Au, Ag приводит к снижению ширины его запрещенной зоны с 3,35 эВ до 2,1 эВ. Способность НЧ TiO_2 в дисперсиях к образованию АФК - $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ и синглетного кислорода - при действии УФ-света доказана двумя независимыми способами: с помощью химического сенсора, чувствительного к синглетному кислороду, и методом ЭПР-спектроскопии. Благодаря АФК, разработанные полимер-стабилизированные наноконпозиции проявляют:

- 1) фотокаталитическую активность. Системы НЧ TiO_2/Au (Ag), стабилизированные ХТЗ, способны разлагать азо-красители и нитрофенол в воде. Установлено снижение концентрации загрязняющих веществ в воде на ~ 90 – 95 % при применении УФ-света, и на 40 % при действии видимого света;
- 2) бактерицидные свойства. Доказано подавление развития *Pseudomonas aeruginosa* в воде при использовании нанодисперсий TiO_2 и TiO_2/Ag , стабилизированных ХТЗ, на 50 и 95 % при действии УФ-и естественного света в течение 30 минут, соответственно;
- 3) способны подавлять развитие опухолевых клеток при действии света. Исследования проведены для нанодисперсий TiO_2/Au , стабилизированных водорастворимым блок-сополимером ХТЗ-ПВП, синтезированным в данной работе. Были отработаны условия формирования НЧ Au различного размера с плазмонным резонансом в области 500 - 600 нм. В экспериментах *in vitro* на примере культуры клеток Hela Kyoto показана противоопухолевая активность наноконпозиций при действии света с длинами волн 405 и 660 нм. Выявлено, что композиция НЧ TiO_2 / Au «голубое золото» проявляет наибольшую фотоактивность в ближнем ИК диапазоне.

Таким образом, полученные полимер-стабилизированные композиции НЧ TiO_2/Au (Ag) перспективны для использования в элементах систем водоподготовки, обеззараживания воды и при разработке фотосенсибилизаторов на их основе для фотодинамической терапии новообразований.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-74-10069.

УДК 621.315.592.9, 547.876

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕНЗОДИТИОФЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЛИМЕРА С ВЫСОКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Иваненко Д.А.^{1,2}, Загорецков Д.С.², Кузнецов И.Е.², Терещенко М.Д.², Аккуратов А.В.²

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

² ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: dianaivanenko@gmail.com

Ключевые слова: перовскитные солнечные элементы, дырочно-транспортные материалы, бензодитиофен, нековалентные взаимодействия, планарность молекулярной цепи.

Гибридные перовскитные солнечные элементы (ГПСЭ) — один из самых перспективных способов преобразования солнечной энергии в электричество. Для повышения их эффективности и стабильности особое внимание уделяется разработке новых органических дырочно-транспортных материалов (ДТМ), которые играют ключевую роль на границе между перовскитом и электродом, обеспечивая селективный транспорт дырок, защиту интерфейса от кислорода и влаги воздуха, а также выравнивание энергетических уровней.

Среди органических полупроводников особый интерес представляют сопряжённые полимеры с жёсткой и планарной молекулярной структурой, так как именно такая конфигурация способствует плотной упаковке макромолекул в твёрдом состоянии и улучшает транспорт заряда. Один из подходов к достижению заданной планарности заключается во включении в молекулярную цепь структурных фрагментов, способных формировать направленные нековалентные внутримолекулярные взаимодействия, такие как S...O, S...F и N...S. Такие взаимодействия стабилизируют плоскую конформацию молекул и способствуют созданию благоприятной морфологии в плёнках, что критически важно для эффективной работы органических компонентов в солнечных элементах.

В рамках нашей работы был разработан новый полимерный дырочно-транспортный материал (ДТМ) Lira24 на основе бензодитиофенового (БДТ) блока, функционализированного триизопропилсильными (Si(i-Pr)₃) группами и бис(2-этилгексилокси)бензольным звеном, в котором реализован подход с использованием нековалентных внутримолекулярных взаимодействий S...O между бензодитиофеновым каркасом и алкокси заместителями на бензольном фрагменте. Полученный полимер Lira24 демонстрирует сбалансированные молекулярно-весовые характеристики и высокую растворимость в типичных органических растворителях (хлоробензоле и дихлоробензоле). Полученный материал обладает высокой дырочной подвижностью — $1.7 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что находится на уровне лучших представителей полимерных ДТМ. Использование Lira24 в качестве ДТМ в составе перовскитных солнечных элементов с архитектурой n-i-p позволило достичь КПД устройств на уровне 18,1%. Эти результаты свидетельствуют о высоком потенциале материала для применения в органо-неорганических фотопреобразователях. Дополнительная оптимизация морфологии активного слоя, включая контроль толщины плёнки, выбор растворителя, постобработку, а также модификацию архитектуры устройства, представляет собой перспективный путь дальнейшего увеличения КПД, превышающего 20%.

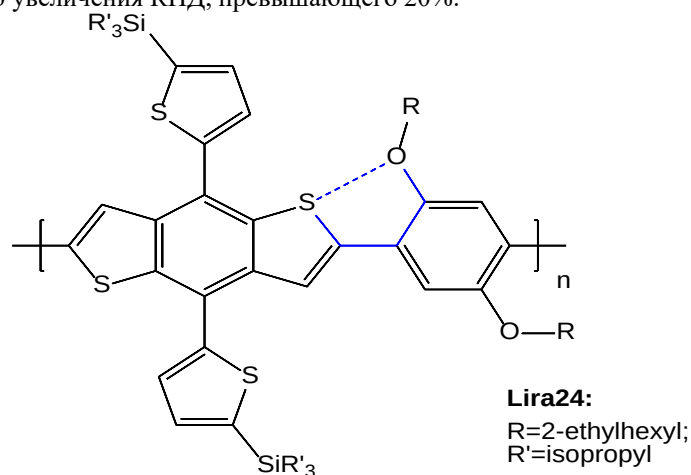


Рисунок 1. Структура сопряженного полимера Lira24

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания (125032604426-5).

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ЛИСТОВОГО УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Куршев Е.В., Морозова В.С.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов

НИИ «Курчатовский институт»

E-mail: ivanovms@viam.ru

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, углепластик, кристалличность.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является жесткоцепным частично-кристаллическим полимером. Благодаря его высоким эксплуатационным свойствам углепластики на основе ПЭЭК обладают превосходной термо-, хим-, атмосферно-, огнестойкостью, возможностью длительной эксплуатации под нагрузкой, также обеспечивает экологичность, экономическую рентабельность и высокую удельную прочность, что очень важно в 21 веке для разработки перспективных изделий авиационной техники. По результатам исследования образцов ПЭЭК методом ДСК установлено, что степень кристалличности (α) составляет 47÷50 % (по лит данным 30–40 %). Кристаллиты ПЭЭК имеют орторомбическую структуру с размерами элементарной ячейки $A \times B \times C$ 0,775×0,586×1,000 нм. Рентгеновая степень кристалличности ПЭЭК – 41%. Размер рентгеноаморфных областей 1 и 1,7 нм, размер кристаллических областей от 12 до 20 нм. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) сферолиты ПЭЭК состоят из т.н. «гранулированных» кристаллических блоков размером до 600 нм, самоорганизованных вдоль радиального направления. Блоки состоят из небольших первичных кристаллов (светлые участки, не поддавшиеся травлению) размером 58–145 нм, объединенных с аморфной частью (темные участки, поддавшиеся травлению). Углеродное волокно (УВ) имеет частично-кристаллическое фибриллярное строение (степень кристалличности ~ 40 %), и индуцирует рост кристаллитов ПЭЭК на своей поверхности за счет эпитаксии. Для улучшения адгезии термопласта к УВ проводят модификацию поверхности УВ в т.ч. с термореактивным аппретом при помощи термоокисления с образованием на поверхности УВ гидроксильных, гидропероксидных, карбоксильных, эфирных, фенольных и др. групп.

Термообработанное УВ хорошо смачивается расплавом ПЭЭК, а полярные карбонильные группы ПЭЭК матрицы имеют тенденцию терять конформации вблизи УВ, приближаясь друг к другу и поглощаясь функциональными группами поверхности волокна. Это усиливает совместимость волокна и матрицы за счет эпитаксиального зародышеобразования кристаллов на поверхности волокна, т.е. вокруг волокна образуется область взаимодействия волокно-матрица, при этом результирующий рост кристаллов ограничивается латеральным направлением образуется - столбчатый слой известный как «транскристалличность» (ТК), т.о. адгезия ПЭЭК к волокну и соответственно сдвиговая прочность увеличиваются. ТК обнаружена в НИИ «КИ» - ВИАМ по результатам СЭМ – на фибриллах УВ, перпендикулярно оси присутствуют кристаллиты ПЭЭК белого цвета размером 58–124 нм (рис.1 а,б).

По результатам исследований методом перекрестно-поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) образцов ТПКМ, подвергнутых отжигу для достижения размеров сферолитов видимых в оптическом спектре на поверхности УВ обнаружена область взаимодействия волокно-матрица «шуба» (рис.1 в,г) из кристаллитов ПЭЭК, ориентированных перпендикулярно направлению волокна, средний размер сферолитов составляет 1,5–2 мкм, максимальный размер ~ 60 мкм (рис.1 д).

За счет ТК рентгеновая степень кристалличности ТПКМ выше, чем у ПЭЭК 46 % против 41 % соответственно, что также подтверждается СЭМ путем соотношения светлых – кристаллических, не поддавшихся травлению и темных аморфных областей матрицы ПЭЭК в ТПКМ получена $\alpha \sim 45$ %.

Т.о. можно заключить, что УВ является зародышем кристаллообразования, образуется транскристаллическая структура, которая приводит увеличению прочности ТПКМ, при этом нет необходимости в аппрете для ТПКМ на основе ПЭЭК. Транскристалличность характерна для всех ПАЭК и большинства суперконструкционных термопластов типа ПФС, ПФО армированных УВ, СВ и арамидными волокнами.

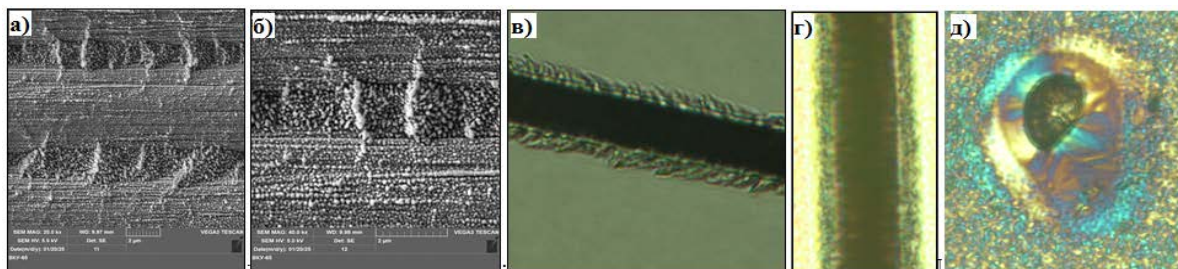


Рисунок 1. Транскристалличность ТПКМ на основе ПЭЭК и УВ а,б) методом СЭМ; в,г) ПОМ микроскопии; д) сферолит ПЭЭК размером ~ 60 мкм.



БИОФАБРИКАЦИЯ ЭКВИВАЛЕНТА МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ С БИОКОМПОНЕНТАМИ

Иванцова Е.А., Кудан Е.В.

Университет науки и технологий МИСИС

E-mail: ivantsova2304@gmail.com

Ключевые слова: тканевая инженерия, электроформование, полимеры, биокomпоненты.

Дефекты скелетных мышц могут возникать вследствие резекции опухолей, травматических повреждений и дегенеративных заболеваний мышц. При объемной потере мышечной массы скелетные мышцы не способны регенерировать за счет активации миосателлитов. Существует острая необходимость в эффективных методах формирования высокоорганизованной нативной ткани. Перспективным решением является создание биомиметического материала с пространственным распределением биокomпонентов и направленной структурой.

Электроформование полимеров с инкапсулированными клетками — это инновационный подход разработки тканеинженерных конструктов. Получение ориентированных нано- и микроволокон способствует направленному клеточному росту. Помимо этого, электроформование при использовании сфероидов может быть более эффективным инструментом для стимулирования высокой степени дифференцировки и созревания миобластов, чем при использовании одиночных клеток. Это связано с синергетическим эффектом усиленного взаимодействия клеток друг с другом и с анизотропным волокнистым матриксом.

В процессе работы был проведен подбор систем полимеров с физико-химическими и биологическими свойствами, удовлетворяющими следующим требованиям: биосовместимость, биорезорбируемость, электропроводность. Оптимальная система была получена на основе следующих полимеров: полиэтиленоксида (ПЭО), коллагена, сополимера лактида и гликолида (ПЛГА).

В начале эксперимента были сформированы сфероиды диаметром 200 мкм из клеток линии L6 при использовании агарозных микромолдов. Инкапсуляция сфероидов осуществлялась в ПЭО. Затем проводилось коаксиальное электроформование, при котором через внутреннюю иглу подавался ПЭО со сфероидом, а через внешнюю — коллаген. Для обеспечения топографической поддержки клеткам в течение продолжительного периода культивирования необходимы волокна из полимера с длительным сроком биodeградации. Поэтому параллельно коаксиальному электроформованию проводилось электроформование ПЛГА. Ориентированные волокна были получены при использовании вращающегося коллектора. Анализ топологии поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии подтвердил наличие коаксиальных и направленных волокон.

В ходе ряда экспериментов с целью исследования миграции клеток из сфероидов и их пролиферативной активности внутри электроформованного конструкта образцы были погружены в питательную среду и оставлены при температуре 37 °C в течение месяца. Анализ жизнеспособности клеток проводился сразу после электроформования, через 7 и 14 дней культивирования тканеинженерных конструктов с применением Кальцеина-АМ и Хёхста для окрашивания живых клеток и ядер соответственно. Данный анализ продемонстрировал эффективную миграцию клеток из сфероидов на волокна трехмерного матрикса и их активную пролиферацию в виде выровненных микроструктур. По итогу полученные волокнистые конструкты с направленной структурой, в объеме которых распределены сфероиды, являются топографическим ориентиром для слияния миобластов, что приводит к образованию миотрубок.

Через месяц инкубации в культуральной среде образцы были окрашены фаллоидином для выявления актинового цитоскелета, Хёхстом и антителами к виментину. Параллельное расположение F-актина необходимо для успешного формирования саркомеров. Анализ 3D-изображений, полученных с помощью конфокальной микроскопии, свидетельствовал об ориентировании актинового цитоскелета и промежуточных филаментов вдоль волокон.

В результате был разработан биомиметический материал с направленной структурой для создания тканеинженерного эквивалента мышечной ткани. Проведенные анализы свидетельствуют о потенциале применения данных тканеинженерных конструктов для воспроизведения нативной ткани, что значимо для снижения потребности в донорском материале, тестирования лекарственных препаратов и развития регенеративной медицины.

Благодарность

Исследование выполняется при финансовой поддержке программы «Приоритет 2030».



ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА ОТ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва

E-mail: kristinaigoncenkova@gmail.com

Ключевые слова: полимерные композиты, эффективная диэлектрическая проницаемость, технический углерод, электропроводность.

Приведены результаты исследования зависимости действительной части эффективной диэлектрической проницаемости ϵ' от содержания ν технического углерода (ТУ) марки С40 в составе полимерного композита на основе матрицы из этиленвинилацетата. Для определения диэлектрической проницаемости был использован конденсаторный метод. Измерения емкости производили с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в комплекте с измерительной ячейкой с круглыми электродами диаметром 20 мм и толщиной 1,5 мм. Для исключения влияния сквозной проводимости между электродами конденсатора и образцом помещались две тонкие изолирующие пленки из полиэтилентерефталата толщиной 15 мкм по одной между образцом и каждым из электродов, или эти же пленки, сложенные вместе и помещенные лишь между одной из сторон образца и электродом. Также проводили измерения и без изолирующих пленок. Влияние изолирующих пленок учитывали согласно выражению:

$$1/C_e = 1/C_x + 1/C_i, \text{ откуда } C_x = C_e(1 + C_e/(C_i - C_e)),$$

где C_x – емкость конденсатора если бы между его обкладками находился только один образец, C_i – емкость конденсатора, между обкладками которого находятся лишь две изолирующие пленки. Значения ϵ' рассчитывали, как $\epsilon' = C_x \cdot d/(\epsilon_0 \cdot S)$, где d – толщина образца, ϵ_0 – электрическая постоянная, S – площадь электродов. Для устранения влияния возможных неконтролируемых воздушных прослоек между электродами и пленками, наносилась серебряная проводящая паста. Измерения емкости производили на частотах 50 Hz и 50 kHz.

В области малых концентраций $\nu = 5 - 15\%$ зависимость $\epsilon'(\nu)$ имеет небольшой положительный наклон. Затем в области порога перколяции ($\nu = 17\%$) происходит резкое возрастание ϵ' . При $\nu > 25\%$ возрастание ϵ' с концентрацией становится меньшим и наблюдается выход зависимости на плато в области значений $\epsilon' = (1 \div 2) \cdot 10^3$. Отметим, что подобный характер зависимости $\epsilon'(\nu)$ наблюдался как на частоте 50 Hz, так и на 50 kHz. Аналогичным было поведение $\epsilon'(\nu)$ и на образцах композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата наполненных техническим углеродом марки П267Э.

Один из интересных результатов заключается в обнаруженной зависимости значений ϵ' от наличия двух изолирующих пленок и их расположения лишь с одной стороны или по одной с каждой из сторон образца. При небольшой концентрации ТУ значение емкости C_x , а следовательно, и ϵ' практически не отличается для всех трех вариантов измерений. Начиная с концентрации ТУ $\nu = 15\%$ влияние нахождения пленок лишь с одной или с обеих сторон образца становится заметным. Значение емкости C_e , а следовательно C_x для варианта расположения обеих пленок лишь с одной стороны образца были большими по сравнению со значениями C_e и C_x для варианта расположения пленок с обеих сторон. В случае, когда изолирующие пленки отсутствуют, значение емкости было еще несколько большим. По мере увеличения концентрации ТУ и, соответственно, проводимости, отличие в значениях емкости образцов с пленками и без них возрастает. Возрастание ϵ' можно объяснить увеличением влияния на C_x пространственного заряда в приповерхностной области образца, возникающего за счет инжекции электронов с электрода, контактирующего с образцом без изолирующей пленки, и их дрейфового движения в сторону второго электрода и обратно под действием переменного электрического поля.



УДК 544.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ ХИТИНА: ОТ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДО ТОЧНЫХ ЭНЕРГИЙ И ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМОРФАХ А- И В-ХИТИНА

Исупова И.А.^{1,2}, Рычков Д.А.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

²Новосибирский государственный университет

E-mail: i.isupova@g.nsu.ru

Ключевые слова: хитин, хитозан, химическая термодинамика, теоретическая химия, DFT, гибридные методы, полуэмпирические методы.

Изучение механизмов реакций в полимерах остается нетривиальной задачей даже в настоящее время. Зачастую полимеры обладают сложной трехмерной структурой, включающей различные разветвления и сшивки, и эта особенность затрудняет учет межмолекулярных взаимодействий при моделировании реакций с помощью расчетных методов.

В настоящее время ученые имеют доступ к широкому спектру функционалов и базисных наборов для проведения исследований. Однако важно помнить, что каждый из этих методов содержит приближения и был разработан на строго определенных наборах данных. Корректный выбор метода для расчетов должен обеспечивать необходимую точность при минимизации требований к вычислительным ресурсам. Таким образом, выбор подходящего вычислительного метода имеет решающее значение для проведения успешного теоретического эксперимента.

Экспериментальные исследования полимерных реакций также имеют свои ограничения: полимеры часто неоднородны по составу, что требует учета различных фракций и их поведения в реакциях. Многие реакции в полимерах протекают медленно, что увеличивает время, необходимое для наблюдения изменений. Кроме того, полимеры могут быть плохо растворимыми и термически нестабильными, что ограничивает использование стандартных аналитических методов.

В данной работе в качестве объекта исследования рассматривалась полимерная цепь хитина. Она состоит из остатков N-ацетилглюкозамина, связанных β -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидными связями. Хитин является одним из наиболее распространенных биополимеров и широко применим в промышленности в виде своего деацетилированного производного – хитозана.

Хитозан проявляет широкий спектр свойств, включая антимикробную и антиоксидантную активность, геле- и пленкообразующие способности, высокую адсорбционную способность. Ввиду наличия этих свойств, хитозан широко используется в сельскохозяйственной, пищевой, фармацевтической и косметической промышленности, а также служит экологически чистой альтернативой для производства биоразлагаемых упаковочных материалов.

В ходе исследования был определен механизм реакции деацетилирования α -формы хитина. Также было проанализировано влияние молекулярного окружения на протекание реакции. Для анализа результатов использовались различные методы, начиная с различных уровней теории в DFT подходе и заканчивая гибридными и полуэмпирическими подходами. Исследование выявило наиболее корректные подходы для описания полимерных систем, подобных хитину.

Это всестороннее исследование дает ценную информацию о моделировании сложных полимерных реакций. Данная работа имеет не только фундаментальное значение, но и значима для развития лабораторной технологии производства хитозана.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке фонда Российского научного фонда (проект 24-73-10053), <https://rscf.ru/ru/project/24-73-10053>



СОЗДАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Каблов В.Ф., Рыбанов А.А., Кейбал Н.А., Маслова М.А.

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

E-mail: vkablov5@gmail.com

Ключевые слова: эластомерные материалы, базы данных, моделирование, компьютерное материаловедение.

Использование информационных технологий становится необходимым средством поддержки процесса создания новых материалов, в том числе, многокомпонентных эластомерных материалов. Особое значение методы компьютерного материаловедения имеют для разработки материалов, когда необходимо обеспечить оптимальное сочетание ряда свойств.

Представлено применение ряда методов компьютерного материаловедения при создании эластомерных материалов для экстремальных условий эксплуатации, в том числе, представлен интеллектуальный банк данных с блоком машинного обучения по составам и свойствам эластомерных материалов – автоматизированный банк данных "Раббер С». Это одна из крупнейших информационных материаловедческих систем, представляющая собой банк нового поколения с функциями ИИ для получения информации по свойствам и составу резин. В настоящее время в базах данных содержится информация о составе и свойствах свыше 5 тысяч материалов. Информация в базах данных непрерывно пополняется и верифицируется. Система содержит также модули нечеткого поиска по заданному составу или свойствам, модули ведения тезауруса по ингредиентам и свойствам, модули оценки качества по ингредиентам и свойствам и другие вспомогательные подпрограммы.

Банк «Раббер С» является элементом программы компьютерного проектирования состава многокомпонентного эластомерных материалов с использованием интерактивных программ и методов ИИ в комплексе с разработанными нами программами расчета теплофизических и физико-химических характеристик, имитационного многофакторного моделирования поведения материалов. Принципиально новым является прогнозирование свойств эластомерных материалов использование новейших версий нейросетей, использующих большие языковые модели на основе информации, содержащейся в базах данных «Раббер С».

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта № 3.26 «Компьютерное материаловедение многокомпонентных наноструктурных эластомерных материалов с заданными свойствами для экстремальных условий эксплуатации» мероприятия по обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации по направлению «Технологии моделирования и разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами».



УДК 615.277

РАЗРАБОТКА ПЛАТФОРМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЕПТИДНЫХ GLP-1 АГОНИСТОВ

Казакова А.В., Ищук С.А.

ООО «Геофарм»

E-mail: angelina.kazakova@geropharm.com

Ключевые слова: GLP-1 агонисты, твердофазный пептидный синтез, SPPS, пептиды, хроматография, RP-HPLC, фармацевтическая разработка.

Проблематика метаболических заболеваний, таких как сахарный диабет 2 типа и ожирение, продолжает оставаться одной из наиболее острых в глобальном масштабе. Согласно данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), к 2030 году число людей, страдающих диабетом, может превысить 640 миллионов, что делает это заболевание одной из ведущих причин смертности и инвалидизации. Ожирение, в свою очередь, тесно связано с развитием инсулинорезистентности, сердечно-сосудистыми осложнениями и снижением качества жизни. Современные терапевтические подходы все чаще ориентируются на молекулы, обладающие комплексным механизмом действия, направленным как на снижение массы тела, так и на контроль уровня глюкозы в крови.

К числу таких молекул относятся агонисты рецепторов глюкагоноподобного пептида-1 (GLP-1). Это класс пептидных биомолекул, активирующих рецепторы, регулирующие секрецию инсулина, аппетит и моторику ЖКТ. К настоящему времени разработано несколько поколений GLP-1 агонистов, включая лираглутид и семаглутид, а также комбинированные молекулы с активностью в отношении GIP и глюкагоновых рецепторов (так называемые триагонисты). Однако с 2023 года оригинальные производители прекратили поставки данных препаратов в Российскую Федерацию, что обусловило необходимость разработки отечественных аналогов, основанных на независимой синтетической базе.

Пептиды, к которым относятся GLP-1 агонисты, являются биополимерами, состоящими из α -аминокислот, соединённых пептидными связями. Они представляют собой полиэлектролиты, так как содержат ионизируемые группы (карбоксильные и аминогруппы), способные диссоциировать в водной среде.

В рамках настоящей работы была разработана платформенная технология синтеза GLP-1 агонистов методом твердофазного пептидного синтеза (ТФПС). Предварительно был проведён патентный и литературный анализ, в ходе которого выявлено, что существующие подходы к получению подобных соединений включают:

1. Биотехнологические методы (рекомбинантная экспрессия), которые требуют развитой инфраструктуры и не универсальны;
2. Методики сборки из крупных фрагментов, описанные в патентной литературе, но ограниченные из-за недоступности соответствующих пептидных фрагментов на коммерческом рынке.

В данной работе предложена полная синтетическая сборка GLP-1 агониста из коммерчески доступных мономеров с использованием Fmoc-стратегии твердофазного пептидного синтеза. В качестве носителя использована Wang-смола. Основным реагентом для активации аминокислот выступал DIC (N,N'-диизопропилкарбодиимид) в присутствии HOBT (1-гидроксисбензотриазол). В случае затруднённого образования пептидной связи использовалась Oxyma Pure в комбинации с DIC. Контроль хода реакции на каждом этапе проводился с использованием хромогенных тестов (тест Кайзера, р-хлоранил тест), а также методом ОФ-ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС для подтверждения массы промежуточных и финальных продуктов.

Снятие пептида со смолы осуществлялось смесью ТФУ (трифторуксусной кислоты) с соответствующими сквенжерами. Осаждение сырого продукта проводили методом добавления холодного метилтретбутилового эфира (МТБЕ), с последующим центрифугированием. Полученный сырой пептид подвергался двухстадийной очистке методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (RP-HPLC) с использованием сорбента Khromasil C8. После очистки продукт лиофилизировали до получения стабильного порошкообразного вещества.

Полученный продукт характеризуется степенью чистоты 98% по данным ОФ-ВЭЖХ. Средний выход продукта составил 8,8% от исходной смолы. Масштаб опытной серии достиг 650 г, что демонстрирует применимость технологии к масштабному синтезу.

Разработанная методология может быть адаптирована к синтезу других терапевтически значимых пептидов, что позволяет рассматривать её как платформенную основу для дальнейшего развития отечественного производства пептидных препаратов.



РАЗРАБОТКА УГЛЕПЛАСТИКОВ С ПОВЫШЕННЫМ ИНДЕКСОМ ЭФФЕКТИВНОСТИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТКАНЕЙ И РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОДИФИКАТОРУ СВЯЗУЮЩИХ

Каменев Ю.Н., Борисов С.В.

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kamenev45@mail.ru

Ключевые слова: углепластики, индекс эффективности, модификация углеткани, метакриловая кислота, поливинилбутираль.

С каждым годом требования к полимерным композиционным материалам, используемым в различных отраслях промышленности и приборостроении, становятся все выше. Особенно это касается углепластиковых элементов конструкций беспилотных летательных аппаратов. Многие композиты не удовлетворяют требованиям по прочности, жесткости или плотности. В связи с этим приобретают актуальность исследования, направленные на разработку материалов с высоким индексом эффективности, под которым понимают отношение прочности или модуля к плотности. Эту характеристику в различных источниках также называют удельной прочностью или удельным модулем.

Разрушение большинства используемых на данный момент армированных композитов происходит по границе межфазного слоя. Для увеличения прочности этого слоя в данной работе предлагается разработка пары, модифицированная углеткань – реакционноспособное связующее. При формировании композиционного материала между связующим и поверхностью углеткани будут дополнительно образовываться химические связи, что существенно увеличит упруго-прочностные характеристики. В настоящей работе для создания углепластиков с повышенным индексом эффективности предлагается использование пары: модифицированная частицами металла углеткань – реакционноспособное связующее, содержащее кислотные полимеризационноспособные компоненты.

В качестве основного компонента реакционноспособного связующего благодаря низкой вязкости выбран диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3). Для увеличения реакционной способности к металлу вводилась метакриловая кислота (МАК). С целью снижения усадки при отверждении использовались поливинилбутираль (ПВБ) и 2-гидроксипропилметакрилат, последний из которых также выполнял роль сорастворителя для ПВБ. В качестве отвердителя применялась окислительно-восстановительная система, включающая пероксид метилэтилкетона и октаоат кобальта. Модификация углеродной ткани Углеродная ткань Т200 осуществлялась путем электрохимического осаждения цинка из раствора сульфата цинка с концентрацией составляющую 0,1 М.

Установлено, что разработанные связующие характеризуются снижением усадки в ходе отверждения до 2,4 – 4,0 % по сравнению с гомополимером ТГМ-3 (8,9 %). Проведена оценка физико-механических характеристик образцов отвержденного связующего при статическом изгибе. Было выявлено, что модуль упругости достигает 2,23 ГПа, а максимальное напряжение при изгибе – 71,6 МПа. В ходе исследования реологических характеристик установлено, что введение метакриловой кислоты приводит к уменьшению напряжения сдвига и величины энергии активации вязкого течения. Модуль упругости и максимальная прочность материалов на основе разработанных связующих при изгибе составили 38,8 ГПа и 363 МПа соответственно.

Выявлено, что модификацию углеткани в 0,1 М растворе сульфата цинка электролитическим методом наиболее эффективно проводить при плотностях тока от 0,05 до 0,2 А/дм², поскольку в этих условиях на поверхности углеродного волокна формируется наиболее плотный осадок преимущественно из частиц цинка. Наибольшее выход цинка на катоде наблюдается при плотности тока 0,1 А/дм². Точечное распределение цинка, вероятно, обусловлено тем, что преимущественно протекает наращивание металла на уже осажденные частицы, а не на свободные участки волокна. Частицы на поверхности углеткани состоят из цинка и имеют размер 3 – 5 микрон.

На основе разработанного связующего и модифицированной ткани методом вакуумной инфузии были изготовлены углепластики. Модуль упругости и максимальная прочность при изгибе материалов на основе разработанных связующих и модифицированной углеткани составили 59,5 ГПа и 461 МПа соответственно, что выше аналогичных параметров у материалов на основе не модифицированной ткани на 21 и 42 % соответственно.

Разработанные в ходе проведенных исследований материалы возможно использовать для изготовления углепластиковых элементов конструкции беспилотных летательных аппаратов.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке фонда программы развития ВолГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 17/658-24.



УДК 678.8

ОПЫТ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРУБЧАТЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОБЪЕМНОАРМИРУЮЩИХ ПЛЕТЕННЫХ ПРЕФОРМ

Караваяев Р.Ю., Донецкий К.И., Быстрикова Д.В., Грачева А.Д., Городилова Н.А., Мельников Д.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов

НИЦ «Курчатовский институт»

E-mail: karavaev_rj@viam.ru

Ключевые слова: объемно-армирующая плетеная преформа, вакуумная инфузия, пропитка под давлением, углепластик.

Современный рынок композиционных материалов ставит перед разработчиками и производителями изделий из высокотехнологичных материалов целый ряд сложных задач, которые определяются не только особенностями конструкции изделия и технологией его изготовления, но и необходимостью обеспечения ряда специфических свойств, таких как точное соответствие производимого изделия заданной внешней форме, устойчивостью к деформационным разнонаправленным нагрузкам, изотропность или, наоборот, при необходимости, градиентность свойств, снижение массы конструкций при сохранении высоких эксплуатационных свойств.

Изготовление конструкций сложного профиля, в том числе трубчатых, стандартными технологиями становится проблемным по причине сложности раскроя заготовок препрегов и необходимости применения ручной выкладки в зонах сложных переходов. Одним из вариантов решения данной проблемы является использование объемно-армирующих плетеных преформ, которые характеризуются высокой подвижностью нитей и способны создавать криволинейные поверхности сложной формы. Технология изготовления ПКМ с помощью объемно-армирующих преформ имеет такие значительные преимущества, как сокращение цикла изготовления сложнопрофильных деталей, снижение производственных расходов за счет механизации процесса и уменьшения доли ручного труда, возможность применения в серийном производстве.

Основные потребители плетеных преформ за рубежом – лидеры авиастроения, такие как General Electric Aircraft Engines, Snecma, Boeing, Airbus. Здесь данная технология используется при производстве элементов мотогондолы, лонжеронов, шпангоутов, лопастей винтов, различных корпусных элементов. В машиностроении освоено производство опорных элементов крыш и бамперов, колесных дисков (BMW и Mercedes), топливных баков и баллонов высокого давления. В разработке находятся технологии производства автомобильных рам и прицепов, в строительстве перспективно использование плетеных преформ в конструкциях мостов, шпунтов, опор линий электропередач и освещения.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ с 2015 проводятся работы по разработке технологий изготовления и общей квалификации (паспортизации) ПКМ, получаемые на основе объемно-армирующей плетеной преформы и расплавных связующих безавтоклавным формованием, а также изготавливаются конструктивно-подобные трубчатые элементы на их основе.

В частности, разработанный углепластик на основе объемно-армирующих плетеных преформ и расплавного эпоксидного связующего марки ВСЭ-30 позволяет обеспечить снижение весовых характеристик и повысить технологичность изготовления трубчатых конструкций из углепластика. Установлено, что полученный материал герметичен при длительном действии одностороннего гидростатического давления, водопроницаемость отсутствует, водопоглощение не превышает 0,5 %; механическая обработка не нарушает герметичности материала. По запасу плавучести, несущей способности, и удельным весовым показателям, характеристики углепластика в целом достаточны для изготовления из них элементов конструкций, работающих при наружном гидростатическом давлении.

Разработанный углепластик марки ВКУ-66Пл на основе объемно-армирующих плетеных преформ и расплавного эпоксидного связующего марки ВСЭ-62 предназначен для изготовления элементов трубчатых конструкций, в том числе трансмиссионных валов и тяг управления. Определены механические характеристики образцов трубчатого сечения при растяжении, сжатии и начальной удельной кольцевой жесткости при направлении приложения нагрузки 0°, необходимые для расчетчиков и разработчиков изделий из ПКМ для создания необходимых конструкций.

Разработанные полимерные композиционные материалы, а именно: углепластик и стеклопластик на основе объемно-армирующих плетеных преформ и эпоксивинилэфирных связующих нашли свое применение при изготовлении изделий гражданского назначения: силовые арочные элементы при строительстве мостовых сооружений (углепластик) и элементы шпунтовых ограждений (стеклопластик).

Таким образом, использование в современном, наукоёмком производстве объемно-армирующих плетеных преформ приводит к получению изделий с заданными физико-механическими свойствами, уменьшению трудоёмкости и стоимости изделий из ПКМ, с перспективой автоматизации производства.



МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Беева Д.А.¹, Беев А.А.¹, Борисов В.А.², Хаширова С.Ю.¹, Карданова Р.А.¹

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² НИИ Химической Технологии Госкорпорации Росатом

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, слоистые силикаты, наноккомпозит.

Для создания полимерных наноккомпозитов на основе полиэтилентерефталата и слоистых силикатов, используют несколько методов - в растворе, расплаве и - *in situ*.

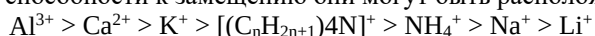
При получении наноккомпозитов в растворе, используют способность слоистого силиката может набухать в некоторых растворителях, в которых растворяется полимер. Интеркалирование полимера из раствора является двухстадийным процессом, в котором полимер замещает предварительно интеркалированный растворитель. Для такого обмена, необходимо, чтобы свободная энергия Гиббса была отрицательной. Предполагается, что уменьшение энтропии полимера напрямую связано с ограничением его подвижности и компенсируется за счет увеличения десорбции интеркаляционных молекул растворителя.

При получении наноккомпозитов *in situ*, происходит интеркалирование мономера в межслоевое пространство слоистого силиката, за счет этого образование полимера может происходить между слоями силиката. Полимеризация инициируется нагреванием или излучением, либо диффузией подходящего инициатора.

Формирование наноккомпозитов в расплаве происходит путем смешивания слоистого силиката с полимерной матрицей в расплаве. Поверхность слоистого силиката должна быть совместима с выбранным полимером, он может проникать в межслоевое пространство и образовывать наноккомпозит с эксфолированной или интеркалированной структурой. Данный метод обладает рядом существенных достоинств: во-первых, он экологически безопаснее вследствие отсутствия органического растворителя; во-вторых, он более прост и дешевле, поскольку легко реализуется на существующем промышленном оборудовании.

Поверхность слоистого силиката является гидрофильной, что затрудняет ее взаимодействие с органической фазой полимеров (например, таких, как полибутилентерефталат, полиэтилентерефталат, поликарбонат и др.) и препятствует равномерному распределению пластинок силиката в полимерной матрице. Важнейшей задачей при получении слоистосиликатных наноккомпозитов является создание органфильных слоев на поверхности слоистого силиката. Модификация поверхности слоистого силиката позволяет: во-первых – разрушить иерархию, образованную в результате слипания отдельных слоев силиката; во-вторых – обеспечить проникновение макромолекул в пространство между силикатными пластинами; в-третьих – достичь такого уровня адгезионного взаимодействия на поверхности наполнителя, который требуется для создания комплекса улучшенных физико-механических свойств материала.

Катионы металлов, находящиеся в межплоскостном пространстве слоистого силиката, могут замещаться другими катионами (например, четвертичные аммоний и фосфоний-катионы) при проведении реакции ионного обмена. По способности к замещению они могут быть расположены в следующий ряд:



Отсюда следует, четвертичные алкиламмониевые катионы могут вытеснять ионы Na^{+} с обменных позиций в слоистом силикате, причем увеличение числа углеродных атомов в неполярных алифатических группах способствует более эффективному вытеснению межслоевых катионов. В связи с этим, чаще всего для органомодификации слоистого силиката используют катионные поверхностно-активные вещества, в которых число углеродных атомов составляет от 12 до 20.

Для придания гидрофильному монтмориллониту органфильности используют четвертичные аммониевые соли с длинными алифатическими цепями. Органомодификация приводит к понижению поверхностной энергии, и как следствие, к лучшему совмещению с полимерной матрицей. Процесс органомодификации сопровождается постепенным увеличением межплоскостного расстояния монтмориллонита.



УДК 678.7-13;53.096

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Зюзин А.М., Карпеев А.А., Янцен Н.В., Игонченкова К.Е., Гостюшов С.С.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева

E-mail: karpeian@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, электропроводность, технический углерод, вольт-амперные характеристики.

Представлены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода (ТУ) на температурные зависимости вольт-амперных характеристик (ВАХ) полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата в температурном диапазоне от -40 до 50 °С. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался ТУ марки С40 производства «OMCARB», содержание С которого варьировалось от 10 до 35 wt.% (массовых долей). На образцах с С=10% ТУ, обладающих высоким удельным сопротивлением регистрацию ВАХ проводили с помощью прибора Megger MIT1025. Для исключения нагрева образцов, обладающих невысоким удельным сопротивлением, использовалось напряжение в форме прямоугольных импульсов со скважностью 1000-10000.

Как следует из полученных результатов ВАХ образцов композитов с С=10% имеют нелинейный характер и обладают гистерезисом. Для фиксированной напряженности поля E при увеличении температуры T от -40 °С до -10 °С происходит незначительное уменьшение плотности тока j (~ на 15%). При дальнейшем увеличении T до 20 °С плотность тока уменьшается на один порядок. Увеличение T до 50 °С приводит к уменьшению j еще на 2 порядка от 10^{-1} до 10^{-3} А/м².

Для образцов композитов с С=25% в отличие от образцов с С=10% зависимости $j(E)$ являются линейными. При увеличении T от -40 °С до -10 °С наблюдалось лишь незначительное уменьшение j (~ на 25%), при увеличении T до 20 °С плотность тока уменьшается еще на 35%. При температуре 50 °С происходит уменьшение плотности тока в 5 раз.

Для образцов с концентрацией ТУ 35% термостабильность ВАХ была еще более высокой, при этом j имела порядок 10^5 А/м². Увеличение T от -40 °С до -10 °С приводит к уменьшению j на 10%, при $T=20$ °С наблюдается уменьшение j еще на 10%. При увеличении T от 20 °С до 50 °С наблюдалось более заметное уменьшение j , на 50%.

Нелинейные ВАХ композитов с С=10% хорошо описываются выражением Фаулера-Нордгейма для полевой эмиссии. Следует отметить, что такая концентрация соответствует началу области перколяции. Резкое возрастание проводимости с увеличением напряженности электрического поля обусловлено тем, что при такой концентрации ТУ расстояние между частицами становится достаточным для того чтобы при определенных, достаточно высоких значениях напряженности поля, начал давать заметный вклад в проводимость механизм, связанный с автоэлектронной эмиссией электронов с поверхности проводящих частиц и последующим их туннелированием между частицами.

При концентрациях 25% и 35% доминирующим становится омический механизм, обусловленный проводящими цепочками непосредственно контактирующих частиц технического углерода и их агломератов. Плотность тока для таких композитов на 4-8 порядков больше, чем для композита с концентрацией ТУ 10%. На этом фоне вклад других механизмов в проводимость становится практически незаметным.

Незначительное уменьшение j и, соответственно, проводимости в области низких температур связано с зависимостью ТКЛР от температуры. В диапазоне T от -40 °С до -10 °С ТКЛР полимерной матрицы имеет меньшее значение, чем в диапазоне от 20 °С до 50 °С.

Приведено сопоставление экспериментальных и расчетных результатов температурных зависимостей электропроводности.



РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Карпенко С.П., Шульгин А.В., Передний В.Е., Молоканова О.А.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: svyat.karpenko@gmail.com

Ключевые слова: полипропилен, шунгит, композит, расплав, переработка, режимы.

Композитные материалы с добавлением шунгита применяются в производстве техники, работающей при экстремальных температурах (300 С – 400°С), компонентов авиационных двигателей, износостойких нагревательных покрытий, отделке помещений. Благодаря антибактериальным свойствам шунгит находит применение для фильтрации воды.

Цель работы состояла в проведении оценки влияния концентрации и форм-фактора шунгита на поведение расплава термопластичной матрицы при переработке в камере микрокомпаундера с последующей экструзией композита в виде волокна.

В качестве модельной полимерной матрицы в работе использовался полипропилен марки «Бален 01030» (ПАО «Уфаоргсинтез», г. Уфа), в качестве высокодисперсного наполнителя – шунгит (ООО «Никатор», г. Серпухов). Наполнитель применялся в виде двух форм: дисперсный порошок и мастербатч, содержащий 60 % шунгита и 40 % материала носителя – полипропилен.

Переработка композитов производилась с использованием лабораторного двухшнекового компаундера Xploge MC 15 НТ с объемом загрузки 15 мл. Были получены временные зависимости крутящего момента на шнеках микрокомпаундера при перемешивании расплава в исходном виде, с добавлением шунгита в виде исходного порошка и мастербатча. Содержание наполнителя составляло: 0,1 %, 1 %, 10 % и рассчитывалось по массе полимера. Скорость вращения шнеков: 100 об/мин. Полученные композиции экструдировались через фильеру диаметром 1 мм с формированием мононити, которую в дальнейшем исследовали на механические свойства.

Полученные временные зависимости показали, что введение шунгита в форм-факторе высокодисперсного порошка в диапазоне концентраций от 0,1 % до 10 % наблюдается снижение нагрузки на шнеки – в начальный момент эксперимента крутящий момент уменьшился примерно на 40 %, а к концу процесса (через 290 секунд) – на 10 % – 15 % по сравнению с исходными значениями.

Результаты испытаний с введением мастербатча на основе шунгита показали, что при концентрации шунгита 0,1 % значения крутящего момента соответствуют уровню ненаполненного полимера (отклонение менее 3 %). При концентрации шунгита от 1 % до 10 % наблюдается снижение нагрузки на шнеки: в начале эксперимента крутящий момент уменьшается на 30 % – 45 %, а к концу процесса – на 15 % – 25 % по сравнению с ненаполненным полимером.

Таким образом, установлено, что при введении шунгита в исходной форме (порошок) уже при малых концентрациях наполнителя наблюдается снижение вязкости расплава полимера и наполнитель в данном случае играет роль пластифицирующей добавки. При введении шунгита через мастербатч пластифицирующий эффект наблюдается при более высоких концентрациях от 1 %.

Благодарность

Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра "Полимерные и композиционные материалы SmartTextiles" Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта (НОЦ «ПКМ ST» БФУ).



УДК 665.761.6

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ ФИШЕРА-ТРОПША ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИОЛЕФИНОВОГО БАЗОВОГО МАСЛА

Катария Я.В.¹, Зубков И.Н.², Клушин В.А.^{1,2}, Кашпарова В.П.¹

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

² Донской государственный технический университет

E-mail: katariayash1603@gmail.com

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша; олигомеризация; олефины; полиолефиновые масла.

Синтетические смазочные материалы (ССМ) нашли широкое применение в последние десятилетия благодаря своим превосходным физико-химическим свойствам, таким как более высокая термическая и окислительная стабильность, индекс вязкости и низкая температура застывания по сравнению с минеральными базовыми маслами. ССМ в настоящее время являются крупнейшим сегментом на рынке смазочных материалов, их на долю приходится ~41% рынка. ССМ главным образом получают путем олигомеризации 1-децена; однако имеются сообщения об использовании других линейных альфа-олефинов, таких как 1-гексен, 1-октен, 1-додецен и 1-тетрадецен в качестве мономеров/со-мономеров для производства полиальфаолефиновых масел (ПАО).

На сегодняшний день, основным методом получения α -олефинов является олигомеризация этилена. Мировыми лидерами в производстве α -олефинов являются компании Chevron Phillips (процесс Chevron Phillips Chemical Company, LLC), INEOS (процесс INEOS) и Shell (Shell Higher Olefin Process (SHOP)). Существует только одна технология, не использующая олигомеризацию этилена — процесс PACOL (UOP), основанный на дегидрировании парафинов C_{10} - C_{14} в присутствии платинового катализатора. Менее распространенные промышленные методы получения линейных α -олефинов включают термический крекинг n -парафинов и дегидратацию спиртов. Расширение ассортимента мономеров для получения масел ПАО позволяет регулировать свойства конечного продукта.

Синтез Фишера-Тропша является весьма привлекательным способом преобразования углеродсодержащего сырья (уголь, природный или попутный нефтяной газ, биомасса и т. д.) в жидкие углеводороды и рассматривается как альтернативный метод получения сырья, в том числе олефинов с различной длиной углеводородной цепи. На крупных промышленных предприятиях по производству синтетических углеводородов методом Фишера-Тропша во всем мире газообразные олефины (C_2 - C_4), образующиеся в ходе процесса, подвергаются олигомеризации с последующим гидрированием с целью увеличения количества жидких углеводородов. При этом во фракции синтетических углеводородов содержится существенное количество (от 10 до 50 %) высших олефинов (C_5 - C_{18}) различной структуры, таких как β - и γ -олефины, а также α -олефины, которые затем подвергаются гидрированию с целью снижения общего содержания олефинов в моторном топливе. Однако эти процессы требуют дополнительных стадий, что увеличивает затраты и делает синтезируемое топливо экономически менее выгодным. В связи с этим возможность непосредственного использования образующихся в процессе Фишера-Тропша высших олефинов для получения синтетических базовых масел, имеющих свойства, близкие к ПАО маслам, представляет как научный, так и практический интерес.

Целью данной работы было показать исследовать возможность использования олефинсодержащих синтетических углеводородных фракций, полученных методом Фишера-Тропша, для синтеза масел типа ПАО с использованием методов радикально-инициированной и окислительной олигомеризации.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-19-00280.



КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАССЫ И ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БУМАГИ

Качалова Е.А., Апрятина К.В., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А.

Нижегородский Государственный Университет им. Н. И. Лобачевского

E-mail: katerina_k1997@mail.ru

Ключевые слова: крахмал, акриламид, хитозан, обработка бумаги.

Целлюлозно-бумажная промышленность является одной из важнейших отраслей экономики: она обеспечивает глубокую переработку древесного сырья и выпускает широкий список продукции различного назначения, в первую очередь целлюлозу, бумагу и картон. Одной из главных проблем современного бумажного производства является потеря пульпы мелкой фракции, которая проходит через подъемную сетку и остается в растворе, тем самым снижая выход конечного продукта и загрязняя сточные воды комбинатов. Для удержания мелких частиц бумажной массы вводят компоненты, увеличивающие их адсорбцию на волокне, в частности за счет флокулирующего действия высокомолекулярных реагентов. В качестве таких реагентов известны полиакриламид (ПАА) и его сополимеры. Добавка ПАА как связующего в бумажную массу способствует удержанию наполнителей и пигментов на волокне во влажном и сухом состояниях, улучшает структуру поверхности бумажного листа и ее свойства. Также на бумажном производстве нередко используют поливиниламин, ПАВ, виниловые и другие клеи, эпихлоргидрин, меламин, карбаминоформальдегидные смолы и полиимины. Однако вышеперечисленные синтетические реагенты из-за своей стойкости к солнечному излучению, окислению и влажности, способны накапливаться в окружающей среде, загрязняя ее. Актуальна разработка биоразлагаемых композиций, увеличивающих прочность бумаги и способных связывать пульпу мелкой фракции, на основе синтетических мономеров, привитых на полисахарид – крахмал (КР).

В качестве основного компонента в составе композиций для повышения прочности бумаги перспективно использовать природный полимер КР за его способность к биодegradации, нетоксичность, наличие возобновляемых сырьевых источников и низкую себестоимость. Несмотря на свои уникальные свойства, КР плохо растворяется в воде, при обработке теряет вязкость из-за разрыва глюкозидной связи, является не пленкообразующим полимером. Для преодоления этих недостатков, КР модифицировали привитой полимеризацией с акриламидом (АА). Образование сополимера подтверждали методом ИК-спектроскопии. Полученный сополимер КР:АА растворим в широком диапазоне рН среды: от 2 до 11.

Исследовали зависимость прочности серой газетной бумаги при нанесении на нее раствора сополимера КР:АА пульверизатором в зависимости от состава сополимера (1:1 и 1:2 по массе), концентрации сополимера в растворе (2-8 масс.%) и способа обработки (одно- и двухстороннее нанесение). Для сравнения, провели холостые опыты с обработкой бумаги водой, чтобы исключить ее пластифицирующее действие. Все образцы бумаги после нанесения сополимера сушили на воздухе при комнатной температуре и исследовали их физико-механические характеристики на разрывной машине Zwick/Roell Z005.

Образец серой бумаги без обработки имел прочность на разрыв 10,38 МПа. При односторонней обработке раствором КР:АА 1:1 прочность увеличилась на 6,6%. При односторонней обработке щелочным раствором КР предел прочности остался на прежнем уровне. Лучший результат продемонстрировал раствор с 8 масс.% сополимера КР:АА– 1:2, при двухсторонней обработке прочность бумаги на разрыв увеличилась на 53-58%, а при односторонней – на 40%. Учитывая сравнительно небольшую разницу в характеристиках, достаточно проводить в дальнейшем одностороннюю обработку бумаги.

Раствор модифицированного КР (КР:АА-1:2) был апробирован на практике – на бумажном заводе г. Архангельска. Разбавленный в 20 раз концентрат сополимера вливали в напорный бак непосредственно перед отливом бумажной массы, расход сухого сополимера составил 1,2 г на 1 тонну готовой продукции. По результатам анализов было отмечено, что концентрация пульпы мелкой фракции в напорном ящике и регистровой воде снизилась и увеличилось удержание бумажных волокон на сеточном столе на 8%.

Пленки на основе модифицированного КР способны к биодegradации под действием плесневых грибов *Aspergillus Niger* в течение 28 дней, продукты биодеструкции анализировали методом хромато-масс-спектрометрии, подтверждено отсутствие синтетических остатков. Таким образом полученный биодegradируемый компонент на основе КР:АА перспективен для использования в бумажной промышленности в качестве агента для увеличения прочности бумаги и связывания пульпы мелкой фракции.

Благодарность

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



УДК 541.64:66.095.26

МОДИФИКАЦИЯ УРЕТАНОВЫХ КЛЕЕВЫХ ПРЕПОЛИМЕРОВ

Костиков А.Р.¹, Давлетбаева И.М.¹, Каюмов М.Н.², Сафиуллин К.Р.¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

² ОсОО «РИБЕРГ БАУХЕМИ»

E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Ключевые слова: уретановые преполимеры, полиуретановые связующие, модификация, физико-механические свойства.

Полиуретаны представляют собой полимеры, на базе которых можно создать материалы с широким диапазоном эксплуатационных показателей, таких как повышенная твердость, высокий модуль упругости, эластичность, стойкость к истиранию, растворителям, маслам и высокая прочность. Изменяя химическую природу исходных компонентов, можно в значительных пределах варьировать значения этих показателей и получать как ударопрочные пластики, так и эластомеры. Один из способов, позволяющих влиять на химическое строение и морфологию полиуретанов (ПУ), связан с их модификацией металлокомплексными соединениями (МК) и устойчивыми к самоконденсации органозамещёнными кремнезёмами (ASiP) и получением соответствующих модифицированных полиуретанов (МПУ). Актуальной является проблема использования малых количеств модификаторов как способа влияния на надмолекулярную организацию полиуретанов и соответственно на их технические свойства.

В литературе встречаются многочисленные исследования, направленные на синтез модифицированных МК полиуретанов. В части этих работ путём взаимодействия карбоксилат-анионов ионы щелочноземельных и переходных металлов встраиваются в полимерную сетку модифицированных таким образом полиуретанов (МПУ). МПУ, полученные с использованием диизоцианата и диола, связанного с ионами металла как правило обладают повышенной гибкостью, пониженной температурой стеклования и повышенной растворимостью. Уменьшение подвижности цепи в результате координационного сшивания может приводить к повышению модуля упругости и температуры стеклования мягких сегментов, уменьшение удлинения при разрыве. Кроме того, наблюдается образование межмолекулярных комплексов в результате сшивания жестких сегментов, что ведет к разрушению исходных водородных связей и кристалличности в области жестких сегментов.

Другой путь получения МПУ связан с введением наноразмерных наполнителей, позволяющих влиять на их прочностные характеристики.

В данной работе для модифицирующего воздействия были использованы уретановые преполимеры (УП), содержащие терминальные изоцианатные группы. УП были получены на основе полипропиленоксидов (ММ=2000) и диизоцианатов как ароматической (дифенилметандиизоцианат, МДИ), так и алифатической (изофорондиизоцианат, ИФДИ) природы. Исследуемые УП производятся на «РИБЕРГ БАУХЕМИ» и используются в качестве клевого связующего для резиновой крошки. Отверждение УП осуществляется под воздействием температуры в случае УП на основе МДИ и при обычных условиях для УП на основе ИФДИ. При высоких температурах концевые изоцианатные группы взаимодействуют с уретановыми группами, являющимися составной частью УП. В результате формируются аллофанатные группы, приводя к образованию узлов ветвления и сшивки конечного полиуретанового материала. При отверждении без нагревания сшивка УП осуществляется медленнее и обусловлена взаимодействием изоцианатных групп с влагой воздуха, сопровождающимся образованием мочевины.

В проводимых нами исследованиях для модификации используемых в качестве клеев уретановых преполимеров были использованы МК и ASiP, способные приводить к структурированию полиуретанов и активно влиять на их физико-механические и электрофизические характеристики.

Было установлено, что при использовании низких концентраций МК и ASiP (от 0,5 мас.%) происходит увеличение прочности и удлинения при разрыве на 30%. При этом наблюдается закономерное понижение модуля упругости. Структурирование с использованием МК приводит также к понижению в 5000 раз удельного объёмного электрического сопротивления полиуретановых связующих, придавая получаемым с их использованием дорожным композициям способность не накапливать и отводить статическое электричество. МК оказывают также воздействие на химические процессы, происходящие при отверждении УП. В результате наблюдается сокращение времени формирования композиционных материалов на основе УП и резиновой крошки.



МОДИФИКАЦИИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ. ОБЗОР

Кинкович А.С., Молоканова О.А.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: kinkovich2014@gmail.com

Ключевые слова: полимер, прочность, износостойкость, СВМПЭ, нанонаполнители, композит, композиты.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – является одним из перспективных конструкционных материалов, обладающий повышенной износостойкостью, пластичностью, коррозионной стойкостью, а также является биосовместимым материалом. За последние годы ведется активная работа по выявлению влияния органических и неорганических наполнителей СВМПЭ на механические и трибологические характеристики композита.

В работах Железиной Г.Ф., Начаркиной А.В., Чекрыжовым А.В., Широкова Е.В., Фролова К.Ю. (Авиационные материалы и технологии, 2024) систематизируются новейшие подходы к модификации СВМПЭ, включая нанонаполнители, органические и неорганические добавки. Авторы прямо акцентируют внимание на том, насколько важен выбор метода получения композитного материала и оптимизации адгезионного взаимодействия матрица-наполнитель для достижения максимальных технических характеристик.

Влияние наполнителей на механические свойства СВМПЭ, которые отражены в работах Кондратьева А.А., Климашевой Е.И., Пчелинцевой П.Г. и Жмакина Д.С. (Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении, 2016 и Химическая технология, 2020), свидетельствуют о том, что такие наполнители как диоксид циркония, углеродные нанотрубки повышают предел прочности, твердость и модуль упругости композитного материала.

Перспективные структуры композитов и методы их получения, описанные Жеребцовым Д., Тороховым В., Статниковым Е. (Materials, 2020), свидетельствуют о том, что искровое плазменное спекание SPS позволяет повысить плотность, прочность и однородность СВМПЭ.

Исследования группы Заболотнова А.С., Гаврилова А.О., Власова И.В. (Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова, 2024 и Современные технологии и материалы новых поколений, 2017), свидетельствуют о том, что введение графитовых нанопластин и фторопластов в матрицу СВМПЭ значительно способствует снижению коэффициента трения и увеличению износостойкости. Авторы подчеркивают важность учета оптимальных концентраций наполнителей и равномерность распределения частиц по матрице.

Группой Maheswaran G., Murugan R. (Tekstil ve Konfeksiyon, 2023) показано, что при использовании углеродных нанотрубок, графена в составе СВМПЭ существенно снижается коэффициент трения, а также повышается износостойкость композита. Такие наполнители открывают перспективы применения СВМПЭ для изготовления эндопротезов, протезирования суставов.

Группой Yaris Arafat, Mohd Rafie Bin Jahan (Polymers, 2021) исследуется, добавление стекловолокна, а также углеродных волокон в качестве армирующих наполнителей, приводящее к снижению износа на 40% по сравнению с СВМПЭ без добавок.

В работах Wang Y., Yin Z., (Industrial Lubrication and Tribology, 2019) и Olifirov L.K., Chukov D.I., Kaloshkin S.D. (Materials, 2020) исследовано управление степенью кристалличности, морфологией и повышение механических и трибологических характеристик СВМПЭ за счет внедрения низкомолекулярных модификаторов, таких как полиэтиленовый воск. Добавление такого воска в концентрации до 10% масс, способствует изменению структуры пленок СВМПЭ, как следствие уменьшается размер сферолизов и повышается однородность распределения модификатора.

Благодарность

Исследования выполнены на базе Научно-образовательного центра «Полимерные и композиционные материалы SmartTextiles» Балтийского федерального университета имени И. Канта (НОЦ «ПКМ ST» БФУ).



УДК 547:544.77:547.022.1

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С АНТИБИОТИКОМ ДАУНОМИЦИНОМ И ЭРИТРОМИЦИНОМ И БИОПОЛИМЕРОМ ДЕКСТРАНОМ

Киппер А.И., Плющенко А.В., Кутин А.А., Гаркушина И.С.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС

E-mail: kipper@imc.macro.ru

Ключевые слова: дауномицин, эритромицин, декстран, модификация наночастиц, серебро, УФ- и видимые спектры, динамическое рассеяние света, наноконплексы.

Один из подходов в повышении эффективности действия антибиотиков даунамицина (DM) и эритромицина (ЕМ) и снижения их токсичности – комплексообразование антибиотиков с наночастицами серебра (НЧ-Ag) и биосовместимым полимером декстраном (Dex) в качестве стабилизатора.

НЧ-Ag были получены в результате реакции восстановления нитрата серебра боргидридом натрия. Была исследована седиментационная и агрегативная устойчивость водных дисперсий НЧ-Ag, стабилизированных декстраном различной молекулярной массы. С ростом молекулярной массы Dex окраска прозрачных растворов менялась от темно коричневой до светло желтой и была устойчивой в течение ~30 суток. В отсутствие Dex осадок образовывался уже на вторые сутки после синтеза наночастиц (A. I. Kipper, A.V. Plushenko, A.A. Kutin, I.S. Garkushina, “Dimensional and spectral characteristics of daunomycin/erythromycin complexes with dexrtan-stabilized silver nanoparticles”, *Mendelev Comm.*, 35:2, 2025).

Спектры поглощения растворов полученных комплексов имели полосу поглощения в области $\lambda \sim 400$ нм соответствующей поверхностному плазмонному резонансу (ППР) образующихся НЧ серебра. Использование в качестве стабилизатора НЧ серебра Dex различной ММ в диапазоне $(15-110) \times 10^3$ практически не сопровождалось изменением положения полосы поглощения ППР в области $\lambda \sim 400$ нм. Измерения гидродинамического радиуса (R_h) наноконплекса (НЧ-Ag+Dex) для различных ММ Dex методом ДРС показали, что размеры комплекса начиная с Dex 40 практически не изменялись.

Комплексы стабилизированных декстраном НЧ-Ag с антибиотиками получали двумя способами:

- 1-й способ: проводили реакцию синтеза НЧ серебра в присутствии смеси декстрана и антибиотика;
- 2-й способ: проводили реакцию синтеза НЧ серебра в присутствии декстрана, а антибиотик добавляли на следующие сутки после синтеза НЧ-Ag.

Зависимости размеров наноконплексов с DM и ЕМ от ММ декстрана в интервале $(15 - 110) \times 10^3$, полученные с предварительной стабилизацией НЧ-Ag декстраном, имеют сходный характер при диапазоне изменения размеров 5–50 нм.

Данные ПЭМ для тройных систем (Dex:DM:Ag) коррелируют с данными ДРС.



**СИНТЕЗ PLGA-PEG НАНОЧАСТИЦ С 1,2-ДИКАРБОЛЛИДОМ КОБАЛЬТА ДЛЯ
БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ**
Клименко М.А.¹, Сокол М.Б.¹, Яббаров Н.Г.¹, Моллаева М.Р.¹, Чиркина М.В.¹, Гуляев И.А.¹,

Друзина А.А.², Сиваев И.Б.², Никольская Е.Д.¹

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

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: klimenko.maksim@yandex.ru

Ключевые слова: бор-нейтронозахватная терапия, наночастицы, PLGA, дизайн Бокса-Бенкена.

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) перспективный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на реакции поглощения нейтронов стабильным изотопом бора ^{10}B , что приводит к образованию альфа-частиц с высокой энергией и коротким радиусом действия. Метод позволяет избирательно воздействовать на опухолевые клетки, минимально затрагивая здоровые ткани, однако для успешной терапии необходимо достичь концентрации ^{10}B в опухолевых клетках на уровне 20 мкг/г. Синтез полимерных наночастиц, которые обеспечивают селективную доставку препарата в опухоль, является актуальным направлением в решении данной проблемы.

Сополимер молочной и гликолевой кислот (PLGA) благодаря своей биосовместимости и биodeградируемости представляет собой перспективный материал для создания систем доставки лекарственных препаратов, а наночастицы на его основе могут обеспечить адресную доставку препарата в опухолевые клетки.

В данной работе была проведена разработка технологии синтеза полимерных наночастиц методом двойных эмульсий с 1,2-дикарболлидом кобальта (COSAN) $[(8,8'\text{-I-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ в виде натриевой соли. Проведенная оптимизация синтеза с помощью планов Бокса-Бенкена позволила получать наночастицы со следующими характеристиками: средний диаметр 220 ± 27 нм, дзета-потенциал -17.8 ± 4.1 мВ, общее содержание COSAN 3,8 масс. %.

Было изучено влияние добавления полиэтиленгликоля (PEG) на физико-химические свойства наночастиц. Синтез наночастиц с соотношением полимеров PLGA-PEG к PLGA равное 60:40 позволил увеличить общее содержание COSAN до 11,7 %.

Синтезированы наночастицы с флуоресцентным красителем Cy5.5 для экспериментов *in vitro*, которые позволили оценить накопление в клетках меланомы мыши B16: наблюдалось перинуклеарное цитоплазматическое распределение, максимальное накопление достигалось при 24 ч инкубации, при этом концентрация атомов бора на клетку определялась методом ИСП-МС и составила $1.831 \cdot 10^{13}$, при необходимом минимуме для проведения БНЗТ - 10^8 - 10^9 .

Была изучена кинетика высвобождения субстанции из наночастиц: в результате эксперимента за 211 часов из полимерной матрицы высвобождалось около 40 % COSAN и 31 % Cy5.5, что доказывает наличие пролонгированного эффекта у полимерной формы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности полученных наночастиц для эффективного лечения злокачественных новообразований с применением метода БНЗТ. Для подтверждения данного вывода в дальнейшем планируется провести эксперименты *in vivo*.



УДК 678

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ РЕЖИМОВ СУШКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПЕРЕД ПЕРЕРАБОТКОЙ В РАСПЛАВЕ

Климова Е.И., Молоканов Г.О., Шульгин А.В., Молоканова О.А.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: eiklimova@kantiana.ru

Ключевые слова: ПЭТФ, переработка, температура сушки, температурно-временные параметры, время сушки.

Для обеспечения качественного процесса переработки и снижения вероятности деструкции полимерных материалов очень важен процесс предварительной подготовки, в частности высокотемпературной сушки. Особенно это актуально для веществ с полярными гидрофильными молекулами. На производствах, в нормативной базе указаны минимальные значения влажности материала.

Традиционно, в промышленном производстве, для сушки применяются бункерные сушильные установки. Такая установка состоит из цилиндрической емкости с основанием в виде конуса, цилиндрические бункеры оснащены крышкой и смотровым стеклом. Такая форма обеспечивает равномерность воздушного потока и свободное перемещение гранул внутри агрегата.

Нами был проведен комплекс испытаний для отработки режимов сушки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) на лабораторном оборудовании с использованием вакуумного сушильного шкафа UT-4630V, предназначенного для щадящей термической обработки материалов и насос UV-2002, остаточное давление 0,2 Па. Оборудование позволяет задавать гибкие режимы настроек при работе с окисляемыми и термочувствительными образцами полимеров, а также проводить всевозможные испытания.

Для исследования использовался полиэтилентерефталат марки ТВЕРПЭТ, в форме гранул белого цвета, размером $2,2 \times 2,9 \text{ мм} \pm 2,5 \text{ мм}$, производитель ОАО «Сибур-ПЭТФ», Россия, партия № 369. Потеря влаги фиксировалась с помощью аналитических весов марки ME303/A с дискретностью измерений 0,001.

Для определения оптимальных температурно-временных параметров режима сушки, эксперимент проводился до постоянной массы навески (то есть прекращения потери массы) при каждой из температур: 80 °C, 120 °C и 160 °C. Масса измерялась через определенные, равные для каждой температуры, промежутки времени.

При температуре 160 °C наблюдается значительное снижение массы ПЭТФ в короткие сроки. Результаты показали, что потеря массы достигает плато всего через 4 часа 26 минут, а завершение процесса – через 5 часов 38 минут. Это указывает на быстрое и эффективное удаление влаги. Тогда как при температурах 80 °C и 120 °C, требуется значительно больше времени для достижения аналогичной потери массы. Например, при 80 °C процесс занимает 175 часов 39 минут, что является крайне неэффективным.

Исходя из представленных данных оптимальной температурой и временем сушки является 160 °C и 6 часов, так как в этом случае стабилизация процесса наступает раньше, чем при других температурах.

Далее полученные данные будут использованы не только при подготовке к переработке исходного полимерного материала, но и при изготовлении композитного материала на его основе.

Благодарность

Исследования выполнены на базе Научно-образовательного центра «Полимерные и композиционные материалы SmartTextiles» Балтийского федерального университета имени И. Канта (НОЦ «ПКМ ST» БФУ).



ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Клушин В.А., Королев Ю.В., Токарев Д.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

E-mail: victorxtf@yandex.ru

Ключевые слова: топливные элементы, композитные материалы, биполярная пластина.

Разработка новых альтернативных источников энергии является одним из важных приоритетов развития науки. Нестабильность работы возобновляемых источников энергии, таких как солнечная, ветровая, геотермальная энергии, приводит к серьезным последствиям в энергетическом секторе. Решением данной проблемы является накопление и хранение энергии, вырабатываемой в период максимальной производительности возобновляемой энергии. Однако хранение и транспортировка данной энергии является сложной задачей. Одним из возможных вариантов является хранение энергии в виде водорода. Полученный водород можно хранить и транспортировать к местам использования. Далее водород можно напрямую преобразовать в электрическую энергию, посредством использования топливного элемента.

Фосфорно-кислотный топливный элемент является наиболее коммерчески выгодным среди водородно-кислородных топливных элементов. Данные топливные элементы работают в диапазоне температур 160 – 220 °С. Высокая температура работы способствует преодолению многих недостатков низкотемпературных топливных элементов, таких как удаление воды, большие потери при запуске и низкая скорость реакции.

Одним из самых главных компонентов топливного элемента является биполярная пластина. Биполярные пластины в стеке топливных элементов служат для подачи топлива к аноду и окислителя к катоду, а также обеспечивают электропроводность между элементами. Таким образом, биполярная пластина должна иметь высокую электропроводность и очень низкую газопроницаемость. Она должна быть очень стабильной в окислительной и восстановительной средах. В качестве биполярных пластин в фосфорно-кислотных топливных элементах успешно используется только графит. Графит имеет ряд недостатков таких как высокая газопроницаемость, низкая прочность и хрупкость. Избежать всех этих недостатков позволит использование графитонаполненных композиционных материалов. Ранее нами были разработаны композиционные материалы на основе фенолформальдегидных смол. Данные материалы хорошо зарекомендовали себя в низкотемпературных топливных элементах. Ограничением использования их в фосфорно-кислотных топливных элементах является только термостойкость.

Для достижения высокой термостойкости фенолформальдегидных смол нашей командой была предложена их модификация путем использования фенолфталеина в качестве сомономеров. Также было изучено влияние природы углеродного наполнителя на электрические и механические свойства композитов. Наиболее оптимальным решением было использование фенолформальдегидной смолы новолачного типа и природного графита в качестве наполнителя.

Благодарность

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.



УДК [661.742.24+547.391.1]:620.92

СИНТЕЗ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ»

Кобякова Н.К., Катичев А.В.

ООО «Экофин»

E-mail: kobyakovank@mail.ru

Ключевые слова: обзорная статья, (мет)акриловые мономеры, метакриловая кислота (МАК), метил-метакрилат (ММА), акриловая кислота (АК), способы получения, методы «зеленой химии».

Новые полимерные композиционные материалы (ПКМ) стали неотъемлемой частью современной техники и жизни в целом. Вместе с тем в связи с ухудшением экологической обстановки актуальной становится проблема использования при создании ПКМ принципов и методов «зеленой химии». Например, все большее число исследований посвящено применению в качестве армирующих наполнителей волокон природного происхождения, что обусловлено как экономическими, так и экологическими факторами. Представляет интерес возможность использования методов «зеленой химии» и при синтезе мономерных компонентов для полимерных матриц ПКМ. Изучение данного вопроса и явилось целью настоящего обзора.

Известно, что среди мономеров и полимеров для ПКМ важную роль играют производные (мет)акриловых кислот, которые благодаря многообразию доступных комбинаций функциональных групп обеспечивают полимерной матрице прочность, стабильность, регулируемые термо-, электро-, адгезионные свойства и т.п.

Основные промышленные способы синтеза акрилатов и метакрилатов – это процессы окисления пропилена и изобутилена, источниками которых является сырая нефть. Истощение доступных запасов нефти в сочетании с проблемами выбросов, связанными с использованием нефтяных ресурсов, вызывает серьезный сдвиг в сторону сектора возобновляемых источников энергии и сырья. В связи с этим наблюдается всплеск исследовательских усилий, направленных на использование биомассы в качестве альтернативного сырья для получения важных химических веществ. В частности, производство биодизельного топлива может получить дополнительные экономические преимущества, если образующиеся отходы сырого глицерина смогут быть преобразованы в акриловую кислоту.

Для этих целей ведутся активные исследования различных путей преобразования глицерина в АК, разрабатываются новые каталитические системы. Например, сообщается, что благородные металлы являются эффективными электродами для электрохимического окисления глицерина с конверсией до 90%. Способы фотохимической конверсии направлены на то, чтобы воспользоваться возможностями солнечной энергии для превращения глицерина в АК. Так, в присутствии фотокатализатора на основе оксидов висмута и вольфрама достигнута конверсия глицерина 90%. Фотохимический процесс считается более устойчивым, менее энергоемким и простым в реализации. Однако для превращения полученных промежуточных продуктов в АК требуются дополнительные этапы и интеграция с химическими процессами. Аналогичная ситуация наблюдается и при изучении биохимических конверсий: некоторые микроорганизмы могут превращать глицерин в молочную и 3-гидроксипропионовую кислоты, которые затем следуют преобразовать в АК. Например, показано, что для этих целей могут быть использованы интегрированные системы, включающие биохимические и химические процессы и, соответственно, биокатализаторы (клетки *L.reuteri* и *G.oxydans*) и химический катализатор на основе диоксида титана. Сообщается о суммарном выходе АК более 95%, при этом биохимические стадии протекают при 37°C в течение 55 часов, а химическую дегидратацию 3-гидроксипропионовой кислоты проводят при 230°C. Преимущества биохимических процессов – минимальные потребности в энергии, более низкие эксплуатационные расходы и меньший потенциал глобального потепления. К недостаткам относятся разбавленное сырье, низкие концентрации целевых продуктов; кроме того, некоторые примеси в сыром глицерине «отравляют» биокатализаторы и подавляют их работу. Возможно термokatалитическое превращение глицерина в акриловую кислоту через промежуточные продукты, такие как акролеин, аллиловый спирт, молочная кислота, пропилен и акрилонитрил. При этом показано, что решающую роль в реализации названных процессов играет разработка эффективных многофункциональных/тандемных катализаторов.

Также учеными предпринимаются значительные усилия по повышению экологичности нефтехимических процессов получения ММА; ведутся исследования по преобразованию сахара в МАК или ММА с использованием модифицированных биокатализаторов. За последнее десятилетие достигнут прогресс в области разработки микроорганизмов для биологического производства промежуточных продуктов, а также их последующего химического преобразования в МАК/ММА.

В заключение следует отметить, что многие новые процессы не выдерживают конкуренции с традиционными, но исследования продолжаются, и в перспективе могут появиться современные и эффективные способы получения (мет)акриловых мономеров на основе принципов «зеленой химии».



ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Коваль Т.В.¹, Старцев О.В.^{1,2}, Александрова Т.В.¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИИ Курчатовский институт

² Институт физикотехнических проблем Севера им. В.П. Ларионова ФИЦ ЯНЦ СО РАН

E-mail: medvedevim@viam.ru

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, климатическое старение ПКМ, защитные покрытия.

В авиационной промышленности получили широкое распространение полимерные композиционные материалы (ПКМ), армированные углеродными волокнами, также известные как углепластики. Эти материалы обладают выдающимися физико-механическими характеристиками, включая высокую удельную прочность, жесткость, исключительную коррозионную стойкость и низкую плотность, что делает их предпочтительными для применения в конструкциях самолетов и других летательных аппаратов.

Однако при длительной эксплуатации в экстремальных условиях окружающей среды, таких как агрессивные атмосферные воздействия или контакт с промышленными металлами, углепластики демонстрируют ускоренное деградационное поведение. Это может привести к снижению их эксплуатационных характеристик, таких как прочность, жесткость и долговечность, а также к ухудшению надежности и безопасности конструкций.

Механизмы деградации углепластиков в агрессивных средах включают химическое взаимодействие компонентов матрицы с окружающей средой, что приводит к изменению их физико-химических свойств и структуры. Кроме того, воздействие ультрафиолетового излучения и механических напряжений также может способствовать деградации материалов.

Для повышения долговечности и надежности углепластиковых конструкций в агрессивных условиях необходимо проведение дальнейших исследований в области материаловедения и разработки методов защиты композитов от деградации. Это включает в себя разработку новых защитных покрытий, новых методов оценки защитных покрытий, модификацию состава матриц и использование специальных технологий обработки материалов.

Для проведения анализа электрохимических характеристик были отобраны и подготовлены образцы углепластика размером 50×50 мм, вырезанные из исследуемых композитных плит. Этот этап был критически важен для обеспечения репрезентативности и точности получаемых данных. В процессе отбора и подготовки образцов особое внимание уделялось минимизации механических повреждений и сохранению структурной целостности материала, что позволило максимально приблизить условия тестирования к реальным эксплуатационным характеристикам углепластика.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии проведено комплексное исследование состояния акрилового защитного покрытия марки АС-1115 нанесенного на углепластик марки КМКУ-2М после 8 и 13 лет экспозиции в условиях умеренно теплого климата приморской атмосферы. В рамках данного исследования были получены электрохимические спектры импеданса на образцах углепластик-покрытие с использованием потенциостата и специализированной трехэлектродной электрохимической ячейки. В качестве токопроводящего электролита применялся 3% раствор хлорида натрия, что обеспечило оптимальные условия для проведения измерений.

С применением метода эквивалентных электрических схем были детально проанализированы зависимости емкости лицевой и обратной сторон покрытия от различных факторов, включая цвет пигмента, состояние рельефа поверхности и температуру стеклования эмалевого слоя и грунтовки. Полученные результаты демонстрируют высокую информативность и перспективность данного метода для оценки климатического старения покрытий, применяемых на углепластиковых композитах.

Исследование показало, что изменение цвета пигмента, рельефа поверхности и температуры стеклования оказывает значительное влияние на электрохимические характеристики покрытия. Это подчеркивает важность комплексного подхода к анализу защитных покрытий, включающего как физико-химические, так и электрохимические методы исследования. Полученные данные позволяют более точно прогнозировать долговечность покрытий в различных климатических условиях и оптимизировать процессы их разработки и эксплуатации.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) № 24-19-00009.



УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ УЗКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИДА) ПОЛИ(ε-КАПРОЛАКТОНА) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ковтун И.Д., Седущ Н.Г., Корлякова П.А., Поцелеев В.В., Чвалун С.Н.

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

E-mail: i.kovtun@ispm.ru

Ключевые слова: полимерные частицы, биоразлагаемые полимеры, микрофлюидная технология.

Узкодисперсные полимерные частицы микронных размеров на основе биоразлагаемых полимеров, таких как полилактид и поли(ε-капролактон), находят широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в качестве носителей для лекарственных форм пролонгированного действия, компонентов косметических препаратов и диагностических тест-систем, материалов для 3D-печати и т.д. Однако традиционно используемый для их получения метод простой эмульсии, заключающийся в механическом диспергировании органического раствора полимера в водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) с последующим испарением органического растворителя, приводит к образованию полимерных суспензий с широким распределением частиц по размерам, что зачастую не соответствует предъявляемым к ним требованиям. Поэтому поиск новых методов получения узкодисперсных частиц на основе полилактида и поли(ε-капролактон) является актуальной задачей.

Одним из перспективных методов получения полимерных частиц с узким распределением по размерам является использование для этих целей микрофлюидных технологий. В их основе лежит возможность управлять небольшими объемами жидкости (10^{-9} - 10^{-18} л) при ее движении по микроканалам с диаметром от нескольких десятков до сотен микрон в специальных устройствах – микрофлюидных чипах. Формирующееся при этом в микроканалах устойчивое ламинарное течение жидких реагентов, а также точность управления их расходами позволяет осуществлять точный контроль размеров капель при использовании микрофлюидного чипа в процессах получения эмульсий, что может быть использовано, в том числе и для получения узкодисперсных полимерных частиц с контролируемым диаметром.

В работе для получения узкодисперсных микрочастиц поли(D,L-лактида) и поли(ε-капролактон) был использован микрофлюидный метод формирования эмульсий раствора полимера в водном растворе ПАВ с использованием микрофлюидного чипа генерации капель с 3D-фокусировкой потока. В качестве растворителя для полимера использовали дихлорметан. В полученных эмульсиях капли раствора полимера в дихлорметане, распределенные в 2 % масс. водном растворе поливинилового спирта (ПВС), являющегося ПАВ, стабилизируются за счет его адсорбции на их поверхности. Формирование полимерных частиц происходит за счет диффузии дихлорметана из капель раствора полимера в водную фазу и дальнейшего его испарения через границу раздела фаз воздух/водная фаза в сборнике эмульсии. Изменяя такие параметры, как соотношение фаз раствор полимера/водный раствор ПАВ от 1:6 до 1:30 и концентрацию раствора поли(D,L-лактида) (ММ=280 кДа) (7% масс. и 2% масс.) были получены полимерные частицы со средним диаметром в диапазоне от 23 до 44 мкм и коэффициентом вариации $CV < 1$. При использовании 7% масс. раствора поли(ε-капролактон) (ММ=80 кДа) изменяя соотношение фаз раствор полимера/водный раствор ПАВ от 1:9 до 1:42 были получены полимерные частицы со средним диаметром от 33 мкм до 44 мкм. Полученные частицы имели гладкую морфологию поверхности или единичные лунки на поверхности частиц. Было установлено влияние концентрации полимера и диаметров капли на характеристики полимерных частиц, таких как их диаметр, распределение по размерам, морфология поверхности и плотность. Предложены подходы для получения пористых микрочастиц, обладающих заранее заданной морфологией.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госзадание FFSM-2025-0003).



КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА ПАРОФАЗНЫМ МЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

Козлова А.А., Грудковская В.К., Шалыгин М.Г.

Институт нефтехимического синтеза А.В. Топчиева РАН

E-mail: a_a_kozlova@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, фурфурол, мембранное разделение паров.

Фурфурол является молекулой-платформой для получения более чем 1600 химических продуктов. В настоящее время, единственный способ получения фурфурола – гидролиз пентозансодержащего растительного сырья (гемицеллюлозы). К сожалению, типичное содержание фурфурола в водном конденсате после гидролиза пентоз мало и составляет от 3 до 6 масс. %, что требует дальнейшей стадии концентрирования до получения товарного фурфурола (98.5 масс. %). Традиционно для выделения фурфурола используется многостадийная ректификация, которая характеризуется высокими эксплуатационными и капитальными затратами (20 т пара на 1 т фурфурола).

Технология мембранного разделения рассматривается как перспективное решение снижения затрат на выделение фурфурола вследствие относительно низких энергозатрат, отсутствия реагентов, модульности и легкости масштабирования. Удельные затраты на мембранное разделение мало зависят от объема перерабатываемого сырья, в отличие от ректификации, что позволит эффективно использовать малогабаритные мембранные установки для локального производства фурфурола на месте образования отходов биомассы.

Основной проблемой внедрения мембранного метода является ограниченное количество данных о свойствах мембран при разделении смесей вода/фурфурол. Текущие работы посвящены, в основном, исследованию перапарации гидролизного конденсата. Однако, из-за засорения мембранных модулей продуктами осмоления фурфурола применение перапарации сильно затруднено, а реализация перапарации гидролизата не реальна по причине осаждения на мембране гидрофобных коллоидов лигнотуминовых веществ.

Парофазный мембранный метод, основанный на отдувке или отгонке фурфурола из исходного жидкого раствора с последующей мембранной стадией разделения паровой фазы, может быть наиболее подходящим для рассматриваемой задачи. По сравнению с перапарацией одно из преимуществ парофазного мембранного метода – контакт мембраны именно с паровой фазой исходного раствора, которая обогащается парами фурфурола и не содержит нелетучих компонентов, загрязняющих мембрану.

Зачастую в работах, посвященных исследованию перапарации приводятся характеристики процесса в целом – удельная производительность и фактор разделения, рассчитанный исходя из состава исходной жидкой фазы и конденсата, и, таким образом, основные характеристики самой мембраны остаются неизвестными. В парофазном мембранном методе учитывается информация о парожидкостном равновесии разделяемой смеси, что позволяет рассчитать движущую силу переноса каждого из компонентов и получить транспортные и разделительные характеристики мембраны, а также оценить вклад мембраны в эффективность парофазного разделения.

Весьма эффективным подходом решения данной задачи разделения является подбор композиционных промышленно выпускаемых мембран российского производства, которые ранее не применялись для выделения фурфурола, а именно: плоская композиционная газоразделительная мембрана МДК на основе кремнийорганического блоксополимера (ЗАО «НТЦ «Владипор»), полволоконная асимметричная газоразделительная мембрана на основе полифениленоксида (ПВ ПФО) («НПО Гелиймаш»), плоская композиционная обратноосмотическая мембрана КМ на основе ароматического полиамида (АО «РМ-Нанотех»).

В данной работе впервые получен массив новых экспериментальных данных о проницаемости и селективности мембран МДК, ПВ ПФО и КМ при разделении бинарных растворов фурфурола в воде в диапазоне температур от 50 до 90 °С с содержанием фурфурола 3 масс. %. Показано влияние активности паров смеси на характеристики мембраны. Мембрана МДК показала доминирующую проницаемость для паров фурфурола, а мембраны ПВ ПФО и КМ – доминирующую проницаемость для паров воды, что в перспективе позволяет организовать более эффективное применение технологии мембранного разделения на различных этапах процесса производства фурфурола.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда РНФ № 24-79-00330, <https://rscf.ru/project/24-79-00330>



УДК 665.939.57

ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА АДГЕЗИОННЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Козорез М.Д., Котова С.В.

*МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: barnakros@mail.ru*

Ключевые слова: ПАВ, адгезионная композиция, бутадиен-нитрильный каучук, смачивание, поверхностная энергия, адгезия.

Улучшение адгезионных свойств клеевых композиций является одной из актуальных задач современной промышленности, что обусловлено развитием технологий и появлением новых материалов. В данной работе приведены результаты исследования модифицирующего действия малых добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) в составе эластомерных клеевых композиций.

Модифицирующие свойства ПАВ зависят от его структуры и природы. Важную роль играют тип ПАВ, его химические, коллоидно-химические и физико-химические свойства. В первую очередь, ПАВ оказывают влияние на поверхностные свойства полимерной основы, такие как поверхностное натяжение и смачивание. Улучшение смачивания позволяет добиться большей удельной площади поверхности при склеивании, что, в свою очередь, влияет на прочность клеевого соединения.

Было выявлено положительное влияние неионогенных ПАВ в области концентраций 0,2–1% от содержания каучука в композиции на адгезионные свойства клеев на основе бутадиен-нитрильного каучука. Прочность связи в образцах с ПАВ выше, в среднем, на 30%, в сравнении с базовой рецептурой без ПАВ.

Для объяснения полученного эффекта повышения адгезионной прочности в данной работе изучены поверхностные свойства клеевых композиций. Для этого была использована методика оценки поверхностных свойств на гониометре ОСА 15ЕС, позволяющая использовать различные математические методы обсчета геометрии капли и определение ключевых характеристик исследуемых поверхностей.

Для оценки растворимости ПАВ в полимерной основе были определены коэффициенты взаимодиффузии с помощью интерференционного микрометода. В основу метода заложено явление многолучевой интерференции от двух поверхностей стеклянных шлифованных пластин, образующих между собой небольшой угол ($\theta \leq 2^\circ$).

В качестве объектов исследования использовались ПАВ, состоящие из звеньев полипропиленгликоля и полиэтиленгликоля в разных комбинациях присоединения к основной цепи (алкильной), что во многом определяет свойства ПАВ, такие как гидрофильность, полярность и другие. В качестве основы для базового клея использовался бутадиен-нитрильный каучук (БНК) с содержанием нитрильных групп 26–28%. Клеевая композиция содержала оксиды металлов, белую сажу и смолы, растворитель.

По данным ИК-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса сделан вывод об отсутствии химического взаимодействия каучука и ПАВ, что косвенно подтверждается характером кинетических зависимостей движения концентрационных фронтов взаимодиффузии. Данные кинетические зависимости линейны, то есть в процессе совмещения отсутствуют какие-либо аномалии, связанные со взаимодействием компонентов или же с преобразованием химической природы одного из компонентов.

Результаты оценки взаимной растворимости компонентов смесей ПАВ-каучук показывают, что при приведении в контакт компонентов (каучука и ПАВ) в системе начинает происходить формирование переходной диффузионной зоны, с образованием фазовой границы. Установлено, что растворимость каучука в ПАВ близка к нулю, тогда как растворимость ПАВ в каучуке варьируется в зависимости от химической структуры ПАВ, а также температуры эксперимента. При нагревании систем растворимость ПАВ увеличивалась, а последующее охлаждение приводило к образованию в переходной зоне дисперсных частиц, связанных с фазовым распадом в области концентраций, подпадающей под область ограниченной растворимости.

В работе приводятся результаты исследований по оценке поверхностных свойств клеевых композиций и сравнительная оценка влияния структуры и типа ПАВ на определяемые характеристики, а также делается вывод об эффективности использования ПАВ в качестве модификатора в адгезионных композициях. Так, например, в работе показано, что ПАВ оказывает влияние как на полярную, так и на дисперсионную составляющие поверхностной энергии. Также, выявлена корреляция между изменением краевого угла смачивания, а следовательно, поверхностной энергии, и значениями работы адгезии и прочности связи при расслаивании различных субстратов.



ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Константинова Д.А.¹, Горбунова И.Ю.¹, Полунин С.В.¹, Абдувахидова А.А.¹, Андреева Т.И.²

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

² *Институт пластмасс им. Г.С. Петрова*

E-mail: nemarkos@yandex.ru

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, полисульфон, реология, динамический механический анализ, кинетика отверждения.

Связующие на основе эпоксидных смол широко применимы в качестве матриц для полимерных композиционных материалов за счет повышенных эксплуатационных и адгезионных свойств. Однако для них также характерны низкие показатели трещиностойкости и ударной вязкости, что значительно сокращает области применения таких систем. С целью улучшения прочностных свойств при изготовлении связующих применяют различные методы модификации, но наиболее эффективным является добавление термопластов. Введение модификатора оказывает влияние на время гелеобразования системы, замедляя или ускоряя протекание химической реакции при формировании реактопластов, а также приводит к фазовому распаду в процессе отверждения. С целью более подробного изучения влияния добавления термопласта в эпоксидную матрицу представляет интерес исследовать кинетику процесса отверждения, а также поведение раствора в широком диапазоне температур реологическим методом и рассмотреть оказываемый эффект на теплостойкость полимеров на основе данной системы методом динамического механического анализа.

В работе реокинетику процесса отверждения изучали на реометре Kinexus ultra+ фирмы Netzsch методом постоянного сдвига при скорости $\dot{\gamma}=0,1 \text{ с}^{-1}$ в измерительной системе плоскость-плоскость в изотермическом режиме при трех температурах. Температурные профили связующих получали в измерительной системе конус-плоскость со скоростью нагрева $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и напряжением сдвига 10 Па . Динамический механический анализ проводили на приборе GABO Eplexor 25N фирмы Netzsch с частотой 1 Гц и скоростью нагрева $2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ по трехточечной схеме нагружения.

В качестве объектов исследования взяли эпоксидный олигомер марки ЭД-20, в качестве термопластичных модификаторов использовали полисульфоны марки ПСК-1 с разными молекулярными массами: $37,4\text{--}43,2 \text{ мл/г}$ (АО «Институт пластмасс»), а в качестве отвердителя применяли 4,4'-диаминодифенилсульфон. Полисульфон смешивали с эпоксидным олигомером при помощи верхнеприводной мешалки при температуре $100\text{--}110 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

В результате проведенных испытаний было установлено, что при введении полисульфона процесс отверждения протекает медленнее относительно чистого эпоксидного связующего, так как термопласт разбавляет реакционноспособную систему. Время гелеобразования модифицированных компаундов выше относительно немодифицированного эпоксидного олигомера на $15\text{--}46$ минут в зависимости от содержания полисульфона, что обусловлено замедлением процесса отверждения ввиду высокой вязкости системы. Значения констант нарастания вязкости исследуемых связующих до фазового распада оказываются ниже в основном в $2\text{--}2,3$ раза относительно связующего без модификатора при всех температурах эксперимента, что согласуется с выводами о разбавлении. После разделения фаз константы нарастания вязкости увеличиваются с ростом содержания модификатора в среднем в $1,3$ раза и принимают значения, близкие к показателям чистого эпоксидного олигомера. Эффекты разбавления системы и увеличения ее вязкости также оказывают влияние на энергию активации процесса отверждения, которая при низких концентрациях полисульфона снижается за счет наличия в нем концевых гидроксильных групп, а при повышении содержания модификатора возрастает.

Также были исследованы четыре эпоксидные системы, содержащие 15 массовых частей полисульфона с разной молекулярной массой от $m.1$ до $m.4$, где $m.1$ – наименьшая молекулярная масса, а $m.4$ – наибольшая. Предполагалось, что увеличение молекулярной массы будет влиять на процесс отверждения аналогично увеличению концентрации. Однако полученные результаты показывают, что влияние данного параметра и, как следствие, вязкостного фактора на процесс отверждения менее значительно по сравнению с фактором, отвечающим за разбавление реакционноспособной системы в присутствии термопластичного модификатора.

Методом динамического механического анализа было выявлено, что применение полисульфона в качестве модификатора для эпоксидного связующего не оказывает значительного влияния на температуру стеклования исследуемых полимеров.

Фазовый распад в модифицированных системах удалось зафиксировать как реологическим методом по некоторому снижению сдвиговой вязкости, так и методом динамического механического анализа по наличию двух пиков на графике зависимости тангенса угла механических потерь от температуры.



ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Коптелов А.А., Матвеев А.А., Рогозина А.А.

Федеральный центр двойных технологий «Союз»

E-mail: aakoptelov@gmail.com

Ключевые слова: полимер, давление, термическое разложение, диффузия, испарение.

Исследование термического разложения полимерных материалов необходимо для оценки и прогнозирования их термической стабильности в различных условиях эксплуатации. Обеспечение достоверности таких оценок и прогнозов особенно актуально, в частности, для полимерной теплоизоляции, работающей в экстремальных условиях: при высоких давлениях или в глубоком вакууме, в агрессивных газовых или жидких средах, в полях ионизирующих излучений, при значительных механических нагрузках. В ряде промышленных объектов и экспериментальных установок исследовательского назначения (атомные станции, космические аппараты и др.) эти внешние экстремальные факторы могут реализовываться одновременно, что приводит к синергетическим эффектам.

Еще одной проблемой, решение которой невозможно без надежных данных о характеристиках термического разложения, является поиск путей энергетически выгодной и наименее затратной переработки отходов производства полимерной продукции в жидкие и газообразные топлива или в продукты, пригодные для вторичного химического синтеза. Этим вопросам посвящено значительное количество работ, опубликованных в последние годы.

Традиционные кинетические уравнения, используемые для описания термического разложения, не содержат информации о важнейших характеристиках полимерного материала – его молекулярной массе (ММ) и молекулярно-массовом распределении (ММР). Они не учитывают макрокинетического характера брутто-процесса полимер $\rightarrow$ газообразные продукты, включающего помимо химической реакции разрыва связей такие физические превращения, как диффузия и испарение образующихся продуктов реакции. Очевидно, что не каждый разрыв связей приводит к переводу фрагментов макромолекулы из конденсированной фазы в газовую, если эти фрагменты не могут испариться (сублимировать) при заданных параметрах эксперимента (температура T , давление p , скорость нагрева b). Однако, как правило, это обстоятельство не принимается во внимание.

В термогравиметрических экспериментах, проведенных в динамическом режиме ($b = \text{const}$) показано, что изменение давления инертного газа от 0.1 до 6 МПа оказывает незначительный эффект на скорость газификации полимеров, разлагающихся по механизму деполимеризации (полиметилметакрилат, политетрафторэтилен); основными продуктами разложения этих полимеров являются мономеры. Для широкого класса полимерных материалов, разлагающихся по случайному закону, изменение давления оказывает весьма существенное влияние. К их числу относится полиэтилен (ПЭ), а также сополимеры этилена и пропилена (СЭП), термическое разложение которых при различных давлениях исследовано нами наиболее детально. В термогравиметрических опытах, проведенных с одной и той же скоростью нагрева ($b = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$), установлено, что увеличение давления от 0.1 до 5 МПа приводит к сдвигу кривых термического разложения СЭП в область более высоких температур для разных образцов на $25\text{--}34^\circ\text{C}$ при степени конверсии $\alpha < 0.5$. В изотермическом режиме при 400°C скорость разложения ПЭ при повышении давления от 0.1 до 5 МПа снижается более чем в два раза.

Повышение внешнего давления приводит к ограничению скорости испарения больших “осколков” макромолекул. При этом “задержавшиеся” в конденсированной фазе продукты с относительно высокой молекулярной массой подвергаются дальнейшим разрывам. Так, по нашим оценкам характерное время испарения половины заданной массы одного из продуктов разложения ПЭ-гексадекана при $T = 400^\circ\text{C}$ и $p = 5$ МПа значительно меньше указанного в литературных источниках времени его полного крекинга. Количество тепла, затрачиваемое на испарение продуктов разложения ПЭ, сравнимо с полным тепловым эффектом разложения ПЭ, измеренным методом ДСК при скоростях нагрева порядка $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. В то же время температура 400°C превышает критические температуры додекана и более легких углеводородов, которые при их образовании уже находятся в газообразном состоянии и могут беспрепятственно выходить с поверхности в окружающую среду. Однако их удаление из образцов больших размеров требует дополнительного времени, затрачиваемого на диффузию к поверхности конденсированной фазы. Заметим, что при проведении опытов в глубоком вакууме ($10^{-5}\text{--}10^{-8}$ мм рт. ст.) в продуктах разложения ПЭ регистрируются углеводороды, содержащие до 120 атомов углерода. Таким образом, изменяя давление, можно получить продукты разложения с различными, необходимыми нам ММР.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы при выборе оптимальных параметров переработки полимерных отходов в продукты, пригодные для химического синтеза полимеров (сополимеров) или для получения газообразных и жидких топлив.



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**
Корнев Ю.В.¹, Гилязова Р.Ф.¹, Валиев Х.Х.¹, Муромцев Д.Н.¹, Майский А.В.¹, Молчанов С.П.^{1,2},

Симонов-Емельянов И.Д.³

¹ Институт прикладной механики РАН

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

³ РТУ МИРЭА

E-mail: yurikornev@mail.ru

Ключевые слова: эластомерные композиты, параметры структуры композитов, качество диспергирования, механические свойства, АСМ-микроскопия, дисперсные частицы, технический углерод.

Эластомерные композиты – перспективные конструкционные материалы, обладающие гиперупругими свойствами, изделия из них применяются в автомобильной, авиационной, космической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности. Основными компонентами, определяющими комплекс физико-механических свойств эластомерных композитов, являются эластомерная матрица и высокодисперсные частицы наполнителей. В качестве упрочняющих наполнителей наиболее распространены субмикро- частицы на основе углерода или диоксида кремния. Известно, что комплекс физико-механических свойств эластомерных композитов существенно зависит от размера частиц наполнителей, концентрации частиц наполнителей, а также от степени их диспергирования в эластомерной матрице. В связи с этим, разработка и развитие методов количественной оценки параметров структуры дисперснонаполненных эластомерных композитов, а также степени и качества диспергирования наполнителей в объёме эластомерной матрицы являются актуальными научными задачами.

Для исследования влияния параметров структуры эластомерных композитов на комплекс механических свойств данного класса материалов были изготовлены и исследованы образцы эластомерных композитов с различной степенью наполнения с частицами техуглерода различной дисперсности. Образцы были изготовлены следующим образом: были взяты несколько точек по концентрации частиц наполнителя, при этом сохранялся постоянный объём эластомерной матрицы между частицами различной дисперсности (параметр Θ) в соответствии с моделью Шкловского – де Жена. Этот подход позволяет адекватно сравнивать дисперснонаполненные системы, где средние размеры частиц сильно отличаются по размерам.

При изготовлении образцов эластомерных композитов в качестве полимерной основы применяли каучук ДССК-628. В качестве наполнителей применялись частицы технического углерода следующих марок: П-234 и Т-900. В ходе изготовления смесей контролировались следующие технологические параметры: крутящий момент, температура, энергия смешения, удельные затраты энергии при смешении. Смесей изготавливались в смесителе HAAKE PolyLab Rheomix 3000 QC с применением роторов Bunbury. Исследования структуры эластомерных композитов проводилось с применением атомно-силового микроскопа EasyScan (Nanosurf), работавшем в контактном режиме на воздухе при комнатной температуре с дополнительным использованием моды модуляции силы. А также на сканирующем зондовом микроскопе Smart SPM (Horiba) в полуконтактном режиме. Далее проводились обработка изображений структуры образцов эластомерных композитов, полученных методом атомно-силовой микроскопии в программном обеспечении SPIP с целью оценки параметров структуры эластомерных композитов и качества диспергирования частиц наполнителя.

Для всех исследованных образцов эластомерных композитов были построены функции распределения для агломератов частиц наполнителя, а также для расстояний между ними, определённых из АСМ-изображений, обработанных в программном обеспечении SPIP. С целью анализа функций распределения применялись коэффициенты асимметрии и эксцесса. Установлено, что данный метод позволяет количественно оценить качество диспергирования и степень агломерации частиц наполнителя различной степени дисперсности (техуглерод марок П-234 и Т-900) и степени наполнения ($\Theta = 0,9 - 0,2$) в составе эластомерных композитов. Установлено, что качество диспергирования частиц наполнителя в серии образцов эластомерных композитов связано с содержанием дисперсного наполнителя в данных образцах, а также со значением обобщенного параметра Θ , и изменяется по кривой с максимумом. Установлено, что технический углерод марки П-234 лучше диспергируется в исследованных составах эластомерных композитов в сравнении с техническим углеродом Т-900. Полученные результаты испытаний по определению физико-механических характеристик эластомерных композитов, показали, что оптимум наполнения данных образцов техническим углеродом лежит между значениями $\Theta=0,45$ и $\Theta=0,20$, что также соотносится с данными о качестве диспергирования частиц наполнителя в исследуемых составах.



УДК 504.37:620.19

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ СОЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗНЫМ РЕЛЬЕФОМ ПОВЕРХНОСТИ В ХОДЕ ЭКСПОЗИЦИИ

Корниенко Г.В., Старцев О.В., Александрова Т.В., Двирная Е.В.

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИИЦ «Курчатовский институт»
E-mail: gcki@viam.ru*

Ключевые слова: скорость осаждения солей, полимерные композиционные материалы, капиллярный электрофорез, влажные свечи, сухие полотна.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) активно используются в авиастроении за счёт своих высоких прочностных свойств, и небольшой массы изделий на их основе. Однако со временем под воздействием различных внешних факторов окружающей среды механические свойства материалов ухудшаются. Особенно сильно это проявляется в условиях климатического старения в приморской атмосфере, в ходе которого дополнительное влияние оказывает накопление солей, которые как электролиты вызывают повышенную диффузию и разрушение материалов. В связи с чем, определение количества и состава солей на поверхности авиационных материалов в ходе экспозиции вызывает отдельный интерес.

Из наиболее известных способов оценки коррозионной агрессивности атмосферы являются методы влажной свечи и сухого полотна в соответствии с ГОСТ 9.039-74. Однако данные методы не учитывают уникальности рельефа поверхности полимерных композиционных материалов и не могут отражать индивидуальный характер скорости осаждения солей на поверхности того или иного материала. Поэтому целью нашей работы стала оценка скорости осаждения солей на поверхности стандартных образцов влажных свечей и сухих полотен, а также различных ПКМ с разным рельефом поверхности в ходе экспозиции на открытой площадке ГЦКИ на протяжении 12 месяцев.

В качестве исследуемых материалов были выбраны стеклопластик ВПС-48 и углепластики ВКУ-39 и КМКУ-3м после предварительной 8-летней экспозиции на открытой климатической площадке ГЦКИ. Предварительная экспозиция привела к изменению рельефа образцов, вызванному деструкцией внешних слоев ПКМ. Образцы ПКМ и стандартные образцы влажных свечей и сухих полотен для исследования скорости осаждения солей экспонировались под навесом (40 м от береговой линии). Качественный и количественный состав осаждаемых солей на поверхности образцов определяли с помощью метода капиллярного электрофореза промывных вод. Степень шероховатости образцов ПКМ оценивали методом профилометрии.

При анализе с помощью метода капиллярного электрофореза всех промывных вод влажных свечей, сухих полотен, а также различных ПКМ было получено следующее соотношение ионов (%) в пробе: 1,0 (K^+), 29,8 (Na^+), 4,1 (Mg^{2+}), 1,8 (Ca^{2+}), 55,3 (Cl^-), 7,7 (SO_4^{2-}), 0,8 (HCO_3^-), (CO_3^{2-}). Полученные результаты соответствуют литературным данным и подтверждают возможность применения данного метода для анализа не только хлорид ионов, но и других ионов, осаждаемых на поверхности композитных материалов.

При сравнении результатов ежемесячного съёма различных образцов за год экспозиции под навесом было установлено, что на образцах влажных свечей в 92% случаев количество солей больше, чем на образцах ПКМ и сухих полотнах. Данное явление связано с особенностью устройства образцов влажных свечей, которое позволяет активнее накапливать и удерживать ионы солей. Более того, при сравнении результатов, полученных для различных ПКМ, в 92% случаев содержание ионов на образцах стеклопластика ВПС-48 больше, чем на образцах углепластиков. В свою очередь, на образцах КМКУ-3м в 83% случаев количество солей больше, чем на ВКУ-39.

Анализ профиля поверхности ПКМ позволил установить степень шероховатости образцов, выраженную среднеквадратичной высотой элементов на кривой профиля. Так среднее значение среднеквадратичной высоты для лицевой и обратной сторон стеклопластика ВПС-48 составляет 17,4 мкм, для КМКУ-3м – 7,3 мкм, ВКУ-39 – 6,1 мкм.

Полученные результаты доказывают корреляцию неровности поверхности с количеством накапливаемых солей, которые в свою очередь вызывают дальнейшую деструкцию полимерной композиции. В связи с чем, важно учитывать селективный подход к скорости осаждения солей на различных материалах.

Благодарность

Данная работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00009.



НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРАХ: ОТ «МАЛЕНЬКОЙ НЕПРИЯТНОСТИ» – К УПРАВЛЕНИЮ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗВЕНА И СТРУКТУРНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛАСТИФИКАЦИИ

Костина Ю.В.¹, Михалицын Л.А.¹, Богданова Ю.Г.²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

E-mail: julia@ips.ac.ru

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия, остаточный растворитель, структурно-молекулярная пластификация полимеров, квантово-химическое моделирование, ИК-спектроскопия, смачивание.

Если задаться целью проследить описание влияния остаточного растворителя в полимерных пленках на их свойства от конца XX века до нашего времени, то станет ясно, что в самых ранних публикациях по этой тематике рассматривается лишь негативное влияние остаточного (6–10% масс.) растворителя на функциональные свойства полимерных пленок и мембран. Усиление фотодеградации, снижение температуры стеклования, изменение размеров пор (элементов свободного объема) в мембранах и, следовательно, изменение параметров массопереноса через них приводили к закономерным рекомендациям избавляться от остаточного растворителя любым доступным способом.

Одновременно с этим вопросы причины таких драматических изменений стали толчком к скрупулезному исследованию структуры полимерных объектов и развитию методов определения таких структурных изменений. Первой публикацией, констатирующей изменения физико-химических свойств полимерных пленок в зависимости от конформации макромолекулы, инициированной водородными связями с растворителем, можно считать работу 1969 г., в которой предложено образование комплекса полидиметилфениленоксида ПФО с растворителем (хлористым метилом) посредством водородных связей, которое являлось важной стадией формирования кристаллической структуры полимера (Factor A., Heinsohn G.E., Vogt L.H. The unusual solubility behavior of poly (2, 6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) in methylene chloride // Journal of Polymer Science. Polymer letters. – 1969. – Vol. 7. – P. 205–209). ПФО стал очень востребованным полимером для возможных исследований: его растворяли в различных растворителях, измеряли коэффициенты двойного лучепреломления, изучали изменения степени кристалличности в зависимости от надмолекулярной структуры, формируемой в растворителе, и до сих пор систему ПФО-растворитель можно увидеть в списке публикаций по интернет-запросу «остаточный растворитель».

Возможно ли, чтобы малые, до 8–10 % (масс) количества остаточного растворителя так долго занимали время исследовательских групп Италии, США, Южной Кореи, Китая и России? Возможно, отжиг или обработка в сверхкритическом флюиде удалит вместе с остаточным растворителем и все вопросы? Однако результаты работ, в которых наблюдали значимое улучшение функциональных свойств полимерных объектов, побуждало исследовать полимеры различных классов, растворители различной природы и применять к изучению этих систем прецизионные методы, в том числе квантовохимические расчеты.

В докладе приведены разрозненные факты, которые удалось связать в логическую систему, применяя теоретические и экспериментальные методы колебательной спектроскопии – единственного метода, способного достоверно и воспроизводимо фиксировать межатомные взаимодействия и объяснять макроэффекты изменением микроструктуры и конформационной структуры элементарного звена макромолекулы. В развитие теоретических представлений о пластификации и структурообразовании в аморфных полимерах предложено понятие структурно-молекулярной пластификации, имеющей общие признаки со двумя типами пластификации – структурной и молекулярной, которые традиционно считаются антагонистами по термодинамическому описанию, механизму и эффектам проявления.

На примере нескольких полимеров разных классов показаны границы применения структурно-молекулярной пластификации. Найдены корреляции между структурными параметрами, полученными из данных ИК-НПВО-спектроскопии, и энергетическими характеристиками поверхности полимерных пленок, сформированных из различных растворителей, определенными экспериментально методом смачивания.



УДК 678.5.046

СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Малаховский С.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.

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

E-mail: kostromina.n.v@muctr.ru

Ключевые слова: эпоксидная смола, эпоксифосфазеновая смола, модификация, метод диэлектрического анализа, реологические исследования.

Эпоксидные связующие являются незаменимыми в электротехнической, химической промышленности, авиастроении, но имеют существенный недостаток – высокую горючесть. Эта проблема актуальна, требует решения также и повышение эксплуатационных свойств эпоксидных связующих. Повышенным интересом при создании полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью пользуются эпоксифосфазеновые смолы, которые не только не снижают механические свойства эпоксидных связующих, но и улучшают их за счет образования трехмерной полимерной сетки, в узлах которой располагаются фосфазеновые циклы. В качестве основы связующего использовался олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), который модифицировали эпоксифосфазеновой смолой марки PNA-1-50. Смола PNA-1-50 представляет собой равновесную смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпоксифосфазенового дианового эпоксидного олигомера. Содержание эпоксидных групп в PNA-1-50 составляет 17-18 %, средняя функциональность фосфазенового компонента – 5. В качестве отвердителя был использован ароматический диамин 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ), производства АО «ХИМЭКС Лимитед». Количество необходимого отвердителя для ЭД-20 и PNA-1-50 определяли в расчете на эпоксидные эквивалентные массы.

Установлено, что эпоксидная смола ЭД-20, модифицированная эпоксифосфазеном, характеризуется пониженной горючестью и повышенной термостойкостью. Наиболее оптимальное соотношение ЭД-20 / PNA-1-50, с точки зрения повышения ударной вязкости и температуры стеклования, оставляет 100 масс. ч. / 60 масс. ч. Включение в состав формирующейся при отверждении ЭД-20 трехмерной сетки объемных фосфазеновых узлов существенно изменяет механические характеристики отвержденной системы. Введение PNA-1-50 в ЭД-20 в количестве 60 масс. ч. приводит к повышению прочности при сжатии и увеличению модуля упругости при сжатии: соответственно, с 162,2 МПа до 200 МПа и с 1105,0 МПа до 1220,0 МПа. Ударная вязкость при этом повышается с 3,9 кДж/м² до 10,2 кДж/м². Однако при использовании в качестве модификатора эпоксифосфазена, в результате образования жесткой сетки химических связей, наблюдается снижение прочности при изгибе на 10 %.

Такое поведение модифицированных систем можно объяснить тем, что введение эпоксифосфазена в систему 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 могут являться диссипаторами энергии ударного воздействия, что и приводит к повышению ударной вязкости модифицированного связующего.

В работе исследован процесс отверждения связующих как модифицированных, так и немодифицированных, методом диэлектрического анализа на анализаторе NETZSCH DEA 288 Ionic при температуре 150 °С и частоте 10 Гц. Введение эпоксифосфазена в смолу ЭД-20 в количестве 60 масс. ч. не значительно влияет на скорость нарастания ионной вязкости системы, при этом происходит «разбавление» эпоксифосфазеновой смолы в эпоксидной матрице. Существует корреляционная связь между изменением структуры полимера в процессе отверждения, характеризуемой вязкостью системы, полученной методом ротационной вискозиметрии на реометре Kinexus Ultra+ Netsch (измерительная геометрия плоскость-плоскость в режиме постоянного сдвига с постоянной скоростью сдвига – 0,1 с⁻¹) и диэлектрическими характеристиками. Время гелеобразования модифицированной системы на основе ЭД-20 составило 9 мин, что близко по значению со временем гелеобразования немодифицированной ЭД-20 – 10 мин. Отмечено совпадение времен гелеобразования исследуемых связующих на основе ЭД-20, полученных ротационным методом и методом диэлектрического анализа.

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. Введение в состав связующего 60 масс. ч эпоксифосфазена позволяет снизить скорость распространения фронта пламени с 18 мм/с для немодифицированных составов до 2 мм/с. Синергетический эффект атомов фосфора и азота в PNA-1-50 заключается во вспенивании образующегося барьерного приграничного слоя (кокса) выделяющимся нейтральным газом N₂. Такой вспененный слой позволяет эффективно изолировать материал от поступающего тепла пламени и значительно снижает скорость распространения пламени.



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВА СМЕСЕЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ И ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Котова С.В.¹, Люсова Л.Р.¹, Мясоедова В.В.²

¹ МИРЭА - Российский технологический университет

² АО «Группа компаний «Титан»

E-mail: s.v.kotova@mail.ru

Ключевые слова: клеевая композиция, бутадиен-нитрильный каучук, этилцеллюлоза, смеси полимеров, адгезионные свойства.

Использование смесей полимеров в качестве основы клеевых композиций открывает широкие возможности в рецептуростроении адгезионных составов с заданными свойствами. Нами исследованы закономерности создания адгезионных композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука (БНК) различных марок и этилцеллюлозы (ЭЦ), предназначенных для получения клеевых конструкций с комплексом улучшенных технических свойств.

Бутадиен-нитрильный каучук является альтернативой импортному полихлоропрену в ряде областей применения. Обладая прекрасными адгезионными свойствами, БНК уступает полихлоропрену по прочным характеристикам, так как не способен кристаллизоваться. Получение полимерной смеси путем введения ЭЦ в качестве модифицирующей полимерной добавки позволяет значительно увеличить деформационную составляющую адгезионной прочности. В качестве объектов исследования были выбраны марки БНК - БНКС-28АМН и БНКС-40АМН, широко представленные на отечественном рынке, а также ЭЦ с высокой степенью замещения (2,3 – 2,6, этоксильное число 45 – 49 % масс.).

При использовании смесей полимеров в качестве основы клеевых композиций необходимо обоснование ключевых структурных параметров, отражающих морфологию, характеристики дисперсионной среды и дисперсной фазы, характер взаимодействия на их границе раздела фаз; проведение поиска эффективных математических моделей, описывающих закономерности формирования свойств клеевой пленки от ее состава и структурных параметров. Кроме того, выявление закономерностей влияния состава и технологических параметров получения смесевых композиций эластомер-термопласт на основании исследований их структуры и функциональных свойств позволяет расширить современные технические решения в области регулирования составов смесей полимеров как основы клеевых материалов.

Из анализа количественных измерений методами ТГА, ТМА и расчетов следует заключить, что ЭЦ и БНК совместимы в исследованной области составов смесей. Рассмотрены факторы, определяющие совместимость изученных полимеров в расплавах. Обнаружен эффект синергизма и неординарного предельного расширения (130%) композиций при переходе от каучука (демонстрирующего при идентичных условиях расширение 50%) к его смесям с этилцеллюлозой состава БНК - ЭЦ = 95:5 по массе.

При сравнении результатов исследования систем ЭЦ К100 с БНКС-28 АМН и ЭЦ К100 с БНКС-40 АМН методом ИК-спектроскопии выявлены следующие особенности: ЭЦ обладает высоким коэффициентом экстинкции, поэтому при низком содержании каучука в смеси характеристические полосы, принадлежащие БНК, исчезают; спектры пленок ЭЦ и БНК различного состава являются аддитивными с поправкой на высокий коэффициент экстинкции ЭЦ; новых явно выраженных признаков смещения характеристических полос полимеров не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между этими полимерами. Таким образом, можно сделать вывод, что в смеси БНК и ЭЦ отсутствует химическое взаимодействие, но, наблюдая небольшие смещения и изменения интенсивности полос, можно предположить, что между полимерами существует физическое взаимодействие.

При сравнении кривых ТГА в области составов преобладания каучука видно, что в смесях ЭЦ и БНКС-28 АМН кривая имеет два плато, где потеря массы не зависит от температуры, что характерно для двух индивидуальных компонентов смеси, в то время как кривая смесей ЭЦ и БНКС-40АМН не имеет второго плато, а потеря массы образцов с преобладанием БНКС-40 идет постепенно, хоть и начинается раньше, чем потеря массы чистого каучука. Сравнение этих результатов для БНКС-28АМН и БНКС-40АМН позволяет предположительно судить о том, что БНКС-40АМН имеет лучшую совместимость с этилцеллюлозой, по крайней мере при соотношении ЭЦ:БНК 10:90.

В практическом отношении смеси этилцеллюлоза – БНК могут быть рекомендованы в качестве основы клеевых расплавов и растворов.



УДК 543.552

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПАМАМ-КАЛИКС-ДЕНДРИМЕРОВ И ДНК

Стойков И.И., Краснова Т.Н., Калинина М.А., Порфирьева А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: wefy2009@yandex.ru

Ключевые слова: ДНК сенсор, дендример, полиэлектролитный комплекс, адресная доставка лекарств.

Дендримеры являются симметричными органическими молекулами, имеющими несколько разветвленных заместителей вокруг расположенного в центре ядра. Наличие данных заместителей в сочетании с малым размером центрального ядра молекулы приводит к образованию полостей, которые обладают определенным размером, зарядом и степенью гидрофобности. В этой связи данные соединения могут выступать в качестве перспективных наноматериалов для создания электрохимических (био)сенсоров.

В рамках настоящей работы показано, что дендримероподобные макроциклы на платформе тиакаликс[4]арена с 8 концевыми аминогруппами способны к электростатическим взаимодействиям с полианионами (на примере ДНК). Причем, с ростом генерации макроцикла от 0 до 3 происходит увеличение эффективности связывания ДНК, что приводит к улучшению аналитических характеристик создаваемых на их основе ДНК сенсоров. Изучение полиэлектролитных комплексов на основе дендримероподобных макроциклов, содержащих терминальные аминогруппы, и ДНК было продолжено для создания универсальной платформы адресной доставки лекарственных препаратов. Для этого было изучено взаимодействие тиакаликс[4]аренов с различными редокс-индикаторами и оценка возможности их связывания не только за счет терминальных положительно заряженных аминогрупп, но и путем «загрузки» субстратов в формируемые дендримерными молекулами полости. Исследовали влияние генерации (второе и третье поколение) и конфигурации дендримерных макроциклических рецепторов на электрохимические характеристики полиэлектролитных комплексов с нативной ДНК, а также способ иммобилизации формируемого комплекса на электроде в сочетании с углеродными наноматериалами. Было показано, что наилучшими характеристиками обладали покрытия на основе дендримерных молекул третьего поколения, иммобилизацию которых проводили на слое углеродной черни.

На следующем этапе была проведена оценка влияния природы нативной ДНК. Для этого в состав полиэлектролитного комплекса вводили ДНК из молок трески, сельди, эритроцит крови цыпленка и тимуса теленка. Использование ДНК из молок сельди приводило к наибольшему снижению токов пиков окисления и восстановления на вольтамперограммах, регистрируемых в присутствии редокс-индикатора феррицианид-иона, относительно сигнала сенсора до включения биополимера. Была проведена оптимизация протокола создания модифицирующего покрытия по времени инкубирования в растворе ДНК и концентрации составляющих компонентов. Для оценки влияния природы биополимера в составе полиэлектролитного комплекса были проведены аналогичные эксперименты с заменой ДНК на полистиролсульфонат и нафийон.

Следующим шагом стала оценка возможности «загрузки» редокс-индикаторов различной природы на примере фенотиазинового (Метиленовый синий) и акридинового (Акридиновый желтый) красителей. В данном случае вольтамперометрические измерения проводили в отсутствие феррицианид-иона, поскольку регистрировали собственные сигналы красителя, высвобождающегося в свободный объем рабочего буферного раствора. Краситель вносили на различных стадиях сборки покрытия. Было показано, что способ сборки модифицирующего слоя незначительно влияет на сигналы Метиленового синего и Акридинового желтого.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, грант № 21-73-20067-П.



ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПОТОКОМ БЫСТРЫХ НЕЙТРАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ

Гагарин А.Г., Кудрявцева Д.А., Неустроев И.Д., Гацура Е.Д.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

E-mail: dakudriavtseva@etu.ru

Ключевые слова: политетрафторэтилен, ПТФЭ, активация поверхности, поверхностная энергия, тлеющий разряд, источник быстрых нейтралов.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4, тефлон) находит широкое применение в различных областях промышленности благодаря своей высокой термостойкости и химической инертности. Однако из-за низкого значения поверхностной энергии тефлона процесс нанесения покрытий и его склеивание с другими материалами являются проблематичными. Для устранения данного недостатка наиболее эффективным и экологичным методом является плазменная активация поверхности. Процесс включает два последовательных этапа. Сначала происходит обесфторивание: под действием высокоэнергетических нейтральных частиц и ультрафиолетового излучения низкотемпературной плазмы тлеющего разряда разрушаются связи между фтором и углеродом. Затем следует этап функционализации, в ходе которого на поверхности формируются полярные функциональные группы, существенно улучшающие её смачиваемость.

Одним из наиболее распространенных способов плазменной модификации является использование тлеющего разряда постоянного тока, отличающегося легкостью внедрения и позволяющего эффективно обрабатывать обширные поверхности одновременно. Однако в процессе такой обработки возникает проблема накопления заряда на поверхности диэлектрика, которая может быть решена путём использования потока быстрых нейтральных частиц.

Источник быстрых нейтралов, применённый в настоящем исследовании, построен на базе системы с полым катодом и нейтрализатором. Плазма концентрируется внутри объёма катода, откуда поток заряженных частиц выходит наружу посредством процесса перезарядки на сетчатой структуре нейтрализатора. Важнейшими достоинствами данной технологии выступают её способность стабильно функционировать даже при низкой мощности разряда, предотвращение образования высокоэнергетичных частиц и, соответственно, сведение к минимуму механического разрушения и повреждений обрабатываемой поверхности.

Для определения оптимальных условий процесса активации поверхности ПТФЭ была проведена серия экспериментов по обработке образцов в плазме тлеющего разряда низкой мощности. В качестве рабочих газов использовались кислород (O_2), аргон (Ar), а также их смесь в разных пропорциях. Оценка эффективности используемого метода проводилась с помощью измерения угла смачивания поверхности ПТФЭ дистиллированной водой сразу после проведения плазменной обработки.

Установлено, что наилучшие гидрофильные свойства поверхности ПТФЭ достигаются после обработки образца в атмосфере аргона в течение 20 минут при давлении 10 мТорр, напряжении разряда 410 В и токе 15 мА, что подтверждается снижением угла смачивания с 116° до 13° . Дальнейшее увеличение мощности разряда приводит к избыточному травлению поверхности и увеличению шероховатости. Добавление небольших концентраций кислорода (1-5 %) к аргону существенно ухудшило гидрофильные характеристики: угол смачивания уменьшился лишь до 70° – 80° . Это связано с процессом перехвата ионизации в разряде газовой смеси, обусловленного более низкой энергией ионизации кислорода (13,6 эВ для атомарных и 12,2 эВ для молекулярных форм) по сравнению с аргонем (15,8 эВ). Результаты оптической эмиссионной спектроскопии в диапазоне 250–400 нм для газофазной плазмы в отсутствие образца ПТФЭ показали смещение максимумов спектра в область больших длин волн, соответствующих линиям кислорода.

Оценка величины поверхностной энергии ПТФЭ была проведена на основе модели межфазного взаимодействия Оунса-Вендта-Рабея-Кьельбле (ОВРК). Экспериментальные результаты, полученные для образцов, активированных в разряде аргона, свидетельствуют о повышении свободной энергии с 18 до 82,3 мН/м с высокой полярной компонентой (78 мН/м), что подтверждает наличие функциональных групп на поверхности полимера.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках государственного задания FSEE-2025-0009.



УДК 547.51:66.012.45/47

ПОЛИИМИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ И КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫЕ КАРКАСЫ

Кузнецов А.А.

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

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Ключевые слова: полиимиды, аэрогели, ковалентно связанные каркасные соединения, микропоры.

Синтез и исследование характеристик полимерных материалов с наноразмерными порами («микропорами» согласно рекомендации ЮПАК) является новым перспективным направлением развития полимерного материаловедения. Эти объекты можно разделить на 2 типа: полимеры с нерегулярно и регулярно расположенными порами, соответственно. Наиболее известными представителями первой группы являются аэрогели, ко второй относятся т.н. ковалентно связанные полимерные каркасы (COF). К настоящему времени описаны аэрогели на основе большого количества полимеров разного химического строения. Обычно их получают из сшитых полимерных гелей путем замены растворителя на сверхкритический флюид или методом лиофильной сушки. В ряду этих материалов важное занимают аэрогели на основе ароматических полиимидов (ПИ) в связи с тем, что они дополнительно превносят присущие этому классу полимеров уникальные свойства- высокую тепло- и термостойкость, огнезащищенность, химическую стабильность, хорошие физико-механические свойства, работоспособность в широком интервале температур, и т.д.

Нами получены ПИ аэрогели на основе 4,4-оксидианилина (ODA), диангидрида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA) и 1,3,5-трис-аминофенилбензола (TAB). Степень сшивки варьировали соотношением ODA/TAB/ Процесс получения ПИ может быть проиллюстрирован следующим примером. На первой стадии к раствору полиамидокислоты (РАА) с концевыми ангидридными группами в амидном растворителе добавляли сшивающий агент – TAB. На второй стадии проводили химическую имидизацию РАА с использованием циклизующей системы As_2O_3 -пиридин, реакционную смесь выдерживали в течение 1 суток. Затем растворитель удаляли промыванием сверхкритическим CO_2 , сушили и дополнительно прогевали при 200 °C в течение 2 часов. Получили аэрогель с плотностью 0.1 г/см³ и удельной поверхностью S , зависящей от содержания сшивающего агента. При содержании TAB, 4% (в расчете по функциональным группам) площадь составила $S = 45 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ). На сканирующих микрофотографиях четко выражена микро-волоконистая сетчатая структура, содержащая микроволокна толщиной примерно 50 нм. Подобные ПИ аэрогели представляют интерес как чрезвычайно эффективные теплоизоляционные и негорючие материалы. Большие перспективы связаны с использованием тканей из ПИ аэрогелевых волокон при разработке теплозащитной спецодежды. Другие применения ПИ аэрогелей связаны с фильтрацией, а также, в сочетании с наполнителями, с использованием в качестве компонентов функциональных композиционных материалов (электропроводящие материалы, защита от электромагнитных излучений).

Еще одним важным и концептуально новым направлением развития микропористых материалов является разработка т.н. «ковалентно связанных полимерных каркасов (COF)». Она предполагает возможность синтеза полимерных материалов регулярного строения, например, с гексагонально упорядоченными порами, с очень узким распределением пор по размерам. В основе подхода лежит применение концепции т.н. ретикулярной химии, в которой рассматривается использование для поликонденсации тщательно топологически подобранных жестких исходных строительных блоков разной функциональности (3+2, 4+2, и т.д.) - по аналогии с хорошо изученными ранее металлоорганическими каркасами (MOF). Оказалось, что для получения таких регулярно построенных молекулярных сеток подходят те же мономеры, которые используются для синтеза аэрогелей.

Основная проблема, которую приходится решать при получении подобных материалов с заданным размером пор (от нескольких до 20 нм) связана с необходимостью проведения при температурах выше 400° C и с очень низкой скоростью, в условиях одновременно протекающих реакции роста цепи и кристаллизации продукта из раствора - в практически в условиях фазового равновесия, по аналогии с условиями, необходимыми для выращивания неорганических монокристаллов. С другой стороны, такое конструирование позволяет получать хорошо топологически охарактеризованные материалы с заданным размером пор. Потенциальное применение таких полимерных материалов включает хранение газов, селективное мембранное газоразделение, использование в качестве, носителей катализаторов и т.д.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке РФФИ № 24-23-20161.



АНАЛИЗ РЫНКА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Кузнецов В.А., Люсова Л.Р., Котова С.В.

*МИРЭА-Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: vadimkuzn2000@yandex.ru*

Ключевые слова: эластомерные материалы, клеевые композиции, параметр растворимости, прогнозирование, анализ рынка.

Работа посвящена анализу мирового рынка эластомерных клеевых композиций с определением дальнейшей тенденции развития и отдельно были оценены перспективы российского рынка. Целью работы было выявить существующий спрос мировой промышленности, оценить перспективы развития рынка и определить вектор дальнейшего развития клеевых соединений с применением полимерного сырья.

Проведенное исследование привело к следующим выводам:

Мировой рынок эластомерных клеевых композиций оценивается в 11 млрд \$ и имеет среднегодовой темп роста 6,2 %. Основным рынком потребления является Азиатско-Тихоокеанский регион с долей 45%, где Китай занимает ключевую позицию. С существующей тенденцией к 2030 году можно достичь объема мирового рынка в 15-18 млрд \$. Российский рынок эластомерных материалов занимает около 300 млн \$ и имеет перспективу роста до 450 млн \$. В настоящее время существует большая перспектива не только развития отечественного рынка, но и налаживание экспорта отечественного сырья в развивающиеся рынки Азиатско-Тихоокеанский регион.

Наиболее перспективными материалами для создания клеевых композиций из отечественного сырья являются бутадиен-нитрильный каучук и различные термоэластопласты. Данные материалы призваны заменить хлоропреновые и полиуретановые клеи, которые производить без импорта полимерного сырья в настоящее время невозможно.

К основным потребителям клеевых соединений относятся автомобильная промышленность, строительство и электроника, именно данные отрасли являются ключевыми для дальнейшего развития. В настоящее время прослеживается тенденция разработки биоразлагаемых или вторично перерабатываемых клеевых композиций, высокотехнологичных клеев в электронике и морозостойкие составы для развития арктического региона.

Данные разработки требуют качественного развития исследования клеевых композиций в России. В первую очередь следует разработать методики подбора компонентов для создания клеев из эластомерных материалов. В качестве первичного механизма предлагается введение оценки параметра растворимости для подбора совместимых компонентов для создания однородных систем. Для улучшения адгезии следует развить механизмы оценки взаимодействия адгезива и субстрата, в качестве одного из методов предлагается оценка краевого угла смачивания и коллоидных характеристик клеевых композиций.

Создания клеев для экстремальных условий требует значительных временных затрат. Качественная математическая обработка и методы прогнозирования свойств и долговечности материала позволят снизить не только материальные, но и временные затраты на исследования и разработку рецептурных решений.

Активная автоматизация промышленности требует введения перспективных технологий в производство для автоматизации контроля качества адгезивов и разработки конструкционных клеев. Для разработки конструкционных материалов требуется введение соответствующих программ в производственный цикл, что позволит отечественным компаниям приобрести конкурентное преимущество на мировом рынке и раскрыть современный вектор развития эластомерных клеевых композиций.



УДК 547.896.1/8, 621.315.592.9

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ С ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ БЕНЗОДИТИОФЕНА

Кузнецов И.Е.¹, Агапитова М.М.², Терещенко М.Д.¹, Конушкин И.А.¹, Иваненко Д.А.¹,
Теплякова М.М.², Аккуратов А.В.¹

¹ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

² Сколковский институт науки и технологий

E-mail: kusnetsovilja@gmail.com

Ключевые слова: сопряженные полимеры, органические полупроводники, органические солнечные батареи, фотостабильность.

Сопряженные полимеры играют ключевую роль в развитии органической и гибридной электроники, находя применение в органических светоизлучающих диодах, тонкопленочных транзисторах и, что особенно актуально, в гибридных перовскитных солнечных батареях (ГПСБ). В ГПСБ буферные слои, располагающиеся между электродами и фотоактивным перовскитным слоем, являются критически важным элементом для повышения эффективности и стабильности устройств. Эти зарядово-транспортные слои (ЗТС) обеспечивают селективный транспорт носителей заряда к соответствующим электродам, минимизируя нежелательную рекомбинацию.

Полимеры на основе бензодитиофена зарекомендовали себя как многообещающие дырочно-транспортные материалы (ДТМ) для ГПСБ благодаря жесткой планарной структуре бензодитиофенового фрагмента, способствующей расширению π -сопряжения и достижению высоких показателей подвижности носителей заряда. В предыдущих наших работах были продемонстрированы преимущества введения 5-(алкилсилил)тиен-2-ильных заместителей в бензодитиофеновый фрагмент для улучшения характеристик ГПСБ с применением полимеров в качестве ДТМ. Развивая данный подход, в настоящей работе мы синтезировали серию из четырех новых сопряженных полимеров (рисунок 1). В качестве основного блока во всех полимерах использовался бензодитиофен с 5-(алкилсилил)тиен-2-ильными боковыми заместителями. Комбинируя его с другими блоками, такими как трифениламин, флуорен и карбазол мы смогли систематически изучить влияние структуры полимеров на их оптоэлектронные и зарядово-транспортные свойства, а также их функциональность в ГПСБ. Так, тиофен, функционализированный сложноэфирной группой в третьем положении выбран для обеспечения растворимости полимера и с целью исследования пассивации дефектов на поверхности перовскита за счет координации ионов свинца карбоксильной группой.

Проведено комплексное исследование синтезированных полимеров, включающее изучение их оптоэлектронных, термических, морфологических и зарядово-транспортных свойств, что позволило выявить четкие взаимосвязи между структурой и свойствами. Предварительные испытания показали, что КПД для устройств на основе недопированных полимерных межслоевых ДТМ составляет более 18%.

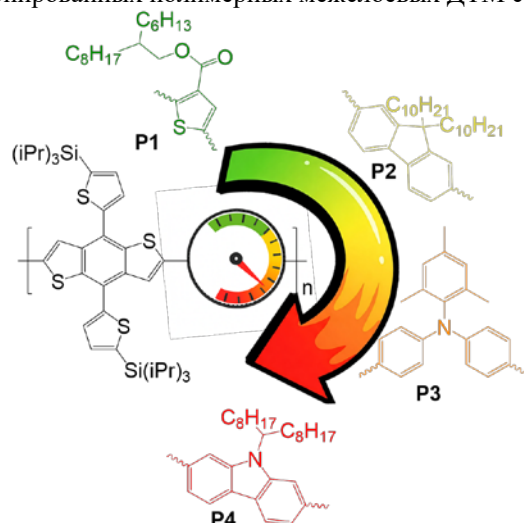


Рисунок 1. Структуры сопряженных полимеров, полученных в этой работе

Благодарность

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования и выполнена в рамках госзадания №125032604426-5.



**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА ПНИПАМ-ПЛА И КОЛЛАГЕНА**
Куканова В.С.¹, Фролова А.А.¹, Котова С.Л.¹, Ефремов Ю.М.¹, Костюк С.В.^{1,2}, Тимашев П.С.¹

¹ Первый МГМУ им. И. М. Сеченова (Сеченовский Университет)

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ

E-mail: kukanova_v_s@staff.sechenov.ru

Ключевые слова: термочувствительный полимер, реология, коллаген, ПНИПАМ, биоинженерные приложения.

Полимерные термочувствительные гидрогели способны реагировать на изменение температуры, что позволяет создавать «умные» системы для контролируемой доставки лекарств. Для применения в фармакологии и биомедицине полимерные гидрогели должны обладать биосовместимостью и механической прочностью, низкой токсичностью и хорошей набухаемостью в физиологических средах. Оптимальным рабочим температурным диапазоном для таких гидрогелей является температура от комнатной до физиологической, в которой клинические манипуляции становятся удобнее, а для запуска гелеобразования не требуется внешний источник тепла, кроме тепла тела. Термочувствительный полимер N-изопропилакриламид (ПНИПАМ) и его сополимеры применяются наиболее часто из-за их близкой к физиологической нижней критической температуры растворения (НКТР) около 32°C.

В данной работе были изучены фазовый переход, реологические свойства и внутренняя структура гидрогелей на основе графт-сополимера ПНИПАМ с более гидрофобным полилактидом (ПНИПАМ-ПЛА) и их физических смесей с коллагеном. Присутствие полилактида позволяет контролировать температуру фазового перехода и способность сополимера к биodeградации, а введение коллагена предназначено для улучшения биосовместимости инъецируемого гидрогеля.

Сополимер ПНИПАМ-ПЛА с узким ММР был синтезирован путем RAFT полимеризации. Гелеобразование сополимера в водных растворах было изучено реологическими методами. Для подбора оптимальных параметров гидрогеля для последующего инъекционного введения, были исследованы концентрационные зависимости гелеобразования раствора полимера в воде и в фосфатном буфере при повышении температуры. Получены вязкостные характеристики растворов при температурах ниже начала гелеобразования, а также механические характеристики (модули накопления и потерь) образованных гелей. Показано увеличение вязкости растворов и модулей гидрогелей при увеличении концентрации полимера. В процессе оценки реологических свойств было обнаружено, что гелеобразование протекает при температурах существенно ниже НКТР. Исследование фазового перехода методом ДСК показало, что НКТР полимера не изменилась и соответствует значениям в разбавленных растворах. Таким образом, синтезированные сополимеры ПНИПАМ-ПЛА характеризуются необычным фазовым поведением, а именно наличием двух обратимых фазовых переходов: первый переход относится к гелеобразованию ниже НКТР, второй переход происходит в геле при НКТР, при этом прозрачный гель становится непрозрачным. Была построена полная фазовая диаграмма системы ПНИПАМ-ПЛА-вода.

Структурные исследования полученных гидрогелей ПНИПАМ-ПЛА методом СЭМ показали пористую структуру гидрогелей.

Следующим этапом в исследовании являлось физическое смешивание раствора коллагена и раствора сополимера ПНИПАМ-ПЛА и оценка реологических свойств данной смеси. Физическое смешивание растворов производилось при температуре 4°C и различных соотношениях сополимера и коллагена. Было показано, что добавление коллагена негативно сказывается на механических свойствах полимерного гидрогеля и необходим выбор оптимальных концентраций коллагена для оптимизации свойств композиций. Были также подобраны концентрации полученных смесей для оптимальной инъецируемости.

Полученные данные о фазовых переходах и реологических свойствах гидрогелей 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 691.175:625.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИННОВАЦИОННОГО ДОРОЖНОГО АРМИРОВАНИЯ

Куликова К.А., Власов В.В.

Ярославский государственный технический университет

E-mail: christinaandreewna@gmail.com

Ключевые слова: дорожное армирование, георешетка, дорожная одежда, дорожное покрытие, полиэтилентерефталат, полимерный композиционный материал.

В настоящее время для усиления дорожных конструкций применяются армирующие георешетки, обладающие тонким поперечным сечением (1-2 мм) и небольшим размером ячейки (40 мм). Согласно аналитике, данные изделия имеют высокую механическую повреждаемость, а наибольшая потеря прочности армирующего материала происходит при взаимодействии фракций инертного заполнителя с георешеткой. При этом наблюдаются повреждения в виде расщепления узловых соединений, переломов и разрыва ребер, снижающих общий модуль упругости дорожных одежд в сравнении с ожидаемым, что, в свою очередь, ведет к возникновению и разрастанию трещин.

Для решения данной проблемы на базе Ярославского государственного технического университета было разработано инновационное армирование, на которое были получены охранные документы RU 2 652 411 C1 и RU 2 829 296 C1. Исследование опытных образцов показало существенное повышение механической устойчивости изделия.

Учитывая геометрические особенности инновационного армирования, его изготовление в массовом производстве становится возможным методами литья под давлением или плоскощелевой экструзии с последующей вырубкой и термовытяжкой, что предъявляет ряд требований к применяемым полимерным композиционным материалам. Проведя анализ нормативной документации и рынка современных геосинтетических материалов, а также изучение вопроса экономики замкнутого цикла, определили, что наиболее перспективным материалом для изготовления пространственной георешетки является полиэтилентерефталат.

В зависимости от количества циклов приложения нагрузки, дорожные одежды проектируются под легкие, нормальные, тяжелые и экстремально тяжелые условия, что, в свою очередь, определяет рецептуру асфальтобетонной смеси, в том числе фракцию крупного заполнителя. Предыдущие исследования показали, что размер ячейки инновационной георешетки для достижения наилучшего эффекта армирования должен превышать размер фракции заполнителя в 3-4 раза, а соотношение сторон ребра (высота:основание) должно составлять 1:1 или 1:2. Учитывая требования минимальной прочности георешеток для армирования дорожных покрытий (50 кН/м), а также высоту ребра армирования (10 или 15 мм), применяемый материал должен иметь прочность на разрыв/предел текучести не менее 50 МПа.

Учитывая вышеизложенные данные, были исследованы образцы из полиэтилентерефталата, изготовленные способом плоскощелевой экструзии, литьем под давлением и 3D печати. При изготовлении образцов достигались температурные режимы, позволяющие получить аморфную форму полиэтилентерефталата. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 11262 на разрывной машине ИТС 8000 при скорости движения захвата 10 мм/мин. Экструдированный материал толщиной 1,20 в продольном и поперечном направлениях показал прочность 61 ± 3 МПа, литые образцы - 67 ± 2 МПа, образцы, полученные методом 3D печати показали прочность в продольном направлении 64 ± 3 МПа, в поперечном - 44 ± 3 МПа. Как видно, полученные результаты отличаются не более чем на 15% (за исключением образцов, полученных методом 3D печати в продольном направлении). Это говорит о том, что для проведения модельных испытаний геометрических параметров георешетки и составов материалов можно использовать 3D печать как наиболее дешевый и доступный способ получения опытных карт георешетки.

Также, по результатам проведенных исследований можно отметить, что достижение максимальной прочности полиэтилентерефталата наблюдалось при относительном удлинении от 6 до 7 % на пределе текучести материала.

Проведенные исследования доказывают, что полиэтилентерефталат является перспективным материалом для изготовления инновационного армирования, однако для повышения его прочностных характеристик и снижения склонности к кристаллизации, актуализируется вопрос о введении дополнительных ингредиентов в состав и армирующего наполнителя для усовершенствования его физико-механических показателей, ориентированных на тяжелые и экстремально тяжелые условия эксплуатации автомобильных дорог.



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА

Миронов В.Г., Куликов А.П., Папета О.П., Салиев А.Н., Малахо А.П.

Тульский государственный университет

E-mail: andrew.molotovych@gmail.com

Ключевые слова: полиэфиркетонкетон, полимер, свойства, синтез.

Полиэфиркетонкетон (ПЭКК) – это термопластичный полимер, обладающий высокой термостойкостью, механической прочностью и химической устойчивостью. Благодаря своей уникальной молекулярной структуре, ПЭКК превосходит многие инженерные полимерные материалы, сохраняя стабильность при температурах выше 300 °С. ПЭКК используют в аэрокосмической, медицинской, нефтегазовой отраслях, а также в аддитивном производстве. Эксплуатационные свойства ПЭКК и область его применения зависят от способа синтеза и соотношения исходных мономеров (терефталойлхлорида/изофталойлхлорида). Важно отметить, что во время синтеза ПЭКК в результате протекания побочных реакций возможна сшивка полимера. Это в свою очередь ухудшает эксплуатационные свойства ПЭКК и препятствует его переходу в вязко-текучее состояние. Известен способ обработки полимера органическими соединениями такими как, муравьиная кислота, уксусная кислота, триэтилсилан, позволяющий снизить количество побочных групп, приводящих к сшивке, улучшить термическую стабильность и перерабатываемость материала. Однако экспериментальных данных по влиянию органических соединений на свойства ПЭКК очень мало. Целью работы являлось исследование чистоты полимера и влияния муравьиной кислоты на свойства ПЭКК, в частности на приведенную вязкость и показатель текучести расплава.

ПЭКК был получен путем одностадийного синтеза по реакции Фриделя–Крафтса взаимодействием дифенилового эфира, тере- и изофталойлхлоридов в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии катализатора – хлорида алюминия. Соотношение тере- и изофталойлхлоридных фрагментов составило 60/40. После синтеза ПЭКК очищали от остаточного растворителя и катализатора. Затем полученный полимер обрабатывали водным раствором муравьиной кислоты. Полимер сушили в вакуумном шкафу при температуре 120 °С в течение 8 часов.

Для исследования влияния обработки раствором муравьиной кислоты на свойства были проведены исследования приведенной вязкости, показателя текучести расплава и теплофизических свойств полученного полимера. Определение вязкости проводили по ГОСТ 18249-72 в стеклянном резервуаре при температуре 25 °С. Полимер растворяли в концентрированной серной кислоте (96 % масс.), получая раствор с массовой концентрацией 0,1 %, и затем измеряли время истечения раствора полимера. Синхронный термический анализ (СТА) выполняли с использованием анализатора SKZ1053A в керамических тиглях, в среде азота при скорости потока газа 50 мл/мин и скорости нагрева 10 °С/мин. Измерение показателя текучести расплава проводили по ГОСТ 11645-73 на приборе ПТР-ЛАБ-11. Порошок полимера предварительно был просушен при температуре 120 °С в течение 2 часов. Для определения структуры полимера была проведена ИК-спектроскопия на приборе ИК Фурье-спектрометр «ИнфРАЛЮМ ФТ-08». Энергодисперсионный анализ (ЭДС) проводили для качественной оценки наличия остатков катализатора в полимере.

В результате обработки полимера раствором муравьиной кислоты улучшились реологические свойства, а именно увеличился показатель текучести расплава в 1,5 раза, а значение приведенной вязкости не изменилось.

Следующим этапом работы является исследование прочностных характеристик материала и создание композиционных материалов на его основе.

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 661.185.22

ПОЛИМЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА С АНИОНАКТИВНЫМИ И НЕОИОГЕННЫМИ ГРУППАМИ

Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: kurbatovvg@list.ru

Ключевые слова: сополимер, поверхностно-активное вещество, поверхностное натяжение, полиоксисетиленгликолевый фрагмент, критическая концентрация мицеллообразования.

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в самых различных областях промышленности. Они используются в качестве добавок в косметической промышленности, бытовой химии, пищевой отрасли, как модификаторы поверхностных свойств материалов за счет адсорбции на их поверхности. При этом одним из наиболее ценных свойств поверхностно-активных веществ является их способность стабилизировать двухфазные системы, например эмульсии, суспензии и др.

В последние годы возрастает интерес к использованию полимерных ПАВ. Возрастающий интерес к полимерным ПАВ определяется их двумя уникальными свойствами:

- 1) обладают большим сродством к межфазным границам, что приводит к их аккумулярованию на межфазных границах, независимо от физико-химических факторов;
- 2) могут состоять из длинных полиэтиленоксидных цепей и продолжают обладать сильным сродством к межфазным границам, что не характерно для низкомолекулярных ПАВ с аналогичными звеньями.

В качестве полимерных ПАВ, используемых в промышленности, следует отметить модифицированные природные полимеры, блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена, а также ряд более сложных сополимеров.

В данной работе в качестве ПАВ предложены акриловые сополимеры, содержащие как ионогенные, так и неионогенные группы может позволить избежать применения смеси ПАВ. Использование мономеров с различными ионогенными группами, а также неионогенными фрагментами различного состава позволит в широких пределах варьировать строение сополимеров, а, следовательно, их свойства.

Целью работы являлся синтез и исследование коллоидно-химических свойств поверхностно-активных карбоксилсодержащих олигомеров, с ионогенными и неионогенными фрагментами.

В качестве объектов исследования использовались сополимеры метакриловой кислоты и полиоксисетиленованного глицидилметакрилата, с различной длиной полиэтиленгликолевого фрагмента, 2-этилгексилакрилата или нониакрилата.

Установлено, что введение мономера с длинным углеводородным радикалом, например, НА или 2-ЭГА, в карбоксилсодержащий олигомер приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость-газ» в 1,5 раза. Более сильное снижение поверхностного натяжения наблюдается при использовании в качестве сомономера 2-ЭГА. С увеличением содержания 2-ЭГА до 10 % масс. происходит снижение ККМ с 24,5 г/л до 1 г/л и повышение поверхностной активности сополимера в 2 раза.

Показано, что при частичной замене ЭГМА на 2-ЭГА получают сополимеры с малым сродством к воде и не растворимые в ней без нейтрализации. Установлено, что после нейтрализации сополимеров как водным раствором аммиака, так и триэтаноламином наблюдается увеличение ККМ и поверхностной активности сополимеров.

Показано, что температура помутнения водных растворов карбоксилсодержащего олигомера увеличивается с ростом содержания 2-ЭГА, однако не превышает 45°C. При более высоких температурах полученные сополимеры будут склонны к образованию обратных эмульсий.

Установлено, что введение 2-ЭГА в структуру сополимера приводит к повышению солубилизирующей способности по сравнению с сульфолом. Нейтрализация карбоксильных групп как водным раствором аммиака, так и триэтаноламином в полимерном ПАВ, приводит к снижению солубилизирующей способности даже при высоких концентрациях.

Благодарность

Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.



ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОГО ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ α -ХИТИНА

Кусков Т.Е., Подгорбунских Е.М., Бухтояров В.А., Бычков А.Л.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

E-mail: kuskovte@solid.nsc.ru

Ключевые слова: хитин, хитозан, деацетилирование, биополимеры, кинетика, гетерогенный процесс, механизм.

Хитин – линейный полисахарид природного происхождения, получаемый из различного животного сырья, например ракообразных, моллюсков, насекомых и червей. Мономером хитина является N-ацетилглюкозамин, который соединяется в полимерную цепь за счет β -1,4-гликозидных связей. С точки зрения кристаллической структуры, у хитина выделяют 3 кристаллические модификации: α -, β - и γ -хитин. Данные типы кристаллической структуры отличаются между собой относительным пространственным расположением полимерных цепей и структурой водородных связей. Наиболее распространенной кристаллической модификацией хитина является α -хитин, который встречается в панцирях ракообразных и экзоскелетах насекомых.

Хитозан – функциональный биополимер, обладающий такими полезными свойствами, как биоразлагаемость, биосовместимость и низкая токсичность. Хитозан находит широкое применение в медицине, сельском хозяйстве, а также в пищевой и косметических промышленности.

Получение хитозана происходит путем модификации хитина посредством реакции гетерогенного деацетилирования. Степень превращения хитина в хитозан описывают с помощью степени деацетилирования (DDA). Переход хитина в хитозан регистрируется при $DDA \geq 50\%$. В настоящее время продолжаются исследования, направленные на глубокое понимание процесса гетерогенного деацетилирования хитина.

Целью данной работы является исследование кинетики процесса гетерогенного деацетилирования α -хитина.

Для определения лимитирующего фактора реакции, было проведено гетерогенное деацетилирование α -хитина 50% раствором гидроксида натрия при температурах 60, 80, 90 и 100°C в течение 2 часов. Значения DDA для всего диапазона процесса деацетилирования были определены с помощью методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. Полученные данные были конвертированы в значения степени превращения хитина.

Были построены кинетические зависимости реакции гетерогенного деацетилирования α -хитина. При детальном рассмотрении кинетики было замечено, что процесс проходит в 2 стадии: быстрая реакция с резким увеличением степени деацетилирования в течение первых 10-15 минут, после чего было замечено замедление реакции, что было также указано в других исследованиях.

Кинетическая зависимость первой стадии процесса гетерогенного деацетилирования α -хитина описывается моделью реакции псевдопервого порядка, что свидетельствует о лимитировании химической реакцией. Константы скорости реакции, определенные для температур 60, 80, 90 и 100°C были использованы для определения энергии активации. Значение энергии активации первой стадии гетерогенного деацетилирования α -хитина составило 44 ± 6 кДж/моль, что подтверждает предположение о лимитировании химической реакцией.

Вторая стадия гетерогенного деацетилирования α -хитина представлена линейным участком на кинетической кривой. Линейный вид кинетической кривой в гетерогенных процессах свидетельствует о лимитировании процесса внешней диффузии через тормозящий слой продукта. Энергия активации второй стадии гетерогенного деацетилирования α -хитина составила 20 ± 4 кДж/моль. Феномен перехода из кинетического режима в диффузионный в случае гетерогенного деацетилирования α -хитина может быть объяснен тем, что в результате взаимодействия хитина с щелочью на первой стадии образуется стабильный отрицательно заряженный интермедиат, из-за чего частица α -хитина покрывается отрицательно заряженным слоем, который препятствует диффузии отрицательно заряженных гидроксид ионов.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 24-73-10053.



УДК 004.942/539.3: [57+61]

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ PLLA СТЕНТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ FDM-ПЕЧАТИ, НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Кучумов А.Г.¹, Хайрулин А.Р.¹, Большаков П.В.², Акифьев К.О.², Хорошев Д.В.¹

¹ *Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

² *Казанский федеральный университет*

E-mail: kuchumov@inbox.ru

Ключевые слова: стент, аддитивное производство, PLLA, механические свойства, численное моделирование.

FDM-печать из биоразлагаемых полимеров с регулируемыми механическими свойствами — это передовая технология, которая открывает новые возможности для создания биомедицинских имплантатов, например, стентов, с учетом потребностей конкретного пациента. Ожидается, что после установки стенты PLLA будут обеспечивать достаточную поддержку артерий, не вызывая чрезмерной отдачи. Кроме того, распределение напряжений и деформаций должно быть как можно более равномерным, а также должно быть обеспечено соответствие стента естественной кривизне сосудов. Тем не менее, исследования этих материалов и конструкций недостаточны.

С помощью технологии FDM были изготовлены пять стентов различной геометрии. Были установлены оптимальные режимы печати для PLLA стентов. Температура слоя, скорость печати и диаметр сопла были подобраны для надлежащего изготовления конструкции. На основе результатов испытаний на растяжение и сжатие, механических характеристик пластиков PLLA было выполнено численное моделирование установки стента в трехслойной модели артерии. Изготовленные стенты также подвергались четырехточечному изгибу. Результаты испытаний на четырехточечный изгиб выявили влияние различия сетчатых конструкций на механические характеристики.

Максимального расширения на концах достиг стент № 2 с пятиэлементными распорками, соединенными в ячейки, и соединительными элементами. Однако в центральной области наилучшее расширение получает стент № 4, состоящий из девятиэлементных распорок и пружинистых элементов. Минимальные и максимальные напряжения конструкций равны соответственно 77,1 МПа и 83,1 МПа при пределе прочности и материала 67,7 МПа. Во всех стентах после разгрузки был выявлен переход в зону пластических деформаций в областях коронок и звеньев ($\max=0,65$, $\min=0,1$). По результатам моделирования были рассчитаны коэффициенты радиальной упругости, укорочения и неравномерности раскрытия стентов. Также был произведен сравнительный анализ влияния толщины стенки стента на его способность расширяться и сохранять свое напряженно-деформированное состояние, который показал, что стенты с толщиной 0,4 мм в отличие от толщины 0,2 мм лучше расширяются и сохраняют значительное раскрытие после снятия нагрузки со стента. По результатам исследования механических свойств было выявлено, что наибольшей жесткостью на изгиб обладает стент № 5 — $2 \cdot 10^4$ Н·мм².

Ранжирование изготовленных PLLA-стентов было выполнено на основе результатов численного моделирования. Предлагаемый подход может помочь производителям в разработке и изготовлении новых конструкций стентов из биоразлагаемых полимеров для клинического применения.

Благодарность

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2025-0001).



ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ В УСЛОВИЯХ ОЧЕНЬ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА

Кычкин А.А.^{1,2}

¹ Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

² Якутский научный центр СО РАН

E-mail: icen.kychkin@mail.ru

Ключевые слова: композитные материалы, деструкция, повреждения, прочность, модуль упругости, динамический механический анализ, температура стеклования.

Композиционные материалы на основе термореактивных полимерных матриц (таких как эпоксидные, фенольные или полиэфирные смолы) находят широкое применение в авиастроении, судостроении, ветроэнергетике, автомобильной промышленности и строительстве. Их ключевыми преимуществами являются высокая удельная прочность, коррозионная стойкость и возможность создания сложных конструкций с минимальным весом.

Однако для ответственных конструкций, рассчитанных на длительную эксплуатацию (30–50 лет и более), критически важно понимать, как эти материалы будут вести себя под воздействием различных климатических факторов. Особую актуальность этот вопрос приобретает при использовании композитов в экстремальных условиях — например, в Арктике, где материалы подвергаются воздействию сверхнизких температур, резких термоциклов и повышенной солнечной радиации.

В работе мы изучили, как экстремально холодный климат города Якутска влияет на свойства гибридных композитных материалов на основе стеклянной и углеродной ткани с эпоксидной смолой. Эти материалы широко применяются в различных отраслях промышленности, поэтому важно понимать их поведение при длительной эксплуатации в экстремальных условиях.

В течение двух лет образцы материалов подвергались воздействию суровых климатических условий в зоне очень холодного климата. Определяли их прочность, упругость, ударную вязкость и другие параметры, а также использовали методы динамического и термомеханического анализа для изучения структурных изменений в течение их экспозиции в открытых климатических условиях.

Результаты показали, что холодный климат по-разному влияет на материалы. Стеклопластики за два года потеряли до 24% прочности при растяжении и до 39% ударной вязкости. Углепластики, напротив, стали прочнее: их прочность при растяжении увеличилась на 20–25%, а ударная вязкость — более чем в два раза. Гибридные материалы заняли промежуточное положение.

Основная причина изменений — физическое старение, вызванное перепадами температур. Оно приводит к появлению внутренних напряжений, микротрещин и изменению структуры материала. Например, у стеклопластиков снизилась температура стеклования, а у углепластиков, наоборот, повысилась.

Такие исследования позволяют не только прогнозировать срок службы материалов, но и разрабатывать новые, более устойчивые композиты, адаптированные под конкретные условия эксплуатации. В частности, как показали последние работы, углепластики демонстрируют значительно лучшую устойчивость к деструкции по сравнению со стеклопластиковыми, что делает их перспективными для использования в арктических проектах.

Эти исследования создают научную основу для развития композиционных материалов, способных сохранять работоспособность в течение всего жизненного цикла изделия даже при длительном воздействии экстремальных температурных колебаний и других агрессивных факторов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ FWRS-2024-0058).



УДК 691.175.2

РОЛЬ КАРБИДА КРЕМНИЯ В МОДИФИКАЦИИ СВМПЭ: ПРОЧНОСТЬ VS ПЛАСТИЧНОСТЬ

Кычкин А.А.^{1,2}

¹ Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

² Якутский научный центр СО РАН

E-mail: icen.kychkin@mail.ru

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, карбид кремния, полимерный композиционный материал, прочность.

Создание износостойких и антифрикционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) остается одной из ключевых задач современного материаловедения. Сегодня к таким материалам предъявляются повышенные требования, обусловленные тенденциями к увеличению рабочих давлений, расширению температурного диапазона эксплуатации и снижению веса конструкций. Решение этих задач требует использования высокопрочных полимерных матриц, среди которых особое место занимает сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

Несмотря на уникальные свойства, СВМПЭ обладает относительно низким модулем упругости. Известно, что одним из эффективных методов модификации структуры полимера является введение наноразмерных наполнителей, таких как карбид кремния (SiC), который способен значительно влиять на жесткость и пластичность композита. В данной работе исследовано влияние наночастиц SiC на физико-механические свойства СВМПЭ.

В работе использовали порошок СВМПЭ марки GUR-4150 (Германия) и наночастицы карбида кремния (SiC) производства ООО «Бардаханов» (г. Новосибирск). ПКМ изготавливали методом горячего прессования при температуре 175 °C и давлении 10 МПа с выдержкой 20 минут. Физико-механические испытания проводили на машине Shimadzu AGS-J (Япония) в соответствии с ГОСТ 11262 при скорости нагружения 10 мм/мин.

Экспериментальные данные показали интересные изменения свойств при введении 0,4% карбида кремния в СВМПЭ. Предел прочности снизился с 40,09 до 35,45 МПа, модуль упругости уменьшился с 475,40 до 451,45 МПа. При этом значительно возросла пластичность материала: относительное удлинение при нагрузке 1 Н увеличилось с 0,113% до 0,427%, а при 100 Н - с 9,155% до 10,545%.

Проведенные исследования демонстрируют, что карбид кремния является эффективным модификатором СВМПЭ, проявляя двойственное влияние на его свойства. Как самостоятельный наполнитель SiC действует преимущественно как пластифицирующий агент, увеличивая деформационную способность материала (рост относительного удлинения до 278%) при некотором снижении прочностных характеристик (уменьшение предела прочности на 11,6% и модуля упругости на 5%). В контексте рассматриваемого исследования особый интерес представляют результаты работы Борисовой и соавторов (2019), где изучалось комбинированное влияние карбида кремния и бромированного СВМПЭ способствует образованию прочных межфазных связей, что приводит к комплексному улучшению свойств - одновременному повышению прочности (до 26 МПа), модуля упругости (до 800 МПа) и износостойкости (в 8-10 раз) при сохранении удовлетворительной пластичности ($\epsilon > 400\%$). Эти результаты демонстрируют, что правильная модификация и подбор композиционного состава позволяют преодолеть традиционный компромисс между прочностью и пластичностью. В отличие от нашего случая с чистым SiC, система "SiC + Б-СВМПЭ" обеспечивает комплексное улучшение свойств.

Полученные результаты подчеркивают важность контроля концентрации и дисперсности SiC, а также перспективность его комбинирования с другими нанонаполнителями (например, борными соединениями) для создания материалов с заданным соотношением прочностных и деформационных характеристик. Таким образом, карбид кремния действительно играет ключевую роль в модификации СВМПЭ, позволяя направленно регулировать его свойства в зависимости от поставленных задач.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ FWRS-2025-0027).



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ФАКТОРОВ НА МОРФОЛОГИЮ ГРАНУЛ СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ладилова Н.Ю., Куликова Г.Л., Кузнецов А.В., Корниенко П.В.

НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом

E-mail: ladilova@nicp.ru

Ключевые слова: поливинилхлорид суспензионный, насыпная масса, масса поглощенного пластификатора, морфология полимерных частиц, диспергирующие добавки.

В настоящее время поливинилхлорид (ПВХ) по объему производства занимает лидирующее место в мире среди промышленных полимеров для пластических масс. Для производства жестких пластмассовых изделий (оконные и дверные рамы, трубы различного назначения и др.) используется дисперсионный ПВХ, предназначенный для переработки с пластификацией. Такой полимер, как правило, обладает высокой молекулярной массой (константа Фикентчера $K=70$) и по своим техническим свойствам должен иметь насыпную плотность порядка $0,50 \text{ г/см}^3$ и необратимое поглощение пластификатора в районе 30-35 г ПВХ на 100 г диоктилфталата.

Требуемые физические параметры, предъявляемые к ПВХ, отвечающие за производительность переработки полимера и механические свойства готовых изделий, определяются морфологической структурой полимерных зерен, в частности размером, формой и пористостью полимерного порошка. Указанные параметры зависят в основном от условий синтеза. В связи с этим создание эффективной модели, описывающей влияние коллоидных факторов при суспензионной полимеризации винилхлорида (ВХ) на процесс формирования полимерной структуры зерен ПВХ является актуальной задачей.

Процесс суспензионной полимеризации ВХ осуществляется в каплях эмульсии, получаемых диспергированием мономера в воде в присутствии «защитных» добавок и растворимого в мономере инициатора. При полимеризации в каждой капле формируется пористость из выделяющихся на ранних стадиях полимеризации глобулярных частиц ПВХ. На формирование зерна оказывают влияние как технологические так рецептурные факторы, а именно температура полимеризации, соотношение водной и мономерной фаз, гидродинамика, конверсия ВХ, химическая природа стабилизирующих добавок и их количества. При этом на формирование пористости зерна отвечает в большей степени рецептурный фактор: при избытке стабилизаторов эмульсии образуются суспензионные частицы, сформированные из отдельных капель эмульсии; при недостатке стабилизаторов – полимерное зерно ПВХ представляет собой агрегат из нескольких капель полимеризующейся эмульсии. В тоже время на образование полимера с требуемой насыпной массой оказывает одновременно влияние, как скорость перемешивания реакционной массы, так и система стабилизирующих добавок в сочетании с конверсией ВХ. Для стабилизации эмульсии находят применение водорастворимые полимеры ионогенного и неионогенного типа. В качестве ионогенного эмульгатора используют сополимеры малеиновой кислоты со стиролом, а также продукт щелочного гидролиза полиакрилонитрила. В качестве неионогенных – сополимер на основе поливинилового спирта с содержанием винилацетатных групп 20 – 35 % масс и метилцеллюлоза.

Установлено, что наиболее эффективными стабилизаторами эмульсии при суспензионной полимеризации ВХ, обеспечивающими получение полимера с необходимой морфологией частиц, являются полимеры на основе поливинилового спирта. Данным стабилизаторам свойственна лиофильность, что позволяет им больше втягиваться в каплю мономера, снижая поверхностное натяжение, в результате чего капля распадется на более мелкие капли, которые вновь объединятся в агрегаты.

Показано, что получение суспензионного ПВХ с требуемой пористостью возможно только с применением вторичных стабилизаторов эмульсии (поливиниловый спирт с содержанием винилацетатных групп 40 – 55 % масс), обладающих более высокой липофильностью по сравнению с первичными стабилизаторами. Адсорбируясь на поверхности зерен ПВХ, вторичные стабилизаторы увеличивают агрегативную устойчивость глобул и уменьшают степень их слипания.

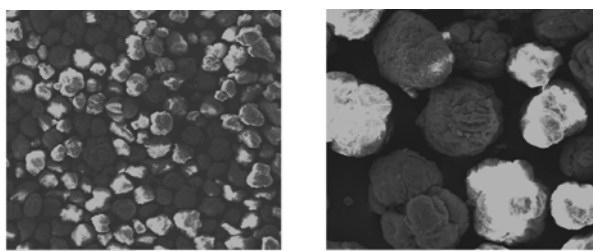


Рисунок 1. Морфология гранул



УДК 541.64

РЕОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Лаздин Р.Ю., Кулиш Е.И.

Уфимский университет науки и технологий

E-mail: onlyalena@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, отходы, рециклинг, вязкость.

Мировое производство пластмасс возрастает на 5-10 % ежегодно. Наиболее развивающимся сегодня является рынок полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Именно бурное развитие и применение ПЭТФ в качестве одноразовой упаковки, перевела проблему твердых бытовых отходов на новый уровень, их количество стало резко расти. Соответственно возникла одна из самых актуальных современных проблем охраны окружающей среды — предотвращение накопления отходов. Решением проблемы, позволяющим снизить негативное влияние на природу, может стать развитие технологий переработки полимерных отходов. Вторичный ПЭТФ достаточно легко поддается переработке, однако в среднем вторичный полимер имеет только 60 % свойств первичного. Кроме того, свойства ПЭТФ очень сильно зависят от его структуры, т. е. наличия кристаллической или аморфной фазы, что влияет на качество его переработки.

В связи с этим, первым и наиболее важным шагом в вовлечении отходов ПЭТФ в рециклинг является идентификация типа вторичного полимерного материала и оценка их реологического поведения. Это необходимо потому, что для возможности вовлечения отходов производства ПЭТФ в переработку, их реологические характеристики должны сохраняться близкими к первоначальным значениям. В данной работе было оценено реологическое поведение отходов производства ПЭТФ, предоставленных заводом «Полиэф» (ПАО Сибург, Благовещенск, Башкортостан). Всего для исследования было взято 10 образцов. Образец № 10 представлял собой образец исходного ПЭТФ. Образец № 9 - полимерный компаунд, с содержанием 25 % вторичной фракции, полученной из потребительских отходов. Образцы № 1 и 2 - отходы переработки вторичного ПЭТФ первой и второй категории, соответственно. Образцы № 3, 4, 6 и 5, 7 и 8 — отходы, полученные при синтезе ПЭТФ первой и второй категории, соответственно. В работе были оценены значения показателя текучести расплава (при 260 °C) и динамической вязкости, определенной в двух режимах — осцилляции и сдвига на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII.

Определение показателя текучести расплава показало, что переход от первоначального ПЭТФ (образцы № 9 и 10) к вторичному (образцы № 1 и 2) приводит к росту значений ПТР, а стало быть, к уменьшению вязкости. Так, для образцов № 9 и 10 значение ПТР составило 17.0 и 17.3 г/10 мин, соответственно. Для образцов № 1 и 2 — 54.4 и 113.1 г/10 мин. Для образцов № 5 и 8 — 71.7 и 83.0 г/10 мин. Наиболее сильное увеличение ПТР имеет место для образцов № 3, 4, 6 и 7 — 877.7, 704.8, 874.1 и 344.6 г/10 мин, соответственно. Реологические исследования исследуемых образцов в режиме осцилляции позволяет констатировать следующее. Данные по динамической вязкости образцов № 9 и 10 воспроизводятся при многократном повторении. Значения вязкости для параллельных проб имеют хорошую сходимость между собой. Образцы № 1 также характеризуются хорошей воспроизводимостью. Более того, для всех параллельных проб значения модуля накоплений были больше значений модуля потерь, что позволяет предположить отсутствие затруднений при переработке данного образца. Образец № 2 характеризуется не воспроизводимыми значениями вязкости, т.е. не однороден по значениям молекулярных масс. Кроме того, для образца № 2 характерно превышение значений модуля накоплений над значениями модуля потерь, что позволяет предположить определенные сложности в переработке данных материалов. Образцы № 3 композиционно однородны внутри себя, но его значения вязкости крайне малы и не совпадают с формально такими же образцами № 4 и № 6. Образец № 5 дает сопоставимые между собой значения вязкости, которые однако не совпадают по своим значениями с аналогичными образцами № 7 и 8. Образцы № 7, 8 композиционно неоднородны внутри себя по значениям вязкости. Проведение реологических испытаний в режиме сдвига подтвердило данные, полученные при помощи метода осцилляции. Образцы первичного ПЭТФ № 9 и 10 демонстрируют слабо выраженное псевдопластичное поведение - вязкость незначительно уменьшается с ростом скорости сдвига, а напряжение практически линейно возрастает с ростом скорости сдвига. Образец № 1 ведет себя практически также, однако демонстрирует меньшие значения вязкости, что вполне понятно. Однако, образец № 2, который представляет собой образец вторичной категории уже характеризуется появлением нормальных напряжений, о чем свидетельствует вид зависимости напряжения от скорости сдвига. Так же (с проявлением нормальных напряжений, приводящих к браку будущего изделия) ведут себя образцы № 3 и 4. Образцы № 5, 6 и 8 демонстрируют псевдопластичное поведение, а образец № 7 — псевдопластичное поведение с проявлением нормальных напряжений.

Таким образом, из 8 проанализированных образцов пластов ПЭТФ, рекомендуемым для дальнейшего исследования является образец № 1.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Евразийского научно-образовательного центра мирового уровня



УГЛЕНАПОЛНЕННЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА
Ларионов И.С.^{1,2}, Газимов И.И.², Зимин К.С.^{1,2}, Балькаев Д.А.¹, Амирова Л.М.², Антипин И.С.¹

¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ

² Институт авиации, наземного транспорта и энергетики КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева

E-mail: larionov_igor1999@mail.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, углеродное волокно, композит.

На фоне других полимеров заметно выделяются суперконструкционные материалы, к которым относят полиэфиркетон (ПЭК), полифениленсульфид (ПФС), полифениленсульфон (ПФСУ), полиимид (ПИ) и другие. Все они обладают высокими эксплуатационными свойствами и способны выдерживать рабочие температуры более 150 °С, что обеспечивает им широкие горизонты применений в разных отраслях промышленности. Среди суперконструкционных полимеров особое внимание привлекает ПФС. Его превосходная химическая стойкость, низкая усадка, хорошие механические свойства и термостабильность сделали материал незаменимым при изготовлении прочных изделий, работающих в агрессивных средах. Комплекс уникальных эксплуатационных характеристик ПФС позволили ему стать распространённым сырьём для производства деталей в автомобиле-, авиа-, ракето-, приборостроении и других отраслях. Причем технологичность полимера позволяет изготавливать изделия как литьём под давлением и термокомпрессионным формованием, так и 3D печатью.

При производстве изделий чистый полимер редко используется, поскольку гораздо выгоднее использовать его композиции с применением волокнистых наполнителей, нуклеаторов, компатибилизаторов и других добавок, позволяющих значительно улучшить механические и теплофизические свойства продукции. Углеволокно является наиболее предпочтительным наполнителем для композиций ПФС, поскольку оно лучше повышает прочность и жесткость изделий, в сравнении с другими волокнистыми наполнителями, имеет пониженную плотность, а его поверхность может быть функционализирована. Это открывает большой простор возможностей по получению модифицированных изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В данной работе были получены смеси ПФС с различными концентрациями короткого углеволокна. Также были рассмотрены угленаполненные композиции с введением сополимера полиэтилена в качестве пластификатора. Компаундирование происходило на двухшнековом экструдере Scientific LTE 16 – 40 с водяным охладителем. Формование образцов выполнялось на термопластавтомате Tederic NEO-E85II, тестовые образцы имели форму «двойная лопатка» и «брусочек» и изготавливались в соответствии с ГОСТ 33693. Литье под давлением происходило при температуре расплава 330 °С, температуре формы 150 °С, время заполнения составило 1,2 с, а время охлаждения 120 с. Механические характеристики образцов при растяжении исследовались на универсальной испытательной электромеханической машине УТС-111 с клиновидными захватами, скорость нагружения составляла 5 мм/мин. Для определения термомеханических свойств использовался прибор СМАРТЕСТ VHDT 1113 с контролируемым нагревом 2 °С/мин при постоянном механическом напряжении 1.8 МПа. Оценка ударной вязкости по Шарпи (без надреза) выполнялась на маятниковом копре ТСКМ-50 с энергией маятника 7,5 Дж. Также определены теплофизические параметры материалов при помощи ДСК анализа на приборе DSC 214 Polyma со скоростью нагрева 10 °С/мин. Реологические характеристики полученных композиций были изучены на ротационном реометре DHR 2 (TA Instruments) в режиме осцилляции при 320 °С.

В результате работы было проанализировано влияние различных концентраций углеволокна на свойства композита. Были изучены размеры углеволокна после компаундирования с помощью оптической микроскопии. Также было рассмотрено влияние на свойства смесей полифениленсульфида и углеволокна сополимера полиэтилена, который широко используется в стеклонеполненных композитах. Были проанализированы теплофизические, реологические и механические свойства полученных композиций ПФС и углеродного волокна.



УДК 54

ЛИНЕЙНЫЕ ГЕЛИ ДЛЯ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ
Леухина М.Д., Павельев Р.С., Губайдуллин Ф.А., Казакова П.Ю., Абдельрехим А.Х., Куликова Л.Е.,
Маратканова Е.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: maria.ieu@mail.ru

Ключевые слова: гидроразрыв пласта, линейные гели, пропант, реология, отечественное сырьё, карбонатные, терригенные.

Гидроразрыв пласта (ГРП) — технология создания трещин в пласте с последующим заполнением их пропантом. Линейные полимерные гели, являющиеся растворами высокомолекулярных соединений, выполняют критически важную функцию: обеспечивают эффективный транспорт пропанта в зону трещинообразования и поддерживают созданную систему трещин в открытом состоянии благодаря оптимальным реологическим свойствам.

Актуальной работы заключается в разработке инновационных составов линейных гелей на основе сополимеров акриловой кислоты и лапролов отечественного производства, обладающих воспроизводимыми и регулируемыми физико-химическими характеристиками, что позволяет создать конкурентоспособную альтернативу импортным полиакриламидным системам.

Ключевые требования к линейным гелям для ГРП:

1. способность к быстрой гидратации в широком диапазоне минерализации (1-250 г/л);
2. контролируемую скорость седиментации пропанта (200-1200 кг/м³);
3. устойчивость к циклическим (25-100 с⁻¹) и импульсным (100-511 с⁻¹) нагрузкам;
4. термостабильность в интервале температур 25-80°C.

Области применения линейных гелей для ГРП:

1. карбонатные коллектора с проницаемостью 10-500 мД и пористостью 12-25%, с высокой минерализацией пластовых вод и пластовой температурой в среднем 25-30°C.
2. терригенные коллектора с проницаемостью 0,1-10 мД и пористостью 8-15%, с низкой минерализацией пластовых вод и пластовой температурой в диапазоне 60-80°C.

Методология исследования включает: системный синтез полимерных композиций, вариацию параметров синтеза (температура, концентрация, инициация) и комплексную оценку реологических характеристик в интервале температур 25-80°C.

Результатом исследования стала разработка серии полимерных составов с прогнозируемыми свойствами и регулируемыми реологическими параметрами, адаптированными под специфические условия различных типов коллекторов. Полученные данные позволяют осуществлять целенаправленный подбор рецептур для конкретных геолого-технологических условий эксплуатации.



ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНОМЕРОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА

Лисаневич М.С.¹, Мусин И.Н.¹, Волков И.В.¹, Ахмедьянова Р.А.¹, Шахмурзова К.Т.²,
Курданова Ж.И.², Хаширова С.Ю.²

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

² Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова

E-mail: lisanevichms@corp.knrtu.ru

Ключевые слова: суперконструкционные полимеры, полифениленсульфон, мономер 4,4'-дигидроксидифенол, реологические свойства.

В условиях современного технологического развития наблюдается возрастающая потребность в материалах с уникальными эксплуатационными характеристиками, способными обеспечивать надежность и долговечность конструкций в экстремальных условиях. Суперконструкционные полимеры, к числу которых относится полифениленсульфон (ПФСн), обладают высокой прочностью, термостойкостью и химической стойкостью, что делает их незаменимыми в таких отраслях, как авиастроение, ракетно-космическая промышленность, медицина и электроника. Однако в России отсутствует промышленное производство данных материалов, что создает технологические и экономические барьеры для развития стратегически важных секторов промышленности.

Современная геополитическая ситуация и введенные западные санкции усиливают необходимость импортозамещения суперконструкционных полимеров, ограничивая доступ к зарубежным сырьевым компонентам и готовой продукции. В связи с этим формирование отечественной сырьевой базы и развитие технологий синтеза ПФСн становятся приоритетными направлениями научно-технической политики, направленными на обеспечение технологической независимости и повышение конкурентоспособности российской промышленности.

Целью настоящего исследования является синтез ПФСн с использованием мономеров отечественного производства, что позволит обеспечить стабильное качество исходного сырья и реализовать стратегию импортозамещения, а также проведение экспериментальных исследований для выявления зависимости реологических, физико-механических и термических свойств ПФСн от качества и чистоты этих мономеров.

Объектом исследования является ПФСн, синтезированный методом высокотемпературной поликонденсацией в среде диметилацетамида (ДМАА) при температуре синтеза 165 °С.

В рамках настоящего исследования проведена всесторонняя характеристика процесса синтеза ПФСн с использованием мономеров отечественного производства в сравнении с образцами, синтезированными на основе зарубежных аналогов. Реализована серия систематических экспериментов, направленных на установление корреляций между реологическими, физико-механическими и термическими свойствами полимера и степенью чистоты исходных мономеров.

Экспериментально подтверждена перспективность применения отечественных мономеров 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дигидроксидифенила для промышленного производства полифениленсульфона. Синтезированные материалы демонстрируют комплекс эксплуатационных характеристик, соответствующих или превосходящих зарубежные аналоги.

Полученные результаты позволили оптимизировать технологические параметры синтеза и значительно улучшить функциональные показатели ПФСн, что создает научно-технологическую основу для развития полного отечественного производственного цикла – от синтеза мономеров до получения высокоэффективных полимерных материалов.

Благодарность

Работа выполняется в рамках реализации Программы развития ФГБОУ ВО «КНИТУ» (ПСАЛ Приоритет 2030).



УДК 54.057:547-3

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ КЛЕЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ ДЛЯ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ДОБАВКАМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

Лобанова К.С., Федорова Е.Э., Вдовина О.С., Ширшин К.В.

ООО «Компания Хома»

E-mail: lobanova-k@homa.ru

Ключевые слова: поливинилацетат, поливиниловый спирт, соли алюминия, акриловый мономер, уретанакрилатный олигомер, водостойкость.

Клеи на основе поливинилацетата (ПВА) широко используются в деревообрабатывающей промышленности для склеивания деталей из дерева и материалов на древесной основе (ДСП, МДФ, ДВП), при монтаже столярных и мебельных изделий, для склеивания массива древесины при изготовлении мебельного щита, для облицовывания плит ДБСП шпоном или бумагой, и должны иметь высокую устойчивость к воде по сравнению с обычными термопластичными полимерами на основе ПВА. Такие клеи в соответствии с европейским стандартом DIN EN 204/205 относятся к классу прочности по водостойкости Д3 и применяются внутри помещений с частым кратковременным воздействием проточной или конденсатной воды, или долговременным воздействием высокой влажности воздуха.

Проблема низкой водостойкости клеевого шва при использовании стандартных ПВА дисперсий связана с использованием в качестве защитного полимерного коллоида гидрофильного поливинилового спирта (ПВС), легко подвергающегося гидратации. Поэтому основным способом повышения водостойкости клеев на основе ПВА является сшивка гидроксильных групп веществами, способными реагировать с ОН-группами полимера с образованием различных соединений – эфиров, ацеталей, хелатных соединений, которые снижают степень гидратации защитного коллоида.

Наиболее часто в качестве сшивающих агентов применяются соли алюминия (кислоты Льюиса). В работе показано, что добавки даже небольших количеств нитратов или хлоридов алюминия приводят к заметному повышению водостойкости клея. При этом было отмечено, что присутствие в системе кислот Льюиса вызывает катализ нежелательных реакций гидролиза ПВА, дегидратации или дегидроацетоксилирования. Протекание нежелательных побочных реакций вызывает изменение цвета клеевого шва с бесцветного до темно-коричневого, что особенно заметно при склеивании светлых пород древесины, а также высвобождение уксусной кислоты и заметное снижение значений pH клея при хранении. Установлено, что использование хлоридов алюминия в отличие от нитратов предпочтительнее, так как процессы гидролиза в его присутствии протекают значительно медленнее.

Чтобы исключить перечисленные выше недостатки, для повышения водостойкости предложено использование добавок сшивающих акриловых мономеров на стадии синтеза ПВА дисперсий – глицидилметакрилата (ГМА), глицидилметакрилата совместно с акриловой кислотой (АК), изобутоксиметилакриламида (ИБМА). Применение на стадии синтеза таких мономеров позволяет отказаться от использования сильных кислот и кислот Льюиса, что приводит к исключению окрашиваемости клеевого шва и запаха уксусной кислоты при хранении клея. Повышение водостойкости связано с встраиванием мономеров в основную полимерную цепочку за счет непереломной связи, а также за счет реакций функциональных групп с ОН-группами ПВС, что приводит к их сшивке и снижению гидрофильности ПВС. Реакции сшивания для ГМА осуществляются за счет раскрытия эпоксидного кольца, для АК – за счет реакции этерификации карбоксильных групп кислоты и гидроксильных ПВС, для ИБМА – реакция сшивки осуществляется в результате отщепления изобутоксильных групп ИБМА с последующим О-алкилированием. В работе изучено влияние природы, концентрации функциональных сомономеров и способ их ввода в реакционную систему на параметр водостойкости, твердости и цветности клеевого шва. Лучшие результаты по водостойкости были получены при использовании функционального мономера ИБМА. Было отмечено, что добавка ортофосфорной кислоты, используемая для ускорения сшивки ИБМА с ОН-группами ПВС, не катализировала процессы гидролиза полимера.

Для повышения водостойкости и сшивания гидроксильных групп ПВС в ПВА дисперсии применялись также полиуретанакрилатные олигомеры, синтезированные на основе изофорондиизоцианата (ИФДИ), метиленидифенилдиизоцианата (МДИ), толуиленидиизоцианата (ТДИ) и гидроксиэтилметакрилата (2-ГЭМА). Изучена зависимость концентрации полиуретанакрилатных олигомеров в диапазоне от 1 до 5 % на параметр водостойкости клеевого шва и цветность клеевого шва. Установлено, что введение 1,5-2,5 % олигомера на основе ИФДИ и 2-ГЭМА приводит к оптимальным значениям динамической вязкости и водостойкости клеевого шва. Показано, что введение ароматических уретанакрилатов на основе МДИ и ТДИ окрашивает клеевой шов в коричневый цвет.



РАЗРАБОТКА САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И ВЫСОКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Локьяева З.А.^{1,2}, Захарова Д.В.^{1,3}, Пономарева П.Ф.^{1,2}, Сторожук И.П.¹

¹ Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана

² ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

³ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

E-mail: lokyaevazal@gmail.com

Ключевые слова: полиуретаны, блок-сополимеры, самовосстановление, реакция Дильса–Альдера.

В настоящее время, внедрение в полимеры, в том числе полиуретаны, функции самовосстановления посредством реакции Дильса–Альдера (ДА-реакция) стало эффективным способом продления срока службы изделий на их основе за счет придания таким материалам ремонтпригодности и способности ко вторичной переработке.

Однако, на сегодняшний день актуальной остается задача устранения конкурентной связи между способностью к самовосстановлению и механическими свойствами самовосстанавливающихся полимеров, в частности полиуретановых материалов.

На наш взгляд, причиной невысокой эффективности самовосстановления полиуретановых материалов может являться низкая растворимость образующегося в процессе «залечивания» полярного бисмалеимида в преобладающей неполярной «гибкой» фазе, в следствие чего с каждым новым циклом в массе полимерного вещества происходит его накопление, приводящее к низкой степени конверсии прямой реакции Дильса–Альдера (ДА-реакции).

Для решения данной проблемы представляется целесообразным увеличение доли «жесткой» фазы, обладающей высокой совместимостью с полярным бисмалеимидом, что должно предотвратить его выделение в отдельную фазу и обеспечить легкодоступность фурановых и бисмалеимидных групп для эффективной реализации процесса самовосстановления. Образованию обособленной «жесткой» фазы способствует протекание микрофазового разделения за счёт агрегирования «жестких» блоков посредством формирования большого количества межмолекулярных водородных связей, играющих роль пространственных физических сшивок.

Как известно, ПУ, полученные из ароматических диизоцианатов, демонстрируют более высокие степени разделения блоков, микрофазовое разделение, как правило, более заметно в полиэфируретанах, которые были получены с использованием полиолов с ММ = 1000 Да в качестве «гибкого» блока. Включение алифатических удлинителей цепи, имеющих четное количество метиленовых групп, и ароматических диолов, содержащих бензольные кольца с симметрично расположенными заместителями, что способствует укладке этих фрагментов в «жесткую» микрофазу уже на стадии затвердевания полимерного материала.

В связи с этим, для реализации подхода были получены самовосстанавливающиеся полиуретановые блок-сополимеры с содержанием «жесткого» блока 40, 50 и 60 мас. % на основе политетраметиленаоксида (ПТМО) с молекулярной массой 1000 Да, аддуктов реакции Дильса–Альдера (ДА-аддукты), способных к обратимым ковалентным взаимодействиям, толуилendiизоцианата (ТДИ) и 1,4-бутандиола (1,4-БДО). Предложенный нами подход должен привести к высокой конверсии прямой реакции Дильса–Альдера и к значительному увеличению упруго-прочностных свойств полиуретановых материалов.

В качестве ДА-аддуктов для синтеза жестких блоков полиуретана были использованы продукты реакции (4,4'-дихлородифенилметан)бисмалеимида, (4,4'-диаминодифенилсульфон)бисмалеимида, а также коммерчески доступного (4,4'-дифенилметан)бисмалеимида и фурфуролилового спирта. Были изучены химическое строение, свойства и способность к самовосстановлению полученных блок-сополимеров.

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 541.64.539.199

ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ НАНООРГАНИЗАЦИИ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ

Лосев А.В.¹, Соколова Л.В.²

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

² МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: losevandrey95@mail.ru; sokolova_mchti@mail.ru

Ключевые слова: наноорганизация, нанообразования, фторсополимер, диоксид титана, РСА.

Во время синтеза высокомолекулярных соединений (ВМС) формируется их наноорганизация в той или иной степени в зависимости от условий его проведения и химического строения макромолекул, которая вмещает упорядоченно построенные образования и соединяющие их проходные цепи. Наноорганизация ВМС имеет термодинамическую природу согласно данным РСА в области больших углов, ДСК, ИК- и ЭПР-спектроскопии, диффузионного метода и перестраивается с четкой периодичностью с проявлением множественных фазовых переходов выше температуры стеклования не зависимо от химического строения макромолекул.

Цель работы – установить особенности влияния наноразмерного диоксида титана на структуру фторсодержащих сополимеров.

Диоксид титана характеризуется высокой фотокаталитической активностью (ширина запрещенной зоны 3.0-3.2 эВ), и ряде случаев его применяют в качестве акцептора галогеноводородов. В работе изучена активность наноразмерных модификаций диоксида титана Hombifine N (Н-ДТ) и Aeroxide Degussa P25 (Д-ДТ) в качестве наполнителей для фторкаучуков и вулканизатов на их основе благодаря тому, что на поверхности их наночастиц размером 8.5 и 22 нм соответственно присутствуют высокоактивные группы ОН и –Н. Образцы с частицами Н-ДТ синтезированы сульфатным методом с использованием исходного реагента $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Коммерческий образец Д-ДТ, получен пиролизом тетрахлорида титана.

На дифрактограммах РСА в области больших углов двойных сополимеров: фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 и эластора 1000Р присутствует рефлекс разной интенсивности с максимумом при $2\theta \sim 17^\circ$, обязанный нанообразованиям размером 4, 5, 2 нм соответственно. Наиболее активно изменяется структура СКФ-26 с повышением температуры термообработки. Второй вид нанообразований размером 7 нм обнаружен в каучуке СКФ-32 лишь после нагревания при 180°C в прессе и повторно при 140°C в свободном состоянии.

Наполнитель Н-ДТ оказывает большее влияние на структуру каучука СКФ-32, чем СКФ-26. Так, в первом композите наряду с основными нанообразованиями со средними межплоскостными расстояниями 5.23 Å сформировались упорядоченные образования трех новых видов размером 47, 55 и 100 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.0, 3.97 и 3.02 Å, о которых свидетельствуют рефлекс с разной интенсивности с максимумами при $2\theta = 16.96, 12.45, 22.4$ и 29.54° соответственно. Однако, средние межмолекулярные расстояния в его полимерной матрице (2.28 Å) такие же, как в каучуке СКФ-32, т.е. степень упорядочения композита существенно выше, чем каучука. С проявлением перехода при 140°C в свободном состоянии уменьшилось содержание основных нанообразований и размер нанообразований второго вида до 34 нм. Однако, в вулканизате, полученном при 170°C , резко увеличились содержания этих двух видов и размер нанообразований второго вида до 95 нм. При этом сформировался адсорбционный слой из нанообразований размером 12 нм, фрагменты цепей в которых имеют выпрямленную конформацию. В композите СКФ-26 с наполнителем Д-ДТ формируются нанообразования лишь одного нового вида, содержание и размер которых уменьшается при фазовом переходе при 140°C согласно данным РСА.

Наполнитель Д-ДТ более активный по отношению к каучуку СКФ-26, чем Н-ДТ. В связи с этим обнаружено формирование нанообразований второго вида лишь во время термообработки при 140°C в прессе. Этот же вид нанообразований обнаружен в композите СКФ-26 с Н-ДТ после аналогичной термообработки, но в свободном состоянии.

Таким образом, впервые обнаруженное различие в действии этих наполнителей на структуру композитов на основе фторкаучуков – следствие наличия в макромолекулах СКФ-32 более жестких развязок (трифторхлорэтиленовых звеньев), чем в макромолекулах СКФ-26 (гексафторпропиленовых звеньев). Эта же причина обуславливает и различие в строении фторкаучуков и их температурном поведении.



МОДИФИКАЦИЯ ПВХ-ПЛАСТИЗОЛЕЙ СОПОЛИМЕРАМИ ЭТИЛЕНА И ВИНИАЦЕТАТА

Лотоцкий Н.Р., Коваленко Г.М., Пащинко А.О.

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

E-mail: kick119311@yandex.ru

Ключевые слова: искусственная кожа, тентовые материалы, поливинилхлорид, воздухонепроницаемость, этиленвинилацетат, ПВХ-пластизоли, желирование.

Тентовые материалы – это многослойные полимерные композиционные материалы, представляющие собой полиэфирную ткань с нанесённым на неё лицевым и изнаночным слоями, состоящими из композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ). В настоящее время тенты применяются в производстве широкого спектра изделий: каркасных конструкций, в автомобильной промышленности, средств спасения человека, спортивного инвентаря, продукции двойного назначения, строительных материалов, водоплавающих конструкций и др.

Одной из ассортиментных групп изделий, изготовленных на основе тентовых материалов, являются герметичные конструкции различного типа. Герметичность этих изделий непосредственно связана с прочностью связи между слоями тентов, структурой этих слоёв и их толщиной.

Герметичность как свойство необходимо в производстве таких изделий из тентовых материалов, как: модульные герметичные утеплённые укрытия для военной техники, защитные покрытия для фундаментов зданий, расположенных в зоне повышенной влажности, средства спасения жизни человека на воде, моторный водный транспорт, пневматические строительные конструкции, изолирующие костюмы для проведения аварийно-спасательных работ и др. К герметичным материалам, используемым в перечисленных отраслях, предъявляются требования по следующим показателям: поверхностная плотность, сопротивление разрыву и раздиру, адгезионная прочность, газопроницаемость и морозостойкость.

Для придания тентовым материалам на основе ПВХ такого свойства, как герметичность, ПВХ-композиции модифицируют добавками различной химической природы. Одна из них – этиленвинилацетат (ЭВА) — сополимер этилена и винилацетата (ВА), относящийся к классу сложных эфиров. Известно, что при добавлении сополимера ЭВА в полимерную композицию улучшаются показатели гибкости и эластичности готового изделия. Совместимость ПВХ с сополимером ЭВА повышается при увеличении содержания ВА примерно до 65-70% и затем снижается. Соплимеры с содержанием ВА менее 40% имеют ограниченную совместимость с поливинилхлоридом.

Цель работы – исследование реологических свойств ПВХ-пластизолов, модифицированных сополимером этилена и винилацетата.

Объектами исследования являлись следующие компоненты: ПВХ микросуспензионный (ПВХ-МС) марки «372NF» (ТУ 20.16.30-007-83385954-2018, «Русвинил», Россия), пластификатор диоктилтерефталат (ДОТФ) (ТС-СХП-06/2019, «СИБУР», Россия), термостабилизатор марки «L-465» («Akdeniz Kimyasal Urunler», Турция), сополимер этилена и винилацетата марки «Dairen DA-1100» («Dairen Chemical Corporation», Тайвань) и сополимер этилена и винилацетата марки «Сэвилен 11507-070» (ПАО «Казань-оргсинтез», Россия).

В рамках проведённой работы определена пластификатороёмкость использованной в работе марки ПВХ и сополимеров ЭВА в пластификаторе ДОТФ. Коэффициенты пластификации составили 88% для поливинилхлорида марки «372NF», 34% для сополимера марки «Dairen DA-1100» и 38.4% для «Сэвилен 11507-070» соответственно.

Исследовано влияние содержания сополимеров этилена и винилацетата на реологические свойства ПВХ-пластизолов. Показано, что обе марки сополимера этилена и винилацетата увеличивают вязкость пластизолов на основе ПВХ, предположительно, из-за низкого содержания ВА-звеньев, при этом наибольшей вязкостью обладает композиция, содержащая 65 масс.ч. ДОТФ и 5 масс.ч. ЭВА марки «Сэвилен 11507-070». Выявлено, что псевдопластический характер течения пластизолов не зависит и не изменяется от содержания ЭВА в композиции.



УДК 678.7; 620.193

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДЕГРАДАЦИЮ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛО- И БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ

Лукачевская И.Г.¹, Кычкин А.К.², Кычкин А.А.¹, Марков А.Е.¹

¹ ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН

² Институт физико-технических проблем Севера им В. П. Ларионова СО РАН

E-mail: mirkin1611@gmail.com

Ключевые слова: УФ-камера, УФ-излучение, полимерные композиционные материалы, эпоксидная матрица, фотодеградация, деструкция поверхности.

В работе представлены результаты комплексного исследования влияния длительного ультрафиолетового (УФ) облучения на физико-механические характеристики стекло- и базальтопластиков, изготовленных на основе эпоксидной смолы. Эксперименты проводились в специально разработанной лабораторной УФ-камере, обеспечивающей равномерное облучение образцов в течение 2000 часов. Для сравнения дополнительно проанализированы данные натурной экспозиции в условиях экстремально холодного климата г. Якутска на протяжении 36 месяцев.

Исследование показало, что УФ-излучение вызывает выраженное снижение прочности при изгибе, особенно у стеклопластиков (СП), прочность которых снижается до 59–64% от исходного значения. Базальтопластики (БП) демонстрируют более высокую устойчивость, сохраняя до 95% прочности. Применение профилометрического анализа позволило выявить существенное увеличение шероховатости и глубины микродефектов на поверхности материалов – до 65 мкм. БП показали меньшую чувствительность к этим изменениям, что связано с их природным тёмным цветом, способствующим экранированию УФ-излучения, а также более выраженной способностью поверхности удерживать связанную влагу в микропорах. Последняя выполняет роль пластизатора, замедляя разрушение полимерной матрицы и способствуя стабилизации структуры при переменных климатических нагрузках.

Дополнительное подтверждение полученных результатов было получено при натурной экспозиции образцов в условиях экстремально холодного климата г. Якутска. Испытания, продолжавшиеся в течение 36 месяцев, продемонстрировали аналогичную динамику изменений: СП показали существенное снижение прочности, тогда как БП продемонстрировали рост показателя прочности на поздних этапах экспозиции, что может быть связано с постотверждением матрицы и стабилизацией межфазных связей. Это подчёркивает релевантность лабораторной модели ускоренного старения для прогнозирования поведения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в реальных условиях эксплуатации.

Таким образом, устойчивость ПКМ к УФ-старению определяется совокупностью факторов: оптическими свойствами армирующего наполнителя, микрорельефом поверхности, способностью к влагозадержанию и качеством межфазных взаимодействий. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования ресурса материалов, проектирования долговечных конструкций и совершенствования методик ускоренных климатических испытаний.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда, <https://rscf.ru/project/23-79-01050> (№ 23-79-01050, «Исследование неравномерного старения полимерных композиционных материалов под влиянием ультрафиолетового излучения») и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема No. FWRS-2024-0058).



ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИКАТОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ БАЗАЛТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ К КЛИМАТИЧЕСКИМ И БИОЛОГИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

Лукачевская И.Г.¹, Кычкин А.К.², Низин Д.Р.¹, Терешкин А.Л.¹, Габышев А.А.¹

¹ ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН

² Институт физико-технических проблем Севера им В. П. Ларионова СО РАН

E-mail: mirkin1611@gmail.com

Ключевые слова: базальтопластиковая арматура, наномодификатор Т20, деградация, экспозиция в арктических условиях, температура стеклования.

В работе представлены результаты оценки механических и термических характеристик базальтопластиковой арматуры (БПА), модифицированной нанодобавкой Таркосил Т20 в концентрациях 0,25% и 1% масс., после 60 месяцев экспонирования в экстремально-холодных и арктических климатических условиях (г. Якутск и п. Тикси). Основное внимание уделено исследованию влияния биозаражения и климатического старения на прочностные свойства БПА при растяжении, сжатии, изгибе, а также на изменение температуры стеклования.

Установлено, что биозаражение приводит к заметному снижению прочностных характеристик, особенно при концентрации Т20 0,25%, где предел прочности на растяжение после 60 месяцев снизился на 27% в Тикси. Добавка 1% Т20 позволила снизить уровень деградации до 9%, сохранив до 91% исходной прочности, и обеспечила наилучшие показатели коэффициента сохраняемости (KR_{60}). Наибольшая эффективность модификации проявляется в условиях Якутска, где через 60 месяцев наблюдалось частичное восстановление прочности на 6,8%.

Изменение температуры стеклования (T_g) демонстрирует двойственную динамику: на ранних стадиях наблюдается рост за счёт возможной реструктуризации и постотверждения матрицы, однако к 60 месяцам зафиксировано снижение, что связано с деградацией связующего. Максимальное значение T_g (137,3 °С) достигнуто у арматуры с 0,25% Т20 в Тикси, однако образцы с 1% Т20 показали более стабильные прочностные характеристики при сжатии и изгибе.

Таким образом, использование наномодификатора Т20 повышает долговечность БПА в условиях Крайнего Севера, снижая разрушительное воздействие биологических и климатических факторов. Оптимальной с точки зрения баланса термической и механической устойчивости является концентрация Т20 на уровне 1%, обеспечивающая защиту межфазной зоны и стабилизацию композитной структуры при длительной эксплуатации.

Благодарность

Исследования выполнены при финансировании Государственного задания FWRS-2024-0095.



УДК 678.7

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ РАСТВОРАМИ ФОСФАТОВ МЕДИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

Любимогов А.А., Борисов С.В., Новаков И.А.

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: andrei.lyubibogov@yandex.ru

Ключевые слова: эпоксидная смола, пониженная горючесть, фосфаты меди.

В настоящее время широко распространены и используются в различных областях полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров, но в большинстве случаев эти материалы хорошо поддерживают горение. Для придания им пожаробезопасных свойств используются связующие, содержащие галогены, а также галоген- и фосфорсодержащие антипирены. Недостатком антипиренов на основе галогенов является, что при горении выделяются токсичные вещества, опасные для здоровья человека. Для предотвращения данного эффекта используются фосфатные соединения металлов, в частности меди. Из литературы известно, что металлическая медь проявляет ингибирующий эффект радикальных процессов при горении в конденсированной фазе.

В связи с этим, целью данного исследования стала разработка связующего на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных фосфатами меди, имеющих пониженную горючесть.

В качестве модификатора использовались растворы гидрофосфата меди в фосфорной кислоте. Содержание модификатора варьировалось от 0,25 до 8,0 % масс. по отношению к связующему, включающему смолу ЭД-20 и триэтилентетрамин. Установлено, что исследуемый модификатор снижает уровень физико-механических характеристик, вероятно за счет формирования структур, образующихся при взаимодействии фосфатов меди с триэтилентетрамином, выявленных нами методами микроскопии. Полимерный материал, содержащий максимальную концентрацию модификатора, характеризуется следующими значениями физико-механических показателей – разрушающее напряжение и модуль упругости при статическом изгибе достигают 20 МПа и 2,9 ГПа соответственно. Значение кислородного индекса достигает при этом 24,7 % об. Данное связующее характеризовалось высокой скоростью гелеобразования для получения композитов методом вакуумной инфузии, поэтому для решения данной проблемы в состав модификатора был введен гидрофосфат аммония. Это позволило уменьшить скорость начала гелеобразования примерно в два раза. Также, введение фосфата аммония увеличило физикомеханические характеристики полимерного материала, содержащего 8 % масс. модификатора: модуль упругости на 34 % (3,9 ГПа), разрушающее напряжение на 250 % (51 МПа) и относительную деформацию на 80 % (1,2 %). Для повышения значений кислородного индекса необходимо увеличение содержания модификатора, которое было достигнуто путем использования его в качестве отвердителя без триэтилентетрамина. Полученный полимерный материал достигает значений кислородного индекса до 33,6 % об. При этом, его горение сопровождается высоким интумесцентным эффектом: коэффициент вспучивания достигает 83 у. е. Уровень физико-механических характеристик данной серии образцов значительно выше, разрушающее напряжение и модуль упругости при статическом изгибе достигают 96,9 МПа и 2,71 ГПа соответственно. Разработанные связующие могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов методом прямого прессования.

Благодарность

Работа выполнена при финансировании Минобрнауки России в рамках ГЗ FZUS-2024-0001.



ТЕРНИСТЫЙ ПУТЬ ХЛОРПОЛИМЕРОВ В РОССИИ

Люсова Л.Р., Борейко Н.П.

МИРЭА — Российский технологический университет

E-mail: lyusova@mirea.ru

Ключевые слова: хлорполимеры, химическая промышленность, резины.

Более 30 мы живем в новом государстве, изменилось общество, образование, подход к науке и технологиям, появились новые проблемы и необходимость их решения. Однако новое, зачастую, - хорошо забытое старое. Советская наука, в том числе и полимерная, подарила миру множество удивительных открытий и изобретений. Мы рассмотрим лишь некоторые из забытых, но очень востребованных технологий и вспомним их авторов, которые создали не только фундаментальные основы технологических процессов в производстве изделий из эластомеров, но и конкретные изделия.

Клеевые композиции, в том числе и эластомерные, прочно вошли в ключевые технологии современной техники. В ряде случаев уровень развития промышленного производства определяется достижениями в области их создания и применения. Разработка клеев с комплексом заданных и новых свойств - задача исключительно сложная ввиду многостадийности и многофакторности явления склеивания. Решение проблемы создания новых композиционных клеящих материалов лежит в данное время в России в плоскости изыскания их внутренних резервов, которые еще далеко не исчерпаны.

Важнейшей вехой в создании отечественных клеев для крепления резины к металлу следует считать начатые в 1946 г. на кафедре резины МИТХТ им. М.В. Ломоносова под руководством Ф.Ф. Кошелева и Н.С. Ильина работы по исследованию свойств и разработке клеев на основе хлорированного каучука - хлорнаирита, продукта полного хлорирования хлоропренового каучука, которые велись совместно с АН Армянской ССР и НПО «Наирит». Они были успешно продолжены под руководством В.А. Глаголева и Л.Р. Люсовой. Было предложено и обосновано применение в качестве модификаторов и эластификаторов клеевой пленки из хлоркаучуков различных эластомеров - хлоропренового каучука (клеи № 201) и бутадиен-метилвинилпиридинового СКМВП-15.

В совместных работах с выдающимся ученым В.Н. Кулезневым сформулирован принцип - правило бифильности полимерной основы клеев для крепления резины к металлу, который много лет использовался при разработке отечественных промышленных клеев. К сожалению, в России нет производства указанных полимеров, и предприятия, в основном, используют линейку импортных клеев Хемосил, которые в настоящее время требуется срочно заменить. Одним из основных компонентов данных клеев является хлоркаучук - хлорированный натуральный каучук. В ФГУП НИИСК при участии Н.П. Борейко был разработан способ хлорирования диеновых каучуков - изопренового и бутадиенового, которые являются полноценной заменой хлоркаучуку и хлорнаириту. Создание производства хлорированных полидиенов вполне могло быть реализовано в нашей стране, однако, в настоящее время, к сожалению, не всегда выигрывают профессионализм, потребности промышленности и экономическая целесообразность, а иные решения. В то же время создать эффективные клеи, особенно, для крепления резины к металлу при вулканизации, без хлорированных эластомеров невозможно.

Нельзя не отметить, что на основе хлоркаучуков и очень интересного в качестве основы адгезионных композиций хлорированного политетрахлоргексатриена, синтезированного в институте химии АН Армянской ССР, созданы клеи, конкурентоспособные с импортными аналогами. По адгезионным свойствам хлорированный политетрахлоргексатриен превосходит все известные адгезионноактивные полимеры и ждет синтетиков, которые могли бы осуществить синтез.



УДК 544.773.432

ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЙ ГИДРОГЕЛЬ ДЛЯ ОГНЕСТОЙКИХ И СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ Магжанова А.И., Репина Е.С., Ладиллова Н.Ю., Корниенко П.В.

Научно-исследовательский институт полимеров

E-mail: orp5@nicpr.ru

Ключевые слова: огнестойкое изделие, фотоотверждаемый гидрогель, светопрозрачность, неорганическая соль.

Специальное огнестойкое остекление находит широкое применение в строительстве зданий и сооружений с повышенными требованиями пожарной безопасности. Существуют различные виды огнестойкого остекления: монолитное закаленное, монолитное армированное, а также многослойное (стеклопакет с огнезащитным оптическим слоем между листами силиката). Все инженерные решения с применением огнестойких стекол обладают высокими прочностными, вибро- и звукоизолирующими свойствами, при этом многослойные стекла благодаря своей конструкции и физико-химическими особенностями внутреннего заливочного гидрогелевого слоя отличаются способностью к длительной устойчивости к воздействию открытого огня по сравнению с другими типами остекления (более 40 минут). Указанное свойство делает исследования в области разработки высокоэффективных и недорогих гидрогелевых прослоек для пожаробезопасного остекления актуальной и важной задачей.

Фотоотверждаемый гидрогель для огнестойких светопрозрачных изделий представляет собой многокомпонентную систему [вода - водорастворимые акриловые мономеры], содержащую функциональные добавки (неорганические соли, антипирены, инициаторы и сшивающие агенты). Данная система отверждается внутри стеклопакета с образованием прозрачного (светопропускание не менее 90%) адгезионно активного сшитого полимерного гелевого слоя с полностью адсорбированной водной фазой.

Одним из важных направлений при разработке рецептов фотоотверждаемого гидрогеля является подбор эффективных комплексов функциональных добавок – ингибиторов горения. Такими добавками наряду с антипиренами являются водорастворимые неорганические соли (хлориды натрия, кальция, магния и др.). При воздействии открытого огня на изделие указанные соли участвуют в процессах образования коксового слоя с высокой теплоизолирующей и диффузионно инактивной способностью. В данной работе исследовалось комплексное влияние солевой добавки на основные свойства гидрогеля.

Эффективность влияния неорганической соли оценивалась по огнестойкости изделия в сочетании с необходимым светопропусканием, а также с учетом таких немаловажных технологических факторов, как растворимость в водно-мономерной реакционной системе, отсутствие кристаллизации, помутнения и опалесценции с ростом конверсии в гидрогелевом слое.

Показано, что введение в систему неорганической соли в концентрации 10-15 масс% позволяет достигать максимальной эффективности по огнестойкости изделия с сохранением требуемого для оптически прозрачных изделий светопропускания (рисунок 1).

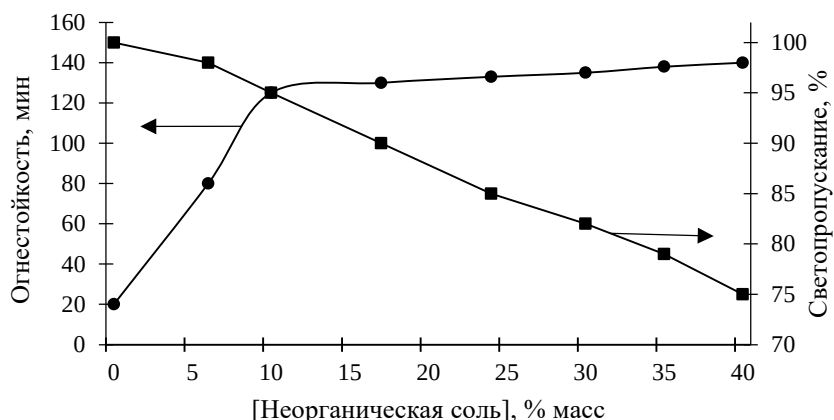


Рисунок 1. Зависимость огнестойкости и светопрозрачности изделия от количества модифицирующей добавки в виде неорганической соли



ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИ-L-ЛАКТИДА В ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЯХ

Малахова Ю.Н.^{1,2}, Блинов О.В.¹, Стрельцов Д.Р.^{1,3}, Чвалун С.Н.^{1,2,3}

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

² МИРЭА – Российский технологический университет

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: j.malakhova@mail.ru

Ключевые слова: ленгмюровский слой, полилактид, структурообразование, гидролиз.

Способность к растеканию поли-L-лактида в ленгмюровский монослой на поверхности воды обусловлена амфифильностью составных повторяющихся звеньев, содержащих как гидрофильные сложноэфирные группы, так и гидрофобные метильные группы. Гидролитическое разложение поли-L-лактида происходит в результате химической реакции сложноэфирной полярной группы с водой. Проведение гидролиза поли-L-лактида в объеме образца предполагает стадию диффузии воды и продуктов гидролиза, в то время как в ленгмюровских слоях реакция гидролиза протекает в избытке водной субфазы по отношению к пленке мономолекулярной толщины, следовательно, стадия диффузии исключается методикой постановки эксперимента. Количественный анализ скорости гидролитического разложения *in situ* при исследовании в ленгмюровских слоях обеспечивает запись уменьшения площади межфазной поверхности как функции от времени вследствие растворения низкомолекулярных и олигомерных продуктов реакции в субфазе по мере гидролиза сложноэфирных связей. Таким образом, заданное значение поверхностного давления поддерживается сжатием барьеров. Однако, в процессе структурообразования поли-L-лактида в ленгмюровском слое при сжатии с постоянной скоростью происходит переход плоских гауссовых клубков в спиральную конформацию полимерной цепи и двумерная кристаллизация. При этом начало фазового перехода также будет сопровождаться уменьшением площади межфазной поверхности и сжатием барьеров. Уплотнение макромолекул без изменения клубкообразной конформации может быть дополнительным фактором уменьшения площади межфазной поверхности при поддержании поверхностного давления. Поэтому мотивацией данной работы была попытка разделения влияния процессов двумерной кристаллизации и гидролитического разложения поли-L-лактида в ленгмюровских слоях.

Целью работы было изучение процесса структурообразования и гидролитического разложения поли-L-лактида в ленгмюровских слоях на границе раздела вода-воздух. В данной работе был исследован поли-L-лактид различной молекулярной массы ($1.7 \cdot 10^5$, $1.6 \cdot 10^5$, $1.0 \cdot 10^5$, $6.1 \cdot 10^4$ г/моль) в ленгмюровских слоях на поверхности воды при 20 °С на комплексе для формирования и осаждения монослоев и тонких пленок Minitrough Extended. Структурообразование было изучено при получении изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала при сжатии и расширении ленгмюровских слоев с постоянной скоростью. Морфология поверхности была исследована при помощи оптической микроскопии под углом Брюстера. Гидролитическое разложение было изучено при поддержании заданного значения поверхностного давления и записи уменьшения площади межфазной поверхности как функции от времени.

Были обнаружены псевдоплато, соответствующее протеканию перехода ленгмюровских слоев поли-L-лактида из жидкорасширенной в жидкоконденсированную фазу при сжатии, и плато на изотермах поверхностного давления и поверхностного потенциала как следствие двумерной кристаллизации, что не привело к значимому изменению морфологии на микрофотографиях под углом Брюстера. Было обнаружено, что при уменьшении скорости сжатия менялись форма и параметры изотерм расширения ленгмюровских слоев поли-L-лактида различной молекулярной массы. Была исследована кинетика гидролитического разложения ленгмюровских слоев поли-L-лактида на границе раздела вода-воздух при поверхностных давлениях, соответствующих максимальному значению статического модуля упругости, а также ниже данных значений. С одной стороны, поддержание постоянного значения поверхностного давления, соответствующего максимальному значению статического модуля упругости, позволяет исключить влияние уплотнения макромолекул без изменения клубкообразной конформации на уменьшение площади межфазной поверхности. С другой стороны, возможно начало процесса двумерной кристаллизации непосредственно при достижении такого значения поверхностного давления. Поэтому были рассчитаны константы гидролиза по зависимостям изменения площади от времени при поддержании постоянных значений поверхностных давлений. Например, константа гидролиза поли-L-лактида молекулярной массы $1.7 \cdot 10^5$ г/моль составила $4.6 \cdot 10^{-6}$ 1/с.

Благодарность

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования ресурсных центров.



УДК 677.494

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТЕКСТИЛЬ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА Малахов С.Н.¹, Паутова А.А.², Чвалун С.Н.¹

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

² МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: s.malakhov@mail.ru

Ключевые слова: текстиль, полиимид, полианилин, композиты, синтез, электропроводящие материалы.

В настоящее время с развитием «умной» одежды и носимой электроники всё большую актуальность и практическую значимость приобретает создание гибких и легких полностью органических электропроводящих материалов, которые могут быть использованы в качестве датчиков, контактов и иных токопроводящих компонентов. Кроме того, по-прежнему актуальны задачи в области создания новых и модернизации имеющихся источников тока, а также в области биомедицины для разработки синтетических каркасов для тканеинженерных конструкций, где необходима их электрическая проводимость (например, при получении искусственных мышц и восстановлении нервной ткани).

Один из наиболее распространенных полимеров для решения таких задач – полианилин, который сочетает дешевизну и относительную простоту получения с достаточно высокой электрической проводимостью. Он может быть использован как самостоятельно (например, в виде тонких пленок на твердых подложках), так и в виде композитных материалов – в виде смеси или будучи нанесенным на какой-либо непроводящий полимер. При создании гибких электропроводящих материалов в качестве таких непроводящих матриц для нанесения полианилина могут быть использованы различные нетканые материалы (например, получаемые методами электроформования), губки, пены, аэрогели и т.д. В то же время, большая часть подобных высокотехнологичных материалов не выпускается в промышленном масштабе, что ограничивает возможность практического внедрения получаемых композитных материалов.

В работе показана возможность простого и технологичного получения электропроводящего композиционного текстиля на основе полианилина и коммерчески доступных нитей, тканых и нетканых полотен. При этом, исходные материалы могут быть изготовлены из самого разнообразного сырья – как природного происхождения (лен, хлопок и т.д.), так и синтетического (из крупнотоннажных полимеров общего назначения – например, полиэфиров, и полимеров специального назначения – например, термостойких полиимидов). Синтез проводящего слоя осуществляли методом окислительной полимеризации анилина на 16 типах нитей и полотен, при этом варьировали pH среды – от сильноокислой до щелочной, что позволяло получать полианилин различной морфологии (гранулярной, нановолокнистой и сферической) и проводимости. Морфологию текстиля визуализировали методом растровой электронной микроскопии, состав образцов подтверждали при помощи ИК-спектроскопии, надмолекулярную структуру изучали посредством рентгеноструктурного анализа в больших углах. Было показано, что наилучшими электрофизическими свойствами обладает текстиль после синтеза полианилина в сильноокислой среде, а линейное сопротивление получаемых материалов составляет 10 кОм/см и менее, что позволяет использовать их при создании «умной» одежды и других высокотехнологичных изделий с полностью органическими проводящими элементами.

Благодарность

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования ресурсного центра «Оптика» НИЦ «Курчатовский институт».



ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ УГЛЕПЛАСТИКА

Малаховский С.С., Костромина Н.В., Лукашов Н.И., Полунин С.В.

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

E-mail: malakhovskii.s.s@muctr.ru

Ключевые слова: эпокси фосфазеновая смола, ЭД-20, модификация, вакуумная инфузия, термические свойства.

Из всего разнообразия конструкционных и функциональных материалов перспективным классом материалов для создания деталей авиакосмической техники по сей день остаются полимерные композиционные материалы (ПКМ). В частности, большую популярность приобрели такие композиты на основе углеродных волокон. Углепластики востребованы во многих конструкторских узлах летательных аппаратов: от лонжерона крыла до лопаток двигателей. Создание элементов интерьера воздушных судов требуют особого внимания, в частности, к пожаробезопасности материалов. К подобному роду огнестойких материалам можно отнести эпокси фосфазеновые смолы (ЭФФ). Самим по себе ЭФФ используются мало: в виду их высокой вязкости. Поэтому в сочетании с ЭД-20 композиция приобретает другие свойства как в не отвержденном, так и в отвержденном виде.

Разработанную композицию можно интерпретировать как начальный состав для последующих модификаций с целью улучшения отдельно взятых деформационно-прочностных характеристик, например трещиностойкости. Полученное полимерное связующее состоит из трех компонентов: в качестве основы выступает эпокси диановая смола марки ЭД-20 (100 м.ч.), далее, как модификатор использован эпокси фосфазен (синтез и разработка кафедры химической технологии пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева) в количестве 60 м.ч. Эпокси фосфазен вводили с целью улучшения теплостойкости, понижения горючести, росту механических параметров. В качестве отвердителя был задействован диаминодифенилметан (37 м. ч.). Эпокси фосфазен эффективно справляется с главными недостатками эпокси диановых смол: хрупкостью и невысоким показателем температуры стеклования. Введение ЭФФ в ЭД-20 положительно влияет на свойства конечного углепластика. Углепластик на основе равнопрочной углеродной ткани из волокна марки УМТ-40-ЗК-ЕР был получен методом вакуумной инфузии. Температура стеклования такого углепластика лежит в диапазоне 175-185°C (ГОСТ Р 57739–2017). Проведенные термические исследования (ГОСТ 28157-2018) показывают, что при воздействии пламени разработанный материал не поддерживает горение. К другим положительным выводам пришли и при исследовании механических показателей. Разработанный материал может быть использован в интерьере самолетов и вертолетов как негорючий материал с повышенными физико-механическими свойствами.

Сохранение относительно невысокой температуры переработки материала и наличие свойств, характерных для термостойких связующих, делает углепластики на основе эпокси фосфазеновых связующих перспективными материалами, которые находят применение в первую очередь для внутренней отделки салона самолета.



НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Малкандуев Ю.А.¹, Кокоева А.А.¹, Джалилов А.Т.²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: malkanduev@mail.ru

Ключевые слова: (со)полимеризация, метилметакрилат, стирол, хлоропрен, гетероциклические фрагменты.

Благодаря высокой реакционной способности атома хлора хлорангидриды акриловой и метакриловой кислот широко применяются при получении физиологически активных полимеров, полимерных стабилизаторов и других ценных полимерных материалов. Использование галогенангидридов акриловой кислоты в качестве второго сомономера представляет большой интерес, так как при последующем замещении подвижных атомов хлора различными функциональными группами удастся синтезировать сополимеры с комплексом требуемых свойств. Проведение сополимеризации метакрилилхлорида (МАХ) с метакрилатом и хлоропреном в массе показало, что при содержании МАХ в исходной смеси более 5 масс. % и степени превращения более 20 % процесс сопровождается структурированием образующихся сополимеров. Это обусловлено взаимодействием реакционноспособных хлорангидридных групп сополимеров. Определено, что для получения растворимых полимеров сополимеризацию МАХ с метилметакрилатом и хлоропреном необходимо проводить в растворе бензола. При исследовании влияния исходного состава мономерной смеси на скорость сополимеризации выявлены некоторые закономерности процесса реакции. Так, повышение содержания метакрилатов сопровождается значительным снижением скорости процесса. Особенно заметно она уменьшается при концентрации МАХ 0,1–20 мол. %. Очевидно, это обусловлено участием подвижного атома хлора хлорангидридной группы в актах передачи цепи. В случае введения в исходную смесь до 50 мол. % МАХ при его сополимеризации с хлоропреном скорость процесса и выход сополимера значительно повышается. При этом зависимость скорости процесса от содержания МАХ в исходной смеси мономеров проходит через максимум. Наибольшая скорость сополимеризации и выход полимера наблюдаются при эквимольном содержании мономеров в исходной смеси. При содержании МАХ более 50 мол. % скорость сополимеризации снижается, что, по-видимому, обусловлено образованием промежуточного комплекса. Скорость сополимеризации в смеси значительно выше относительно отдельных компонентов. Для выяснения влияния исходной концентрации мономерной смеси на состав образующихся сополимеров реакцию изучали при различных молярных соотношениях мономеров в исходной смеси. Состав сополимеров определяли по содержанию подвижного атома хлора. Азеотропный сополимер для систем метакрилилхлорид–метилметакрилат образуется при содержании звеньев МАХ в исходной смеси $M = 38$ масс. %. Причем, если исходное количество МАХ больше азеотропного, сополимер обогащается звеньями метилметакрилата и хлоропрена, а если меньше, то наблюдается некоторое обогащение сополимера МАХ звеньями. По константам относительных активностей мономеров можно не только оценивать реакционную способность мономеров, но и охарактеризовать строение сополимеров и регулировать состав образующихся продуктов, что немаловажно для целенаправленного синтеза полимеров. Поэтому представлял интерес определение значений этих констант в условиях рассматриваемого процесса. С этой целью, сополимеризацию МАХ с метилметакрилатом и хлоропреном осуществляли до неглубоких степеней превращения. С помощью дифференциального уравнения состава сополимеров, предложенного Майо и Льюисом, находили требуемые значения. Константы сополимеризации, найденные для обеих систем, свидетельствуют о том, что оба типа образующихся радикалов относительно быстрее реагируют с чужими мономерами, чем со своими. Основная причина этого заключается в различной полярности мономеров и радикалов. Таким образом, радикальной сополимеризацией МАХ с метилметакрилатом и хлоропреном синтезированы сополимеры, содержащие активные хлорангидридные группы. Их последующее химическое превращение позволяет синтезировать водорастворимые полиэлектролиты, полимерные ускорители вулканизации, стабилизаторы и другие ценные полимерные материалы.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТИОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Малкандуев Ю.А.¹, Кокосева А.А.¹, Джалилов А.Т.²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: malkanduev@mail.ru

Ключевые слова: полимер, тиосодержащие соединения, полимеризация, высокомолекулярные соединения, мономер.

Высокомолекулярные соединения, содержащие стабилизирующие группы в основной цепи макромолекулы, находят широкое применение в производстве для получения полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. В связи с этим, синтез эффективных стабилизаторов на основе тиопроизводных акриловых и метакриловых кислот представляет особый интерес. Благодаря высокой реакционной способности атома галоида в хлорангидриде акриловой кислоты может быть синтезирован ряд новых мономерных стабилизаторов. Одним из таких мономеров является 2-тиобензтиазолметакрилат (ТБТМА), который синтезирован в лабораторных условиях в гетерогенной среде, содержащий в своем антиоксидантную группу. После тщательной очистки от примесей, продукт имел состав, которому соответствует молекулярная формула: $C_{11}H_9ONS_2$. Строение и состав мономера подтверждены результатами элементного анализа, ЯМР-, масс- и ИК-спектроскопии. Выход основного продукта составлял 88 %. После многократной перекристаллизации из ацетона, температура плавления полученного продукта 94°C. С целью изучения закономерностей реакции полимеризации ТБТМА было исследовано влияние температуры, количества и природы инициатора на скорость реакции полимеризации в среде бензола (объемное соотношение мономер: растворитель = 1:5). Результаты исследований показали, что полимеризация ТБТМА протекает в присутствии радикальных инициаторов при температуре более 70-85°C. Полученный гомополимер – поли(тиобензтиазолметакрилат) – представляет собой порошок белого цвета с желтоватым оттенком, хорошо растворимый в бензоле, хлороформе, диметилформамиде, диоксане и нерастворимый в ацетоне, в низших спиртах, а также в воде. Для определения оптимальных условий полимеризации ТБТМА было изучено влияние различных факторов на процесс полимеризации в присутствии кислорода воздуха, в среде азота, а также в вакууме, и показано, что при одной и той же концентрации инициатора скорость полимеризации в присутствии атмосферного кислорода снижается. Это, по-видимому, объясняется тем, что в процессе полимеризации ТБТМА молекулярный кислород обрывает кинетические цепи, вступая в реакцию со свободными радикалами, образуя перекисные группы, которые устойчивы в условиях изучаемых температур и тем самым ингибируют процесс полимеризации. Вследствие этого уменьшаются скорость полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера. Изучение зависимости приведенной вязкости от концентрации поли(тиобензтиазолметакрилата), полученного в присутствии динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) в интервале рассматриваемых температур, показало, что с увеличением температуры полимеризации вязкость раствора полимера уменьшается, а следовательно, уменьшается степень полимеризации. Это обусловлено тем, что при низкой температуре ДАК разлагается более умеренно, что приводит к образованию более высокомолекулярного продукта за счет относительно низкой скорости иницирования и обусловленной этим невысокой скорости обрыва цепи. В этой связи, для дальнейших исследований в качестве инициатора был использован ДАК. Исследования показали, что с повышением температуры концентрация свободных радикалов в системе увеличивается, и как следствие, ведут к увеличению как скорости иницирования, так и скорости обрыва. Заметное уменьшение вязкости при температуре 70-85°C объясняется тем, что при этой температуре скорость разложения инициатора резко возрастает, и при этом увеличивается концентрация свободных радикалов. Это, в свою очередь, увеличивает скорость обрыва цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы образующегося полимера. Наличие тиазольных групп в структуре полимера и сополимера влияет на физико-химические и механические, а также другие свойства. Поэтому в дальнейшем представляется перспективным рассмотрение вопроса изучения влияния бензтиазольных групп на процесс термоокислительной деструкции и термического разложения полимеров и сополимеров.

САМООТВЕРЖДАЮЩАЯСЯ АКРИЛОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ КОСТНОГО ЦЕМЕНТА**Малков В.Э., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.***НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом**E-mail: orp4@nicpr.ru***Ключевые слова:** костный цемент, полиметил(мет)акрилат, гранулометрический состав.

Отверждающиеся полиакрилатные композиции нашли широкое применение в медицине для заполнения костных полостей, в качестве протезных цементов, цементов для черепа и позвоночника в процессе вертебропластики, стоматологии и др. Костный цемент на основе двухкомпонентной отверждаемой композиции (акриловые мономеры и высокодисперсный полимер) должен обладать уникальным комплексом параметров - соответствовать временным показателям пастообразования и схватывания, физико-механическим характеристикам силы сжатия и модуля изгиба, а также быть нетоксичным для живых организмов.

Обеспечение технологических и эксплуатационных показателей костных цементов во многом обусловлено достижением необходимых форм и размеров полимерных частиц твердого компонента акриловой композиции (10-30 мкм) при достаточно низком уровне деструктивного влияния композиции на ткани живого организма. Малый размер полимерных частиц, сольватирующихся при смачивании мономером из жидкого компонента, обеспечивает равномерное выделение иницирующего компонента и гарантирует необходимый временной интервал процесса отверждения цемента, при котором максимально мягко достигается наивысшая точка тепловыделения, тем самым минимизируя вредоносный фактор для применения в живой среде.

Наиболее часто упоминаемым методом для достижения короткого времени пастообразования является механическое измельчение полимерных частиц полиметилметакрилата (ПММА), что существенно затрудняет и удорожает промышленное производство костных цементов. Известные методы получения гранул ПММА, используемые в отверждающихся композициях, не позволяют получить твердые сферические гранулы необходимого диаметра для их дальнейшего применения без дополнительной технологической стадии измельчения. Поэтому поиск оптимальных рецептурно-технологических решений в процессе синтеза (со)полимерного компонента костных цементов является актуальной задачей.

В данной работе исследовалось влияние условий проведения суспензионной сополимеризации метилметакрилата (ММА) с различными сомономерами при стабилизации системы диспергаторами разной химической природы (поливиниловый спирты с разной степенью гидролиза, крахмал, метилцеллюлоза, гидроксид магния и оксид кремния) на гранулометрический состав полимерных частиц твердого компонента костного цемента. Условия полимеризации варьировались путем изменения параметров концентрации мономера в водной фазе (модуль ванны), количества диспергирующих и иницирующих добавок, а также скорости перемешивающего устройства. Морфологические параметры полученных частиц оценивались методом сканирующей электронной микроскопии, а гранулометрические характеристики при помощи лазерного гранулометра с диапазоном измерений 0,01 – 2000 мкм.

Показано, что наиболее простой способ получения высокодисперсного полимера возможен за счет проведения суспензионной полимеризации ММА в режиме высокоскоростного диспергирования мономера в водной фазе (1000 - 2000 об/мин), что является крайне нетехнологичным. Однако, проведение полимеризации в присутствии систем диспергирующих агентов (поливиниловые спирты (0,2-1,5% масс от ММА), гидроксид магния (0,5-3,0 %масс от ММА)) обеспечивает получение ПММА с необходимым показателем среднего размера частиц (20-40 мкм) при умеренном перемешивании реакционной массы (300-500 об/мин), что является необходимым и существенным преимуществом. При этом, увеличение и уменьшение концентрации мономера в водной фазе влияет только на количество агломерированных частиц и полимерных корок. Морфология полимерных частиц ПММА, полученных в данной работе представлена на рисунке 1.

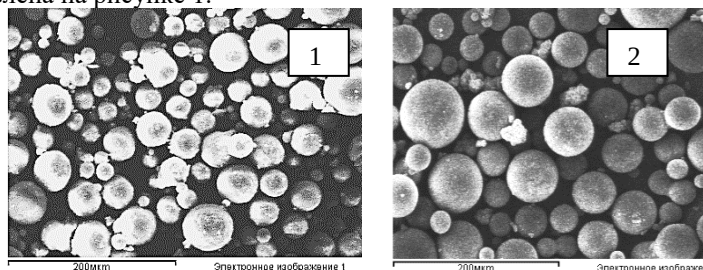


Рисунок 1. Морфология ПММА, полученного в присутствии поливиниловых спиртов (1) и гидроксида магния (2)



ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИТОЗАНА И КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Малык Б.В.^{1,2}, Хавпачев М.А.^{1,2}, Иванов П.Л.^{1,2}, Рябкова О.А.², Акопова Т.А.¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

² Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

E-mail: bogdanamalyk@yandex.ru

Ключевые слова: твердофазный синтез, хитозан, коричная кислота, полимераналогичные превращения, давления и сдвиговые напряжения.

Важное место среди природных полимеров занимает полисахарид хитозан, получаемый по реакции деацетилирования хитина. Хитозан имеет большой потенциал за счет своих полиэлектролитных свойств, а также высокой адсорбционной способности, биodeградации, биосовместимости, низкой токсичности. Наличие гидроксильных и аминогрупп позволяет модифицировать макромолекулы хитозана путем введения различных функциональных заместителей, с получением отличающихся по свойствам производных, что значительно расширяет области применения данного полимера. Следует отметить, что модифицирование хитозана с использованием растворных технологий представляет собой трудоемкий, многостадийный процесс. Твердофазное модифицирование полисахаридов в условиях реакционного смешения компонентов под действием давления и сдвиговых напряжений в экструдере – это безопасная и экономически целесообразная альтернатива растворным технологиям. Механохимический подход отличается простотой проведения процесса и позволяет отказаться от применения растворителей, катализаторов, что благоприятно для экологии и безопасно для последующего применения материалов в медицине или пищевой промышленности.

Цель данной работы заключалась в получении ацилированного производного хитозана путем проведения полимераналогичной реакции взаимодействия полисахарида с коричной кислотой в двухшнековом экструдере в условиях совместного воздействия на твердые смеси давления и сдвиговых деформаций. В работе использовали хитозан со степенью деацетилирования 90% и средневязкостной молекулярной массой 95 кДа, полученный твердофазным способом из хитина (ИСПМ РАН, Москва). Коричную кислоту (Русхим, Москва) квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки. Твердофазную реакцию проводили в двухшнековом опытно-промышленном экструдере Berstorff ZE-40 с диаметром шнеков 40 мм и контролируемым нагревом зон при различных мольных соотношениях исходных реагентов (хитозан/коричная кислота 1/0.5, 1/1 и 1/1.5). Двухкомпонентную физическую смесь загружали в экструдер и обрабатывали при температуре 100 °С. Время прохождения реакционной массы по длине экструдера составляло 3-5 мин, число циклов обработки - 3. На выходе получали смесь, состоящую из образовавшегося продукта и избытка кислоты. От избытка реагента продукт реакции очищали экстракцией хлороформом на аппарате Сокслета с последующим высушиванием в вакуумном шкафу в течение 48 ч. Показано, что при температуре 100°С и различных мольных соотношениях исходных реагентов образуются производные хитозана с различной степенью замещения (от 0.05 до 0.21 по данным элементного анализа). Методом ИК-спектроскопии установлено, что реакция протекает по смешанному механизму и сопровождается присоединением кислоты или ее остатков к аминогруппам полимера ионными и ковалентными (амидными) связями.

Обнаружено, что в разбавленных растворах синтезированных производных возникают межмолекулярные взаимодействия липофильного характера, приводящие к образованию агрегатов существенного большего размера, по сравнению с немодифицированным хитозаном. Гидрофобные производные хитозана представляют интерес, например, в сфере разработки высокоэффективных антибактериальных и гемостатических (кровеостанавливающих) материалов.

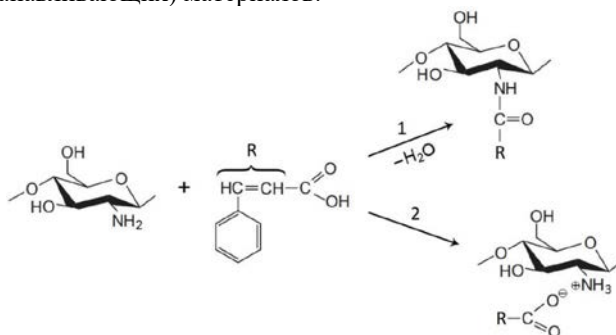


Рисунок 1. Схема полимераналогичной реакции ацилирования хитозана коричной кислотой

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2024-0001).



УДК 678.6 628.147.22

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЭПОКСИДНО-КРЕМНИЙОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Мальцева Н.А.¹, Чабак И.Е.¹, Михальчук В.М.¹, Лыга Р.И.¹, Верескун А.Д.¹, Глазунова В.А.²

¹ Донецкий государственный университет

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

E-mail: maltsevanatalia.chem@gmail.com

Ключевые слова: композиты, золь-гель метод, тетраэтоксисилан, антикоррозионные покрытия, алюминиевые сплавы, термостойкость.

Алюминиевые сплавы, несмотря на высокие удельные характеристики и широкое применение в авиационной и транспортной промышленности, подвержены интенсивной коррозии в агрессивных средах. Для их защиты особый интерес представляют полимерные покрытия, сочетающие барьерные свойства и высокую термическую и химическую стойкость. С этой точки зрения перспективными являются покрытия на основе эпоксидных полимерных матриц, благодаря прочности, адгезии к металлам и устойчивости к воздействию влаги и агрессивных реагентов. Вместе с тем, их эксплуатационные характеристики могут быть существенно улучшены за счёт модификации неорганическими наполнителями, в частности диоксидом кремния.

Наиболее распространённые методы введения SiO_2 в эпоксидные матрицы включают многостадийные синтезы, требующие использования растворителей, кислотных или щелочных катализаторов и внешнего контроля условий золь-гель реакции. Такие подходы сопряжены с технологическими сложностями и экологическими рисками, ограничивающими их промышленное применение.

Настоящая работа направлена на разработку упрощённого, одностадийного метода синтеза эпоксидно-кремнийоксидных композитов для антикоррозионной защиты конструкционного алюминиевого сплава. Предложенный подход заключается в том, что отверждение эпоксидной смолы и формирование кремнезема из тетраэтоксисилана происходят одновременно в рамках одного технологического этапа. В качестве полимерной матрицы использована эпоксидная смола Epoxex 1510, отверждаемая аминофункциональным отвердителем Jeffamine T-403, способным катализировать гидролиз и поликонденсацию алкоксида кремния без добавления воды или органических растворителей. Это позволяет проводить синтез в мягких условиях, снижая экологическую нагрузку и энергозатраты.

Образование кремнезема в процессе синтеза подтверждено методами рамановской спектроскопии, выявившей характерные полосы Si-OH и Si-O-Si на ранних стадиях гидролиза и поликонденсации. Таким образом, предложенный способ получения композитов позволяет синтезировать золь-гель методом кремнийоксидный нанонаполнитель в условиях выраженного стехиометрического недостатка гидролитической воды.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии, введение 2 масс.% SiO_2 приводит к увеличению температуры стеклования композита на 16 градусов. Армирующее влияние наполнителя подтверждается результатами термомеханического анализа: уменьшается предельная относительная деформация образцов и скорость деформации. При действующей нагрузке на изгиб наблюдается трехкратное снижение деформации композита.

Диоксид кремния, способствуя усилению полимерной матрицы, повышает ее термическую стабильность и механическую прочность при эксплуатации в условиях повышенных температур. Результаты термогравиметрического анализа композитов продемонстрировали рост термической стабильности и устойчивости к термоокислительной деструкции при введении неорганической фазы.

Ненаполненный полимер и кремнийоксидные композиты были испытаны в качестве антикоррозионных покрытий для конструкционного алюминиевого сплава Д16. Установлено, что покрытие на основе эпоксидного полимера характеризуется низкой стойкостью к воздействию соляного тумана при 35 °С: через 24 часа испытаний фиксировались первые признаки коррозионных очагов, которые во времени поразили четверть поверхности образца. Композитное покрытие на протяжении всего эксперимента сохранило целостность, наблюдения не выявили очагов коррозии. Антикоррозионная эффективность эпоксидно-кремнийоксидных покрытий была доказана также результатами электрохимических испытаний, проведенных потенциодинамическим методом. Эпоксидное полимерное покрытие на поверхности сплава обеспечило уменьшение плотности тока коррозии на порядок, но эффективность антикоррозионной защиты оказалась невысокой. Кремнийоксидное композитное покрытие уменьшило плотность тока коррозии более чем на два порядка, заметно повысив антикоррозионное сопротивление подложки.

Благодарность

Исследования проведены при государственной поддержке, задание № 124012400357-1, а также научно-исследовательская работа «Формирование структуры и свойств перспективных многофункциональных материалов (FREZ-2023-0001)».



ПЛЕНКИ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И НАНО-TiO₂ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

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, пленочный материал.

В 2024 году мировой объем производства пластмасс достиг 460 млн тонн, из которых более 30% используется в качестве упаковочного материала. Из-за ненадлежащего хранения, утилизации и большого объема одноразового использования пластика под действием внешних факторов он разрушает до микро- и нанопластика (МП и НП). В силу взаимосвязи и динамичности различных сред (атмосферы, гидросферы, суши и т.д.) частицы МП и НП переходят из одной системы в другую, накапливаются в воде, воздухе, организмах рыб, птиц, млекопитающих и по пищевой цепочке попадают в организм человека с негативными последствиями. Это определило мировую тенденцию разработки биоразлагаемых полимерных материалов, на основе хитозана (ХТЗ), крахмала (КР) и целлюлозы. С экономической точки зрения целесообразнее использовать КР. К сожалению, чистый КР не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к упаковочным материалам.

Цель исследования - разработка биodeградируемой композиции на основе крахмала и хитозана, модифицированной наночастицами диоксида титана (НЧ TiO₂), изучение структурных, физикохимических, антибактериальных свойств.

Установлены условия совмещения модифицированного КР с ХТЗ в растворе при массовом соотношении 1 к 3 соответственно. КР модифицировали привитой полимеризацией акриламида (АА) в соотношении 1 к 2 соответственно. Из раствора получены пленки, прочность которых составила 17,9 МПа при предельной деформации 8,1%.

С целью придания пленкам комплекса функциональных свойств композицию модифицировали НЧ TiO₂, обладающими УФ-барьерными и антибактериальными свойствами. Введение небольших концентраций TiO₂ одновременно приводит к увеличению прочности пленок. При содержании 2 мас.% НЧ значение разрушающего напряжения возросло до 47,4 МПа при деформации 6,5%. Дополнительно производилась пластификация композиции глицерином (ГЛЦ). Наилучшие прочностные показатели пленок наблюдаются при введении 25 мас.% ГЛЦ; величина разрушающего напряжения составила 38,7 МПа при деформации 12,1 %.

Пленочный материал, содержащий 2 мас.% НЧ TiO₂ и 25 мас.% ГЛЦ, способен поглощать УФ-излучение за счет перехода $Ti^{4+} \xrightarrow{h\nu} Ti^{3+}$; обладает низкой газопроницаемостью по кислороду – 0,001 barrer. Последнее существенно ниже газопроницаемости БОПП пленок - 0,7212 barrer, используемых при упаковке продуктов. Паропроницаемость пленок на основе модифицированных полисахаридов составляет 0,19 кг/м²сут. Для улучшения гидрофобности пленок проводилась их поверхностная обработка раствором пальмитиновой кислотой (2,8 г/м²) и биodeградируемым сополимером ХТЗ-капролактон (3,1 г/м²). В первом случае угол смачивания возрастает с 65° до 104,7°, во втором - до 106,9°. Установлено, что пленки обладают антибактериальной активностью по отношению к бактериям *S. Aureis* и *E.Coli*. Биоразлагаемость пленок доказана в опытах при воздействии на них микромицетов *Aspergillus niger*.

Пленки на основе разработанной рецептуры исследовали в качестве упаковочного материала и возможности продлить срок хранения пищевых продуктов (сыр, зеленый виноград, хлеб). Выбранные продукты сохраняли свои первоначальные свойства по меньшей мере месяц.

Совокупность полученных результатов определяет перспективность композиции для производства биоразлагаемых пленочных упаковок.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-74-10069.



УДК 541.64:66.095.26

DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР И ЭНЕРГЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТИЛАЛЮМОКСАНОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СИНТЕЗЕ ПОЛИИЗОПРЕНА

Маслий А.Н.¹, Ахметов И.Г.², Кузнецов А.М.¹, Давлетбаева И.М.¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет

² Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КНИТУ

E-mail: masliy@kstu.ru

Ключевые слова: DFT моделирование, структура, энергетика образования, метилалюмо-ксаны, полиолефины.

Металлокомплексные каталитические системы (КС), более известные как катализаторы Циглера-Натта активно используются в промышленных процессах для получения полиизопрена. Ключевыми компонентами КС являются аллюминийорганические соединения. В этой связи структура аллюминийорганических соединений и их роль в катализе хорошо изучена. Однако, остаются не до конца понятными эффекты, наблюдаемые при использовании метилалюмоксанов (МАО) в качестве сокатализаторов КС в реакциях синтеза полиизопренового каучука. Так как при синтезе МАО возможно образование различных их олигомерных форм, наиболее вероятно, что модифицирующий эффект может быть обусловлен воздействием только одной из возможных структур МАО.

Данная работа посвящена теоретическому изучению структур и энергетики образования МАО, которые формируются в реакционной смеси при взаимодействии триметилалюминия и воды. Целью данной работы является выявление наиболее вероятной молекулярной формы МАО, образующейся в реакционной смеси в условиях избытка триметилалюминия. Квантово-химическое моделирование проведено с использованием программного пакета Orca 5.0.3 в рамках теории функционала плотности. В качестве метода исследования был выбран гибридный функционал PBE0 в комбинации с валентно-расщепленным TZ атомным базисным набором def2-TZVP.

Существует очень большое количество работ, посвящённых экспериментальному и теоретическому исследованию структур МАО. Однако, большинство из них посвящены исследованию кластерных соединений и твёрдой фазы, образующейся при взаимодействии триметилалюминия с избытком воды, в то время как при создании и исследовании каталитических систем представляет интерес молекулярная форма, которая в дальнейшем может участвовать в качестве лиганда в процессе комплексообразования. В связи с особенностями использования молекула МАО должно иметь относительно небольшой размер. По этой причине были введены ограничения для исследуемых частиц по количеству атомов Al, которое составило 8. Для прогнозирования наиболее вероятной структуры МАО, способной участвовать в реакциях комплексообразования, были последовательно рассмотрены термодинамические параметры реакций образования различных форм МАО, их строения и взаимного перехода.

В качестве наиболее вероятной структуры МАО рассматривается полимерная цепочка $Al_{n+1}O_n(CH_3)_{n+3}$, где $n=1...∞$. Ограничения длины цепочки в наших расчетах были обусловлены тем, что в отличие от органических соединений, МАО не имеют жёсткой структуры и с увеличением числа звеньев в цепи число степеней свободы в молекуле растёт, поэтому для установления истинного минимума энергии приходится перебирать все больше вариантов конформеров, которые зачастую самопроизвольно переходят в другие, нелинейные, изомеры.

Из полученных в ходе расчётов структурных и термодинамических данных сложно сделать однозначный вывод о том, какая из молекулярных форм МАО должна доминировать в реакционной смеси при низкой концентрации воды. Чтобы прояснить полученную картину изменение свободной энергии Гиббса реакции образования всех рассмотренных форм МАО из $Al(CH_3)_3$ и H_2O было пересчитано на 1 моль воды, участвующей в реакции. В результате было установлено, что для большинства вариантов структур большему числу звеньев $-(OAlCH_3)-$ соответствует меньшее изменение свободной энергии Гиббса. Однако для линейной формы и двойного кольца существуют структуры с минимальным значением ΔG^0_{298} . При этом, в случае $Al_6O_6(CH_3)_6$ наблюдается наименьшее значение, то есть образование и устойчивость такой структуры наибольшие. При рассмотрении реакции комплексообразования с участием МАО следует рассматривать две структуры, которые с наибольшей вероятностью присутствуют в реакционной смеси: $Al_2O(CH_3)_4$ и $Al_6O_6(CH_3)_6$. Учитывая тот факт, что в реальном синтезе концентрация триметилалюминия в реакционной смеси существенно выше концентрации воды, можно сделать вывод, что в реакционной смеси будет преобладать $Al_2O(CH_3)_4$.

Благодарность

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан».



МЕХАНИЗМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ЧЕРЕЗ ТРАНСФОРМАЦИИ В АМОРФНОЙ ФАЗЕ

Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Кяров А.А.

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

E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: термопластичный наноккомпозит, аморфная фаза, ультрадисперсные металлические частицы, термоокислительная деструкция, полифункциональный модификатор-стабилизатор, физико-химические свойства.

Одним из основных направлений реализации возможностей нанотехнологии в полимерном материаловедении является направленное регулирование физико-химических свойств крупнотоннажных полиолефинов с использованием комплекса микродобавок-суперконцентратов (универсальных дисперсных наномодификаторов с размерами частиц нанодиапозона, органических регуляторов реологии полимера и др.). Ряд многолетних исследований, проведенных в этом направлении, дает возможность заключить, что активно воздействуя на морфологию аморфной фазы полиолефина при помощи такого суперконцентрата можно на достаточно тонком уровне регулировать все компоненты соотношения «структура-свойства» полиолефина. В качестве такого регулятора исследован суперконцентрат на основе полиолефинов ПЭВП, ПП и др., включающий следующие компоненты: ультрадисперсные металлические частицы Fe/FeO УДЧ (70-120 нм), углеродные нанотрубки УНТ фирмы DIPOLO Innovathion (Франция) (50-80 нм) и в качестве эффективного регулятора реологии - мультивалентный органический перокси ОП-дицетилпероксидикарбонат Perkadox 24L («АКЗО НОБЕЛ»).

Целью данной работы было исследование характера изменений элементов соотношения «структура-свойства» через трансформации аморфной фазы в зависимости от состава суперконцентрата. Состав суперконцентрата подбирался эмпирическим путем, используя ранее полученные результаты, демонстрирующие влияние индивидуальных компонентов суперконцентра на физико-химические свойства полиолефинов. Ранее было показано, что УДЧ и УНТ являются более жесткими регуляторами свойств аморфной фазы, резко повышающими плотность флуктуационной сетки межмолекулярных соединений в аморфной фазе при сохранении общего уровня степени кристалличности термопласта и, как следствие, улучшающими механические, термические, электрические и др. свойств на ~40-50%. Однако, УДЧ и УНТ одновременно повышают и вязкость расплава, что значительно сужает доступный для формования ассортимент литьевых тонкостенных габаритных изделий. Включение в состав суперконцентрата ОП позволяет оптимизировать реологические свойства термопласта при сохранении общего уровня достигнутого повышенного комплекса физико-химических свойств полиолефинов.



УДК 541; 546.711:538.214

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НЕЦЕПНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЯХ

Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Кяров А.А.

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

E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: термопластичный наноккомпозит, термоокислительная деструкция, полифункциональный модификатор-стабилизатор, физико-химические свойства.

Развитие научно-прикладных исследований и технологических приемов в области разработки, и практического применения дисперсно-наполненных термопластичных наноккомпозитов ТНК, наблюдаемое в настоящий период, создаст новые направления, способствующие качественному улучшению ключевых секторов экономики: информационных технологиях, электротехнике и электронике, энергетике, машиностроении, медицине, биотехнологии и сельском хозяйстве. По существу, ТНК, используемые в реализации таких новейших направлений химии и химической технологии, как фемтохимия, сонохимия, нано-криохимия, когерентная химия и др., во многом определяют уровень современного научно-технического прогресса, а, следовательно, и экономический потенциал страны. С учетом этого важным представляется умение прогнозировать поведение ТНК, стабилизированных нецепным ингибированием термоокислительной деструкции НИТОД в различных температурных режимах для обеспечения стабильности свойств изделий.

Анализ цепочки эволюции термопласта: разработка → производство → переработка полимерного материала → утилизация позволяет условно выделить три температурные области, имеющие наибольшее научное и практическое значение:

1. относительно низкотемпературная область ($T \leq 80-100^\circ\text{C}$), в которой осуществляется ряд методов переработки и эксплуатация материала. С точки зрения механизма НИТОД, при таких условиях гидропероксиды и др. дестабилизирующие реагенты, образующиеся в результате ТОД, малоактивны;
2. область средних (умеренных) температур (от $80-100^\circ\text{C}$ до 200°C). В этих условиях дестабилизирующие реагенты, образующиеся в результате термоокислительной деструкции ТОД, живут десятки минут и способны значительно понизить комплекс физико-химических свойств в результате образования более низкомолекулярных фракций;
3. область высоких (экстремальных) температур ($T \geq 200^\circ\text{C}$), в которой реализуются основные высокопроизводительные методы переработки термопластов. В этих условиях время жизни дестабилизирующих реагентов, образующихся в результате ТОД, измеряется секундами.

В работе выполнен анализ эффективности НИТОД ТНК в вышеприведенных температурных областях.



ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ОБЛАДАЮЩИЕ МУКОАДГЕЗИЕЙ ДЛЯ ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ

Полетаева А.Н.¹, Бокова Е.С.¹, Медведева Д.А.¹, Олтаржевская Н.Д.²

¹ Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)

² ООО «Колетекс»

E-mail: darinainf.00@gmail.com

Ключевые слова: полимерные пленочные материалы, альгинат натрия, синтетические полимеры, мукоадгезия, челюстно-лицевая хирургия.

Одной из областей применения полимерных пленочных материалов является челюстно-лицевая хирургия (ЧЛХ), где аппликационные формы играют ключевую роль в постоперационном восстановлении, обеспечивая защиту раневой поверхности после различных хирургических вмешательств, поражения слизистой оболочки полости рта, обеспечивая направленную доставку обезболивающих, противовоспалительных и ранозаживляющих компонентов непосредственно в очаг поражения, снижая болевые ощущения, уменьшая отек и экссудацию, а также стимулируя регенерацию тканей. Нанесение пленки на раневую поверхность в ротовой полости создает механический барьер, предотвращающий контаминацию раны бактериями, снижая риск развития инфекционных осложнений и способствуя заживлению. Пленки производят на основе биосовместимых природных и синтетических полимеров, выбор которых определяется такими факторами как способность к биodeградации, наличие гидрофильно-гидрофобного баланса, высокая механическая прочность, адгезия к слизистым оболочкам (мукоадгезия), токсикологический профиль и др.

В настоящее время, с развитием теории мукоадгезии, активно исследуются разнообразные полимеры и их смеси, разрешенные для применения в фармацевтической практике, с целью выявления и оптимизации мукоадгезивных свойств. Мукоадгезивный полимер (МАП) должен обладать рядом физико-химических свойств, включая гидрофильность, наличие достаточного количества групп, способных образовывать водородные связи, и подвижность цепей, обеспечивающую диффузию через слизь и эпителиальную ткань. Способность полимера абсорбировать воду с поверхности слизистой в сухом виде способствует первоначальному взаимодействию. При гидратации МАП формируют вязкие растворы, увеличивающие время пребывания на слизистой и способствующие адгезивным взаимодействиям. Адгезия МАП к слизистой оболочке обусловлена комплексом взаимодействий, включающих: механические и физические взаимодействия (например, переплетение полимерных цепей с муцином слюны); водородные связи; гидрофобные взаимодействия; ван-дерваальсовы взаимодействия; электростатические взаимодействия; ковалентные связи.

Современные пленочные системы, как правило, представляют собой композиционные материалы, которые наряду с полимерными связующими содержат специальные добавки, такие как пластификаторы, регуляторы проницаемости, адгезивы, наполнители и др.

Целью данной работы является создание полимерных пленочных материалов на основе альгината натрия и синтетических водорастворимых полимеров медицинского назначения.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны: альгинат натрия (АН) (ММ 338 кДа), Китай; поливиниловый спирт (ПВС) (ММ 120 кДа), Тайвань; карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) (ММ 262 кДа), Россия; глицерин пищевой дистиллированный. Пленочные материалы получали в лабораторных условиях: водные растворы АН (5%), ПВС (10%) и Na-КМЦ (1%) в соотношении 1:0,5:0,25 гомогенизировали с помощью смесительного оборудования, далее в качестве пластификатора жесткоцепных полимеров использовали глицерин (2-10 масс. ч. на 100 масс.ч. смеси полимеров). Далее полученную гомогенную смесь методом полива наносили на подложку и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов в воздушной среде.

Образцы, полученные в лабораторных условиях, обладают достаточной мукоадгезией, длительным временем экспозиции в ротовой полости, в то же время не прилипают к хирургическим инструментам и медицинским перчаткам, что делает процесс аппликации пленок для врача или пациента весьма удобным. Их применение позволит увеличивать время экспозиции для равномерного и контролируемого высвобождения лекарственных средств к пораженным тканям полости рта.

Разработка способа производства и оптимизация состава, включающего биосовместимые полимеры с тщательно регулируемыми мукоадгезивными характеристиками, а также вспомогательные вещества, синергически повышающие терапевтическую эффективность. Проведение исследований, с изучением молекулярных механизмов взаимодействия полимеров со слизистой оболочкой и разработку принципиально новых материалов, обладающих улучшенными свойствами, имеет решающее значение для расширения спектра клинического применения.



УДК 691.175.3

ПРИНЦИП СОЗДАНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА С НАПРАВЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ

Миронова Е.Д., Косенко Е.А.

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)

E-mail: labutinaed@mail.ru

Ключевые слова: изгиб, нетканые армирующий материал, прочность, растяжение, стеклопластик, ударная прочность.

В настоящее время в области технологии переработки полимерных композиционных материалов (ПКМ) накоплен огромный объем знаний и опыт создания конструкционных материалов, отвечающих заданным требованиям к эксплуатационным и технологическим характеристикам. Разработка составов и структур ПКМ определяется условиями эксплуатации изделий, при этом учитываются характер и направление действующих нагрузок, температурные режимы работы, их перепады и цикличность, влияние климатических факторов и многое другое. Разнообразие номенклатуры изготавливаемых композитных деталей: от малогабаритных высоконагруженных и ответственных деталей, до крупногабаритных конструкций, - не позволяет разработать универсальные рекомендации по выбору состава ПКМ. Одним из основных направлений регулирования свойств ПКМ является химическая и физическая модификация материалов матриц. Однако использование одного типа модификатора, обеспечивающего повышение показателей одной группы свойств (пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость), зачастую приводит к неизбежному ухудшению показателей другой группы свойств (теплостойкость, жесткость, прочность). Выполнение модификации материала матрицы совместимыми или ограниченно совместимыми с ним добавками зачастую приводит к изменению реологических характеристик конечного продукта, что вызывает необходимость регулирования технологических режимов его переработки. Перспективным направлением исследований по регулированию свойств ПКМ является разработка материалов со структурой, подобной структуре живой древесины. Сок в ее ветвях способствует релаксации напряжений при их изгибании и во многом обеспечивает присущие древесине уникальные деформационно-прочностные характеристики.

Для создания многослойного композита с направленной релаксацией напряжений при деформации используется нетканый армирующий полиэфирный материал, имеющий упорядоченную капиллярно-пористую сотовую структуру, в которой соты разделены каналами. Нетканый материал используется в качестве сердечника, заключенного между обшивками из армирующей ткани. Направленная релаксация напряжений при деформации таких ПКМ реализуется за счет введения в каналы нетканого материала модификаторов, находящихся в структуре композита в гелеобразном или высокоэластическом состоянии.

В качестве материалов модификаторов в рамках данного исследования использовались диметакрилат триэтиленгликоля и двухкомпонентный силиконовый эластомер (силоксановый винилсодержащий каучук с платиновым катализатором). Испытания проводились по оценке влияния данных модификаторов в каналах нетканого материала на изменение ударной прочности (методом Шарпи) ПКМ, прочности при статическом растяжении и трехточечном изгибе. Образцы для испытаний на статическое растяжение и трехточечный изгиб изготавливали методом вакуумформования из двух слоев стеклопластиковой обшивки и одного, расположенного между ними, слоя нетканого материала с частично заполненными исследуемыми модификаторами каналами. Для испытаний на ударную прочность между двумя слоями стеклопластиковой обшивки располагали три слоя нетканого материала, между которыми выкладывали по одному слою стеклоткани. В данных образцах модификатором были заполнены каналы только среднего слоя нетканого материала. В качестве связующего использовалась эпоксидная смола марки EPR 320 с отвердителем марки EPH 943. Отверждение осуществлялось в вакуумном мешке при комнатной температуре в течение 24 часов с постотверждением в термошкафу при температуре $80 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Количество заполненных модификатором каналов в образцах на статическое растяжение составило 40%, в образцах на статический изгиб - 65%. В трехслойных образцах на ударную прочность - 20% от общего количества слоев.

Результаты испытаний показали, что использование в качестве модификатора диметакрилата триэтиленгликоля по сравнению с образцами без модификаторов позволяет повысить прочность при статическом растяжении на 16% (до 106,6 МПа) и при трехточечном изгибе на 17% (до 80 МПа), но снижает ударную прочность на 7,8% (до 24 кДж/м²). Использование в качестве модификатора силиконового эластомера повышает прочность при растяжении на 13% (до 102,9 МПа), незначительно увеличивает прочность при изгибе (до 68 МПа, +3%), при этом ударная прочность по сравнению с образцами без модификаторов не изменяется и составляет 26 кДж/м².

Таким образом, использование данного принципа структурообразования ПКМ позволяет получить композиты с комплексом трудно сочетаемых свойств за счет реализации направленной релаксации напряжений при деформации.



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО БИФЕНИЛА

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

¹ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,

² Московский физико-технический институт

E-mail: mitrofanova.e.v@ipc.ac.ru

Ключевые слова: микроэлектроника, пресс-материалы, эпоксидная смола.

Пластмассовые корпуса для микросхем в настоящее время используются практически во всех электронных устройствах: ноутбуках, смартфонах, телевизорах и другие. Данные материалы имеют: низкую стоимость, легкость, стойкость к агрессивным средам, влагонепроницаемость, герметичность.

Ввиду ограниченной возможности поставок таких материалов появилась необходимость разработки собственных материалов для корпусирования микросхем.

Одним из основных компонентов для данного процесса являются герметизирующие пресс-материалы. В их состав входят эпоксидсодержащие и фенолформальдегидные смолы, а также в качестве наполнителя диоксид кремния.

В связи с поверхностным монтажом полупроводниковых корпусов в последнее время возрастает потребность в эпоксидных формовочных компаундах с низким водопоглощением, хорошей совместимостью с другими наполнителями, высокой химической стойкостью, хорошей текучестью, при которой требуется меньшее давление при литье. Поэтому широко используются порошковые эпоксидные смолы с бифенольной структурой, технология синтеза которых разрабатывалась в данной работе.

Эпоксидные олигомеры были получены из 3,3',5,5'-тетраметилбифенол-4,4'-диола (ТМБФ) и эпихлоргидрина (ЭХГ) на двух различных катализаторах: тетрабутиламмоний бромид и тетраэтиламмоний бромид. Изготовленные образцы были проанализированы с помощью ¹H ЯМР-, ИК-спектроскопии, а также гель-проникающей хроматографии.

Анализируя протонные спектры, синтезированных эпоксидных смол были обнаружены сигналы, относящиеся к данной смоле. Сигнал при химическом сдвиге 2,28 м.д. относится к –CH₃ в бензольном кольце эпоксидной смолы, сигнал при 7,25 м.д. относится к протонам –CH–, находящихся в бензольном кольце. Группа сигналов в области 2,66-2,68 м.д. и 2,82-2,83 м.д. относится к протонам группы –OCH₂– эпоксидном кольце. Сигнал в области 3,32-3,35 м.д. относится к протону –OCH– группы эпоксидного кольца, а группа сигналов при химических сдвигах 3,59-3,63 м.д. и 4,09-4,12 м.д. к протонам –OCH₂– группы, связанной с эпоксидным кольцом. Рассчитанная по спектрам чистота составляет более 95,8 %.

ИК снятое в пленках в растворе хлористого метилена также подтвердило, что нами были получены эпоксидные смолы. Где волновые числа 2975-2860 см⁻¹ характерны для связи C-H; 1090 см⁻¹ - колебания, характерные для связи Ag-O-C; 1580 и 1470 см⁻¹ - колебания, характерные для ароматического; 770, 860, 1020, 1200 см⁻¹ - деформационные колебания CH в ароматическом кольце; 910 см⁻¹ – колебания эпоксидного кольца.

Был проведен сравнительный анализ эпоксидных олигомеров, синтезированных: при двух различных катализаторах, при уменьшении количества катализатора, при изменении времени синтеза, при уменьшении количества ЭХГ и при увеличении объема синтеза примерно в 5 раз. На данных спектрах видны изменения формы пиков, характерных для метиленовой группы вблизи эпоксидного кольца, что связано с различной природой олигомеров при изменении параметров синтеза.

Гель-проникающая хроматография показала, что среднечисловая молекулярная масса варьируется от 180 до 350, средневесовая молекулярная масса – от 350 до 530, а полидисперсность – от 1,24 до 2,00.

Температура размягчения, найденная с помощью капиллярного метода, показала диапазон температур составил от 100 до 108 °C.

Благодарность

Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.



УДК 544.778.3

**ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА
ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛНОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ
Митюков А.В., Михайлов П.А., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: antmtk@ips.ac.ru

Ключевые слова: термотропные полиэфиры, порошковое литье, твердофазная полимеризация, термостойкие материалы.

Термотропные полиэфиры представляют большой интерес из-за их исключительной теплостойкости, термостабильности и высокой прочности. Однако эти термические характеристики накладывают существенные ограничения на общепринятые способы переработки, такие как литье под давлением, экструзия, а также переработка методом 3D печати, поскольку температура плавления этих полимеров как правило превышает 300°C. В представленной работе изучали возможность формования изделий, полученных литьем под давлением низковязкого форполимера, с последующей твердофазной полимеризацией. Методом поликонденсации расплава был синтезирован сополимер 4-ацето-ксибензойной кислоты (4АВА), 3-ацетоксибензойной кислоты (ЗАВА) и 4'-ацетоксифенил-4-кар-боновой кислоты (АВСА). Для всесторонней оценки эксплуатационных характеристик полученного сополимера было подготовлено несколько наборов образцов, в том числе содержащих TiO₂. Экспериментальные образцы из полученных форполимеров были подвергнуты высокотемпературной твердофазной постполимеризацией. Методом поляризационной оптической спектроскопии было показано, что они образуют жидкокристаллическую фазу. В диапазоне температур при нагревании до 375° С переход в изотропное состояние не наблюдался. При последующем охлаждении с 375 °С до комнатной температуры изменения жидкокристаллической текстуры образцов, характерных для кристаллизации не наблюдалось, что свидетельствует о формировании «замороженного» ЖК-состояния. С помощью ИК-Фурье-спектроскопии было установлено, что продуктом поликонденсации в расплаве является олигомер, поскольку в спектре наблюдается полоса от концевой ацетильной группы. После относительно непродолжительной твердофазной поликонденсации форполимер превращается в низкомолекулярный полимер с низкой вязкостью, что позволяет перерабатывать его методом порошкового формования. Готовые образцы были подвергнуты ряду испытаний, включая реологический и механический анализы, а также оценку термических свойств. Изделия демонстрируют достаточную прочность и стабильность. Благодаря поликонденсации в твердой фазе молекулярная масса готового продукта значительно увеличивается. Однако поликонденсация при 250 и 270°C приводит к некоторой пористости образца из-за выделения низкомолекулярных продуктов, хотя это не влияет на механические характеристики. Для получения продуктов с оптимальными характеристиками необходимо подбирать режимы постепенного нагрева, предотвращающие образование пор в продуктах.

В дополнение к твердофазной поликонденсации, была изучена возможность получения изделий из термотропных сополиэфиров методом классического порошкового литья под давлением, с использованием низкотемпературного парафинового связующего. Такой подход позволяет существенно снизить температуры переработки материала (до 100-120°C). Был предложен лабораторный способ формования, удаления связующего и спекания порошка полимера.

Полученные полимеры обладают высоким потенциалом для практического применения в качестве высокоэффективного инженерного материала.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 23-69-10001.



ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ДАУН-КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ

**Митюшкин Е.О.¹, Солодов А.Н.², Шмелев А.Г.¹, Леонтьев А.В.¹, Нуртдинова Л.А.¹, Жарков Д.К.¹,
Никифоров В.Г.¹**

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН

² Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ

E-mail: m1tyushck1n@yandex.ru

Ключевые слова: даун-конверсия, люминесценция, полимерные нанокompозиты, РЗМ, солнечная панель, ультрафиолетовое излучение, фотовольтаика,

Солнечный спектр у поверхности Земли охватывает диапазон длин волн от 300 до 2500 нм, в то время как спектр фотоЭДС кремния сосредоточен в интервале от 900 до 1100 нм. В результате значительная часть (около 60%) энергии коротковолнового излучения теряется в процессе термализации в материале полупроводника при образовании электронно-дырочных пар. Это ограничивает теоретический предел коэффициента полезного действия (КПД) кремниевых фотоэлементов, известный как предел Шокли-Квиссера, до 33.7%. Однако на практике КПД большинства кремниевых солнечных панелей составляет лишь 16-22%.

Для повышения КПД кремниевых фотоэлементов предлагается использовать даун-конверсионное покрытие, состоящее из полимера и даун-конверсионных наночастиц. Даун-конверсия — это процесс, при котором один высокоэнергетический фотон поглощается и преобразуется в два или более низкоэнергетических фотона. Квантовая эффективность этого процесса значительно превосходит 100%, что может быть использовано для минимизации безызлучательных потерь. Согласно расчетам, применение даун-конверсионного покрытия на фронтальной поверхности кремниевой фотоэлектрической панели увеличит КПД до 38.6%.

Для практического использования даун-конверсионного покрытия необходимо, чтобы оно обладало следующими параметрами: широкой полосой поглощения в диапазоне длин волн 300-500 нм и прозрачностью в остальном видимом диапазоне; спектром люминесценции, совпадающим с максимумом спектра фотоЭДС кремниевой солнечной панели; фотостабильностью. Оптические свойства покрытия зависят от характеристик даун-конверсионных наночастиц, которые являются его функциональным наполнителем. В свою очередь, свойства наночастиц определяются природой кристаллической матрицы и ионов редкоземельных металлов. Прозрачность покрытия зависит от природы полимера, его толщины, размера и концентрации наночастиц в полимерной матрице. Фотостабильность даун-конверсионной пленки определяется типом используемых люминофоров. На практике сочетание всех этих требований в одном композиционном материале представляет собой сложную научно-техническую задачу, перспективы решения которой являются темой данного доклада.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение № 075-15-2024-624 от 12.07.2024.



УДК 544.77:577.114

МОДИФИКАЦИЯ АЛЬГИНАТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
**Михайлов В.И.¹, Торлопов М.А.¹, Мартаков И.С.¹, Легкий Ф.В.¹, Вавринчук К.С.¹, Марков П.А.²,
Дрозд Н.Н.³, Ситников П.А.¹**

¹ *ФИЦ Коми научный центр УРО РАН*

² *НМИЦ реабилитации и курортологии Минздрава России*

³ *НМИЦ гематологии Минздрава России*

E-mail: system14@rambler.ru

Ключевые слова: альгинатные гидрогели, нанокристаллы целлюлозы, полисахаридные наночастицы, адгезия клеток, гемосовместимость.

Полисахаридные гели в виде плёнок являются эластичными и биосовместимыми материалами, которые находят широкое применение в биомедицинской и фармацевтической области, в частности для регенеративной медицины, тканевой и клеточной инженерии. В рамках современных научных подходов акцент смещается на разработку гибридных материалов, способных регулировать клеточный ответ и подходящих для восстановления биологических тканей. Реализация данной стратегии предполагает изучение механизмов, посредством которых физико-химические и структурно-механические свойства биоматериалов влияют на функциональную активность клеток. Фибробласты, которые принимают непосредственное участие в восстановлении внеклеточного матрикса кожных покровов и мягких тканей, способны распознавать отдельные структурные особенности строения как самих полисахаридов, так и их надмолекулярных комплексов. Например, реакция фибробластов зависит от дизайна биополимерного материала, от размеров и количества пор, гидрофобности, природы и плотности распределения функциональных групп, а также от механических свойств биоматериала.

Важной современной тенденцией является модификация полисахаридных гелей различными наночастицами с целью придания им новых свойств, расширяющих область применения. Альгинатные гели обладают химической устойчивостью, биосовместимостью, биоразлагаемостью и чувствительностью к pH. С другой стороны, они характеризуются низкими прочностными характеристиками, высокой хрупкостью, а также инертностью к клеточной адгезии, что ограничивает развитие подобных материалов.

Композиты наночастиц с альгинатными матрицами интересны тем, что, варьируя соотношение компонентов, можно влиять на реологию гелей, регулировать их механические свойства и биосовместимость. Выбор наночастиц-наполнителей для альгинатных матриц широк, но полисахаридные нанокристаллы, например нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) в этой роли обладают такими преимуществами, как биосовместимость и биоразлагаемость, химическая и функциональная близость с наполняемым альгинатным гелем (повышает встраиваемость частиц в матрицу); анизотропная морфология (открывает дополнительные возможности для получения материалов с анизотропией свойств). Дополнительной особенностью НКЦ является отрицательный поверхностный заряд, облегчающий смешение и способствующий более равномерному распределению частиц по объёму альгинатных гелей.

Данная работа посвящена исследованию модификации структуры и свойств альгинатной матрицы с помощью НКЦ с целью придания новых физико-химических и биофункциональных свойств. Проведено изучение влияния концентрации частично ацетилированных НКЦ на микротопологию поверхности, физико-химические и механические свойства, а также оценку влияния модификации структуры на жизнеспособность, адгезию фибробластов и гемосовместимость плёночных материалов.

Показано, что свойства, структура и текстура сформированных плёнок сильно зависят от соотношения альгинат/НКЦ, так как именно целлюлозные нанокристаллы определяют новые свойства материала. Введение 1 масс. % НКЦ приводит к перестройке альгинатной матрицы, снижению прочности, увеличению коэффициента набухания, но мало сказывается на параметрах текстуры и взаимодействии с фибробластами и клетками крови. Композиты, содержащие 30 масс. % НКЦ, обладают жестким каркасом и высоким сродством к фибробластам. Внутри композита НКЦ формируют структуры, ответственные за физико-химические и механические свойства, в то время как на поверхности они определяют биологические свойства, включая прокоагулянтные.

Выявленные закономерности представляют практическую ценность для разработки новых биомедицинских материалов на основе нанокристаллов целлюлозы. Исследованные пленки могут быть перспективными для создания не разрушающих мембрану эритроцитов материалов раневых покрытий с прокоагулянтной активностью и способностью поддерживать клеточный цикл фибробластов.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10091,
<https://rscf.ru/project/24-73-10091>



РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ЛИГНИНА

Михайлов П.А., Куличихин В.Г.

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: pmih@ips.ac.ru

Ключевые слова: термотропные полиэфиры, синтез, суперконструкционные полимеры, возобновляемое сырье, лигнин.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) - распространенный недорогой полимер, обладающий множеством применений. Среди недостатков ПЭТФ можно отметить способность к кристаллизации, что затрудняет его применение для формования прозрачных изделий, а также, низкую температуру стеклования, определяющую теплостойкость. На протяжении нескольких десятилетий ведется научный поиск заменителей ПЭТФ на основе мономеров из возобновляемого растительного сырья, например, масел, полисахаридов, лигнина. Из масел можно получать α, ω - алифатические неразветвленные бифункциональные мономеры, а из полисахаридов 2,5-фурандикарбоновую кислоту – мономер для получения полиэтилентерефталата.

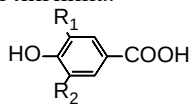
В отличие от других типов растительного сырья, лигнин имеет ограниченное применение. Следование двенадцати принципам «зеленой химии» требует от нас поиска способов использования лигнина для получения ценных продуктов. Известны методы окисления лигнина с получением ванилиновой, (ВК), сиреневой (СК) и 4-гидроксibenзойной (4ГБК) кислот (см. схему) или их альдегидов с выходом около 30 %. Вышеуказанные ароматические гидроксикарбоновые кислоты являются перспективными мономерами АВ-типа с *para*- расположением функциональных групп для получения различных полиэфиров, в том числе сополимеров на основе полиэтилентерефталата. Сополиконденсация 4ГБК, ВК, СК с другими мономерами, а также, терефталевой кислотой (ТФК), этиленгликолем (ЭГ) позволяет в широком диапазоне контролировать термические и, в целом, эксплуатационные свойства полиэфиров. В зависимости от состава можно получать кристаллизующиеся, аморфные и жидкокристаллические полиэфиры. Присутствие в структуре полиэфира гидроксикарбоновых кислот с *метокси*- группами – ВК и СК оказывает аморфизирующее влияние, уменьшает температуру плавления или размягчение, увеличивает температуру стеклования.

Особенный интерес представляет модификация ПЭТФ путем введения дополнительных сомономеров. Введение лигниновых гидроксикарбоновых кислот в структуру ПЭТФ может позволить получать некристаллизующиеся полимеры, подобные материалу для 3D-печати – ПЭТ-Г, а также, получать материалы с повышенной температурой стеклования и сниженной температурой переработки.

Ранее нами были успешно получены термотропные полностью ароматические сополиэфиры на основе 4ГБК, ВК и СК и дополнительных сомономеров. Полностью ароматические сополиэфиры на основе 4ГБК и гидроксикарбоновых кислот из традиционного сырья являются суперконструкционными с температурой эксплуатации выше 250 ° С. В настоящее время проводятся работы по разработке линейки сополиэфиров на основе лигниновых гидроксикарбоновых кислот и ПЭТФ, отвечающих принципам «зеленой химии».

В настоящем докладе изложены результаты работы в области синтеза полностью ароматических и полуароматических сополиэфиров, содержащих ПЭТФ, 4-гидроксibenзойную, ванилиновую и сиреневую гидроксикислоты, возникшие проблемы и возможные пути решения.

Структура гидроксикарбоновых кислот из лигнина:



где $R_1 = H$, $R_2 = H$, 4-гидроксibenзойная кислота;

$R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$, ванилиновая кислота;

$R_1 = OCH_3$, $R_2 = OCH_3$, сиреневая кислота

Благодарность

Работа была выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.



УДК 542.06:542.97:66.092

РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

Михайловская А.П.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: mykhanya@yandex.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, терефталевая кислота, межфазный катализ, щелочной гидролиз, соль аммония.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – один из самых популярных полимеров. Из него делают не только пластиковые бутылки, но и полиэфирное волокно, которое является основным в производстве костюмных и интерьерных тканей, спецодежды и утепляющих нетканых материалов (например, синтепон). Производство полиэфирного волокна с каждым годом растет, и накопление его отходов в окружающей среде создает серьезную экологическую проблему. Механическая переработка ПЭТФ, которая используется для переработки отходов пластиковых бутылок и заключается в последовательном измельчении, плавлении и формовании новых изделий, для переработки отходов полиэфирного волокна не подходит. Причиной является тот факт, что в состав текстильного материала помимо полимера входят неорганические пигменты и органические красители, текстильно-вспомогательные вещества (ТВВ) (поверхностно-активные вещества, диспергаторы, интенсификаторы крашения, загустители печатных красок и т.п.), а также препараты для заключительной отделки (гидрофобной, малосминаемой, огнезащитной). Поэтому разработка химических способов переработки отходов полиэфирных волокнистых материалов является актуальной задачей для химиков-технологов.

В основе химических способов переработки ПЭТФ лежит реакция деструкции полимера с образованием низкомолекулярных соединений. Так, в результате гликолиза и метанолиза ПЭТФ образуются соответственно *бис*-(гидроксиэтил)терефталат и диметилтерефталат. Т.к. продукты реакций содержат красители и ТВВ, для переработки отходов текстильных изделий из полиэфирных волокон гликолиз и метанолиз применять нерационально. Более того, эти реакции проводят при высоком давлении и температуре 180-210 °С под слоем инертного газа. Гидролиз ПЭТФ в отличие от гликолиза протекает в более мягких условиях и позволяет получать терефталевую кислоту (ТФК). Увеличить скорость реакции гидролиза и повысить степень конверсии субстрата возможно за счет применения катализаторов фазового перехода. Такие катализаторы содержат в своей структуре органический катион, который транспортирует гидроксид-анион из водной фазы к поверхности гидрофобного полимера.

В предыдущих наших исследованиях было установлено, что некоторые соли аммония влияют на аморфно-кристаллическую структуру ПЭТФ-волокна. Поэтому цель настоящей работы состояла в оценке каталитического действия органических солей аммония в процессе гидролитического разложения полиэфирного волокна водным раствором гидроксида натрия.

В экспериментальной части настоящей работы щелочному гидролизу подвергали нетканое иглопробивное термофиксированное полотно из полиэфирного штапельного волокна поверхностной плотностью 150 ± 20 г/м². В качестве межфазного катализатора использовали соли аммония, относящиеся к катионным поверхностно-активным веществам и отличающиеся длиной жирного радикала. Продукт реакции щелочного гидролиза ПЭТФ и его чистоту идентифицировали по ИК спектрам, полученные на спектрометре с преобразованием Фурье FTIR-8400S (Shimadzu) с предварительной пробоподготовкой в виде таблетки с KBr. Экспериментальным путем было апробировано более 20 составов для щелочного гидролиза полиэфирного волокна, которые отличаются концентрацией щелочного агента и строением межфазного катализатора. Для каждого эксперимента рассчитаны основные количественные характеристики: степень конверсии ПЭТФ, выход ТФК на пропущенное и разложенное сырье, селективность процесса.

В результате проведенных исследований установлены химическая структура катализатора фазового перехода на основе соли аммония и концентрация щелочи, которые позволяют с наибольшей эффективностью провести щелочной гидролиз полиэфирного волокна в водной среде до ТФК. Так, удалось достичь 100%-ную степень конверсии ПЭТФ за 60 мин, при этом выход целевого продукта составляет более 75 %.

Следует отметить, что данная работа не только решает проблему утилизации отходов волокнистых материалов из ПЭТФ, но и направлена на разработку способа получения ТФК каталитическому окислению *n*-ксилола и нафталина.



НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПЛЕНОК АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛООКТЕНОВ

Михалицын Л.А.¹, Аджиева О.А.¹, Денисова Ю.И.¹, Богданова Ю.Г.², Костина Ю.В.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: julia@ips.ac.ru

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия, структурно-молекулярная пластификация полимеров, ИК-спектроскопия, смачивание, адгезионные свойства полимерных пленок, замещенные циклооктены.

Современной самостоятельной научной задачей полимерной химии с большими перспективами в прикладном аспекте стала возможность тонкого регулирования свойств полимерных материалов, в том числе покрытий и пленок, без изменения химической структуры полимера. Расширение представлений о растворителе как о структурно-молекулярном пластификаторе, термодинамически совместимом с полимером и изменяющем конформационную структуру макромолекулы через формирование водородных связей с функциональными группами полимера, ставит две важные задачи. Основная задача – выбор структурных элементов (функциональных групп) в элементарном звене, чтобы управление конформационным набором через нековалентные взаимодействия приводило к максимальному эффекту. Это возможно только при хорошо отработанной методике определения неких параметров, которые будут коррелировать с заданным эффектом.

Сочетание методов ИК-НПВО-спектроскопии и смачивания позволяет предложить в качестве такого параметра структурный критерий: отношение выбранных полос поглощения функциональных групп (A_1/A_2), который хорошо коррелирует с величинами полярной (γ_{SV}^p) или дисперсионной (γ_{SV}^d) составляющих удельной свободной поверхностной энергии. Метод ИК-НПВО-спектроскопии позволяет регистрировать изменения конформационного состава в элементарном звене полимера на поверхности пленки и выбирать те полосы поглощения функциональных групп, отношения которых можно использовать в качестве структурного критерия, а различия в величинах γ_{SV}^d и γ_{SV}^p , определенных методом смачивания, указывают на различия в плотности упаковки макромолекул и содержании полярных групп в поверхностном слое пленки. Кроме того, используя различные подходы к получению и обработке результатов, полученных методом смачивания, можно оценивать работу адгезии (величину межфазной энергии на границе полимера с полярной или неполярной фазами), что необходимо для направленного регулирования адгезионных свойств полимерных пленок.

В данной работе изучены пленки амфифильных полимеров на основе замещенных циклооктенов. На примере полимера с ((2-третилокси)этил)сукцинатным заместителем установлены границы применения структурно-молекулярной пластификации при формировании пленок из растворов в хлороформе и тетрагидрофуране: показано, что статистически значимые различия в структурных критериях не только коррелируют с величинами γ_{SV}^d и γ_{SV}^p , но и остаются значимыми в течение полутора. На примере полимера с этилоксалатным заместителем показана возможность регулирования адгезионных свойств полимерных пленок путем варьирования химической природы растворителя, из которого сформированы эти пленки. Методом светорассеяния показано, что оба растворителя являются термодинамически хорошими для изученных полимеров.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИНХС РАН.



УДК 677.494

ВОЛОКОННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНИЧЕСКОГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Молоканова О.А., Молоканов Г.О.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: omoskaliuk1@kantiana.ru

Ключевые слова: волокна, композиты, применение, тенденции.

Сегодня изделия текстильной промышленности интегрированы во все отрасли промышленности: от авиа и приборостроения до медицины. Текстильные материалы используются для производства специальной одежды и СИЗ, спортивной одежды для спорта высоких достижения и спортивного инвентаря, покрывных материалов, геотекстиля, канатов, тросов, элементов конструкции и даже крыла самолёта или автомобиля. Современные шовные хирургические нити и сетки позволяют повысить уровень жизни пациентов и сделать оперативное вмешательство наиболее безопасным. По данным аналитических агентств мировой рынок технического текстиля в 2024 году оценивался в 205,4 млрд \$. Ожидается, что к 2034 г. достигнет 330,5 млрд \$ при среднегодовом темпе роста 4,9%.

При поисковом запросе «textile-reinforced polymer composites» и «fiber-reinforced polymer composites», «fibrous polymer composites» поисковая система Google Академия выдает в сумме около 2 млн научных публикаций. При этом большинство работ посвящено разработке и исследованию текстильно-армированных полимерных композитов. Текстильные материалы (волокна, нити, ткани) используются в качестве армирующего наполнителя в объеме термопластичных и термореактивных полимерных матриц. Такие композиты уже сегодня находят широкое применение в различных областях промышленности. В аэрокосмической отрасли они используются в качестве компонентов самолетов, космических кораблей и БПЛА, там, где высокое соотношение прочности и веса полимерного композита способствует повышению топливной эффективности и общим характеристикам конструкции. В автомобилестроении помогают снизить вес транспортного средства, повысить топливную экономичность и безопасность. В строительстве используются для укрепления бетонных конструкций и создания прочных, легких строительных материалов. В медицине – для создания имплантатов и ортопедических устройств, обеспечивая как биосовместимость, так и структурную целостность изделия. Кроме того, защитное снаряжение, такое как бронежилеты и шлемы, часто включает в себя текстильно-армированные композиты, чтобы обеспечить повышенную защиту без увеличения объема и веса изделия.

Возможность придания техническому текстилю специальных свойств на прямую связана с развитием химической промышленности. При этом актуальным является не столько разработка новых видов волокон и нитей, а модификация существующих для придания им требуемых функциональных свойств за счет изменения морфологии, структуры и химического состава волокон, а также фиксации на поверхности модификаторов. Существует два вида модификации волокон: объемная – изменение свойств волокон и нитей в целом, поверхностная – изменение свойств тонкого приповерхностного слоя волокна. Целесообразность и эффективность использования каждого из этих подходов определяется желаемым практическим результатом, который необходимо достичь. В отличие от модификации волокон натурального происхождения, где научные и практические подходы сложившиеся и устоявшиеся, процессы модификации синтетических волокон до сих пор остаются сложной и нетривиальной задачей. Методом поверхностной модификации можно придавать синтетическим волокнам различные функциональные свойства, однако данные покрытия не всегда являются устойчивыми к многочисленным эксплуатационным воздействиям (устойчивость к стиркам, циклам истирания, длительным механическим воздействиям). Изделия из данных материалов имеют, как правило, ограниченный срок эксплуатации. Методом объемной модификации (создание полимерных композитов) можно создавать материалы с повышенными эксплуатационными свойствами и стабильными функциональными характеристиками.

Несмотря на богатую историю создания технического текстиля на основе композиционных материалов и существенно возросшее количество научных публикаций на данную тему вопросу создания и исследования волоконных полимерных композитов для производства на их основе нитей уделяется существенно меньше внимания. При этом стоит отметить, что классические подходы создания полимерных композитов с заданным уровнем свойств не в полной мере могут быть реализованы при производстве композитов, пригодных для изготовления из них волокон и нитей. Трудность связана с особенностями структуры синтетических волокон: малым и сверхмалым диаметром (единичные волокна могут быть в диаметре менее 10 мкм), высокой степенью ориентации и плотностью упаковки субмолекулярных образований, малой или полностью отсутствующей пористостью, низкими химической активностью и адгезионной способностью волокнообразующего полимера (особенно характерно для полиолефинов – полимеров, широко применяющихся при производстве бытового и технического текстиля).



СЕПАРАТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА. ОБЗОР

Молоканов Г.О., Молоканова О.А.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: gomolokanov@kantiana.ru

Ключевые слова: Li-ion аккумуляторы, Na-ion аккумуляторы сепараторы, мембраны, свойства.

Сепараторы играют ключевую роль в обеспечении безопасности и эффективности работы аккумуляторных батарей, выполняя функцию изолирующего слоя между катодом и анодом, предотвращая короткое замыкание и обеспечивая свободный поток ионов лития. С развитием электротранспорта, устройств хранения энергии и потребительской электроники спрос на высококачественные сепараторы значительно возрастает и стимулирует проведение научных исследований по разработке сепараторов с улучшенными эксплуатационными параметрами. В настоящее время в России производство современных и востребованных типов сепараторов на основе полимеров отсутствует. Отечественные предприятия, производящие аккумуляторы используют сепараторы зарубежного производства: Daramic (Франция), Entek (Великобритания), Celgard (США), Anpei (КНР), Gelon (Китай), New Energy (Китай).

Направления современных поисковых и прикладных исследований в области разработок сепараторов, обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств аккумуляторных батарей можно разделить на следующие группы:

исследования, направленные на повышение химической стойкости сепараторов (повышение устойчивости к воздействию электролитов и предотвращение нежелательных реакций);

исследования, направленные на повышение термостойкости сепараторов (повышение способности сепаратора сохранять свои свойства при повышенных температурах, возникающих при работе батареи);

исследования, направленные на повышение механической прочности сепаратора (обеспечение достаточной прочности на разрыв и устойчивость к проколам на разрыв для предотвращения короткого замыкания между электродами);

исследования, направленные на формирование заданной пористости и проницаемости сепараторов (обеспечение оптимального размера и распределения пор для реализации эффективного переноса ионов и удержания электролитов);

исследования, направленные на уменьшение толщины сепаратора (обеспечение минимально возможной толщины сепаратора для увеличения плотности энергии батареи при сохранении необходимых механических свойств).

Ключевым методом обеспечения сепараторам требуемого комплекса физико-механических свойств является подход объемной и поверхностной модификации полимерных материалов, из которых изготавливается сепаратор. Известно много исследований, в которых большое количество разнородных наполнителей предлагается для улучшения свойств сепараторов литий-ионных батарей, таких как оксиды (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Li_2O), сегнетоэлектрики (BaTiO_3), монтмориллонитовая глина, углеродные нанотрубки, цеолиты и мезоструктурированные оксиды (NaA, SBA-15, MCM-41). Основными целями введения наполнителей в полимерную матрицу служат дисперсионное упрочнение, увеличение ионной проводимости по катионам лития, а также в некоторых случаях уменьшение её зависимости от температуры. При этом важно отметить, что вне зависимости от того, используются ли пассивные (например, оксидные) или активные наполнители (литийсодержащие, например, LiAlO_2), в композиционном материале увеличивается ионная проводимость, как косвенный результат Льюисовых кислотно-основных взаимодействий на границе раздела наполнитель-матрица.

Так в ряде обзорных исследований, показано, что современные сепараторы на основе полимерных композитов могут достигать 0% усадки при 200 °C, пористости до 85%, проводимости ионизационного слоя до 8.36 мС/см. Эти параметры значительно превышают характеристики традиционных полимерных сепараторов. При этом максимальные значения прочности разрабатываемых сепараторов достигают уровня прочность при разрыве в продольном направлении до 112 МПа и поперечном не более 20 МПа, что практически сопоставимо с промышленно выпускаемыми сепараторами.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации технологического проекта НОЦ «Полимерные и композиционные материалы SmartTextiles» БФУ им. И. Канта по программе «Приоритет-2030».



УДК 57.044

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТОВ С АКАРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ В ОТНОШЕНИИ ПАСТБИЩНЫХ И ЛУГОВЫХ КЛЕЩЕЙ

Моренова В.А.^{1,2}, Андреев С.В.^{1,2}, Кривонос К.С.², Кузовлев А.С.^{1,2}

¹ Институт дезинфектологии им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора,

² Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ-МИРЭА

E-mail: 23.varvarushka@gmail.com

Ключевые слова: акарицидные ткани, композитные текстильные материалы, репелленты, клещи, *Dermacentor reticulatus*, *Dermacentor marginatus*.

Трансмиссивные заболевания являются актуальным вызовом здравоохранения, поскольку ареал обитания многих членистоногих расширяется в связи с изменением климата. Клещи являются переносчиками возбудителей таких заболеваний, как крымская геморрагическая лихорадка, боррелиоз, риккетсиозные заболевания (например, пятнистая лихорадка и лихорадка Ку), клещевой вирусный энцефалит и туляремия. Среди клещей, обитающих на территории Российской Федерации наибольшее значение представляет таежный клещ *Ixodes persulcatus*, однако также значимую угрозу для санитарно-эпидемиологического благополучия представляют клещи *Hyalomma spp.* и *Dermacentor spp.* В этой работе рассмотрено создание полимерного текстильного материала, содержащего вещества, эффективные в отношении различных видов иксодовых клещей.

В опытах использовались образцы арамидной ткани саржевого плетения. В качестве действующих веществ использовали традиционные синтетические пиретроиды циперметрин и перметрин, которые в настоящее время применяются для изготовления защитной одежды от клещей. Для фиксации действующих веществ на поверхности волокон ткани получали полимерную полиакрилатную пленку. Для изготовления образцов тканей использовали специальную установку для пропитки тканей, являющуюся лабораторным аналогом промышленной сушильно-ширильной машины. Инициацию полимеризации полиакрилатов осуществляли термическим способом при температуре 170 °С в течение 90 секунд.

Получение пленки контролировали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Содержание действующего вещества определяли методом газожидкостной хроматографии с предварительной экстракцией кипячением образца ткани в этилацетате с обратным холодильником в течение 3-х часов. Биологическую активность полученных композитных материалов определяли в полевых условиях на иксодовых клещах *Dermacentor reticulatus* и *Dermacentor marginatus*. Исследования биологической активности проводили в Ставропольском крае в период максимальной активности клещей. Для проведения испытаний были приготовлены образцы тканей, содержащие 0,1, 0,3, 0,7, 1, 3, 5, 7 и 12 г/м² перметрина. Также была получена серия тканей, содержащих аналогичные количества циперметрина. Эффективность тканей определяли по максимальной высоте подъема и времени нокдауна.

В результате исследований было показано, что наибольшей активностью в отношении пастбищных клещей обладает перметрин. Среднее время нокдауна составило около 10 мин, время прохождения ткани длиной 50 см увеличилось в полтора раза.



МЕТОДЫ ОЦЕНКИ БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ОТОРИНОЛАРИНГОЛОГИИ НА МОДЕЛЯХ *IN VITRO* И *IN VIVO*

Морозкина С.Н.^{1,2}, Шайкенов Р.О.¹, Сербун П.Г.¹, Исаева П.В.¹, Снетков П.П.¹

¹ Университет ИТМО

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: morozkina.svetlana@gmail.com

Ключевые слова: оториноларингология, биосовместимость, полимерные материалы, природные полимеры, *in vitro*, *in vivo*.

Одной из проблем в оториноларингологии является устранение повреждений среднего уха, что сопровождается разрывом слуховой цепи, проводящей звуковые волны, которые проходят во внутреннее ухо через барабанную перепонку. Имплантация считается успешной, если постоперационное снижение слуха в сравнении с нормальным слухом не будет превышать 10 дБ (ухудшение слуха на 10 дБ равняется 50% снижению слухового восприятия по сравнению со здоровым ухом).

Наиболее часто исследуемыми материалами в качестве имплантов среднего уха являются: керамика, сплавы титана (ASTM F67), золото, нержавеющая сталь (ASTM 316L, 317L), полисульфоны (ПСУ), полиэфиркетоны (ПЭК), при этом оцениваются следующие параметры: плотность, модуль растяжения, сила растяжения. Только полиэфиркетоны и полисульфоны обладают механическими характеристиками, приближенными к естественной структуре кости. При этом отметим, что все эти материалы далеки от естественных параметров органов человека.

Одним из перспективных направлений для устранения таких повреждений является разработка биосовместимых полимерных материалов и оценка их эффективности на моделях *in vitro* и *in vivo*, при этом крайне важно выбрать модель и параметры оценки.

Главным параметром при выборе полимерного материала является его биосовместимость, характеризующаяся отсутствием токсичности *in vivo* и сроком службы. Часто проводят модификации поверхности полимерных имплантов, заключающуюся в присоединении к основной макромолекуле различных молекул, обладающих гидрофильными или гидрофобными свойствами, которые, изменяют адгезивные свойства полимера и его биосовместимость. Так, при обработке раствором гепарина, благодаря отрицательному заряду молекулы гепарина, происходит уменьшение адгезии клеток и микроорганизмов и активация фибробластов, макрофагов и гранулоцитов, и, как следствие, уменьшается вероятность капсулообразования.

Среди природных полимеров стоит выделить гиалуроновую кислоту и коллаген, которые полностью биосовместимы, обладают контролируемой скоростью биodeградации, а также регенеративными свойствами. Гиалуроновая кислота, коллаген и матрицы на их основе одни из первых среди других биоматериалов были разрешены к клиническому применению.

При исследовании токсичности на клеточных культурах определяют выживаемость и клеточный рост: определение метаболической активности или регенеративного потенциала клеток и клеточной массы (необходимо ориентироваться на кривую роста культуры клеток в присутствии исследуемого материала или вещества, построение которой индивидуально в каждом конкретном случае).

Поскольку имплантация любого чужеродного материала в ткани организма приводит к воспалительно-репаративным реакциям, включающие активацию пролиферации фибробластов, образованию новых коллагеновых волокон и других компонентов внеклеточного матрикса, проводящие к формированию соединительнотканной капсулы вокруг импланта. При введении материала происходит быстрая адсорбция тонкого слоя белков (альбумин, фибронектин, трансферрин, фибрин/фибриноген, иммуноглобулин и фракция С3) на его поверхности, а на границе «полимер – ткань» происходит скопление полиморфноядерных клеток и моноцитов.

Исследования *in vivo* (модели экспериментальных животных) проводятся на различных видах животных: кролики определенных пород, человекообразные обезьяны, морские свинки.

Проводят гистологические, гистохимические и иммуногистохимические исследования имплантатов и окружающих местных тканей. Оцениваются: процессы резорбции материала, замещение его фиброзной тканью, васкуляризация и инкапсуляция, перифокальный воспалительный процесс и изменения реактивного характера, а также возможность аллергического воздействия материала имплантата на прилежащие ткани. Дополнительно проводится детальное исследование динамики биodeградации *in vivo* на крупных животных, что требует масштабирования процессов получения материалов и наличие данных об их антибактериальных и рентгеноконтрастных свойствах.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, номер проекта 25-73-20141.

УДК 677.494, 677.051.1, 677.071.258

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА****Мохова Е.К., Семенова В.Е.***Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева**E-mail: lizi5263@yandex.ru***Ключевые слова:** электроспиннинг, волокна, поликапролактон, поливинилпирролидон.

В химической промышленности применяются различные технологии формирования волокон и материалов на их основе, а именно: центробежное прядение, выдувание расплава под давлением и разделение фаз. Однако, наиболее перспективной технологией остается электроспиннинг, основанный на создании разности потенциалов, между иглой через которую подается раствор полимера и коллектором, на котором осаждается получаемое волокно. Технология электроспиннинга является легко масштабируемой, и в отличие от других технологий позволяет получать однородные волокна высокого качества. Важной проблемой на сегодняшний день остается импортозамещение не только установок и оборудования, но и технологий. Основная часть компаний, занимающихся производством установок для электроспиннинга и активно продвигающих исследования в области получения и применения нановолокна, сосредоточена за рубежом: Elmarco (Чехия), Genvolt (Англия), Matregenix (США) и Nakanishi (Япония). В Российской Федерации производится большое количество нетканых материалов, однако, технологии и оборудование для получения материалов на основе нановолокон остаются мало освоенными. В связи с этим отечественные компании и научно-исследовательские центры закупают установки электроспиннинга у зарубежных производителей. Поэтому в настоящее время разработка отечественных установок электроспиннинга является актуальной проблемой, решение которой позволит обеспечить независимость от иностранных производителей, а также развивать технологии и исследования в данной области.

Для решения данной проблемы была разработана модульная установка электроспиннинга собственной конструкции, состоящая из коллекторов различной конфигурации: пластины, вращающегося диска и барабана, а также блок управления, регулирующий скорость и направление вращения диска и барабана в установке. С помощью данной установки были получены волокна поливинилпирролидона (ПВП) и поликапролактона (ПКЛ). Для получения волокон были приготовлены соответствующие растворы: ПВП массой 30 г растворяли в 100 мл 60% изопропилового спирта, тогда как ПКЛ растворяли в ацетоне с получением 17 мас.% раствора. Процесс электроспиннинга вели при напряжении равном 15 кВ. Объемный расход составил 0.15 и 0.07 мл/ч для растворов ПВП и ПКЛ соответственно. Волокна осаждали на коллектор в форме пластины. На рисунке 1 представлены внешний вид разработанной установки электроспиннинга и снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для волокон ПВП и ПКЛ.

Подводя итог, необходимо отметить, что разработанная установка электроспиннинга может быть использована в лабораторно-исследовательской практике для подбора параметров процесса. В результате анализа снимков СЭМ были показаны отличия в строении волокон ПВП и ПКЛ, а также установлен среднечисленный размер волокон: 1.58 и 3.5 мкм соответственно. Получаемый диаметр волокон в данной работе соизмерим с диаметрами волокон от коммерческих компаний (от 0.05 до 2 мкм), что подтверждает эффективность разработанной установки электроспиннинга.

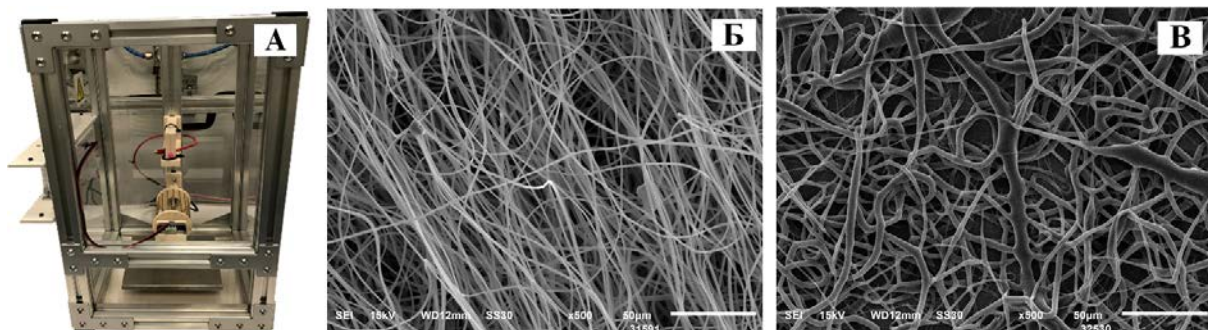


Рисунок 1. Результаты разработки: установка электроспиннинга (А), волокна ПВП (Б), волокна ПКЛ (В)

Благодарность

Выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007.



ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ПЭТФ

Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: m_m_murzakanova@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерeftалат, синтез, стабилизаторы, поликонденсация, физико-химические свойства.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния различных стабилизаторов на синтез ПЭТФ. В качестве стабилизаторов были использованы фосфорная кислота (ФК), триэтилфосфат (ТЭФ), триэтилфосфонацетат (ТЭФА) и Irgamod 295 (Irg 295).

Выявлено, что исследованные стабилизаторы влияют на рост цепи макромолекул ПЭТФ, приводящими к образованию полимера с высокими значениями характеристической вязкости (0,68-0,75 дл/г). Значение концевых карбоксильных групп в полученных полимерах находится в пределах допустимого (10-26 ммоль/кг).

Наилучшим образом проявили себя такие стабилизаторы как ТЭФ и ТЭФА. Очевидно, данный эффект связан с тем, что фосфорные группы данных стабилизаторов способны связываться с концевыми группами растущей полимерной цепи, тем самым защищая их от дальнейшей термодеструкции. Для подтверждения роли стабилизаторов в качестве удлинителей цепи были проведены ИК-спектроскопические исследования.

На ИК-спектрах синтезированных образцов выявлено снижение интенсивности пиков в области 2960 см^{-1} , характерных для колебания ОН-групп в ПЭТФ, что свидетельствует о том, что данные стабилизаторы не только могут связываться с концевыми группами полимера, но и выступать в качестве удлинителей цепи.

Большая интенсивность пика в области 2960 см^{-1} в случае применения в качестве стабилизатора фосфорной кислоты связана с его двойным эффектом: с одной стороны он выступает как ингибитор титанового катализатора, с другой, может участвовать в реакциях удлинения цепи, по типу ТЭФ.

Газово-хроматографический анализ образцов ПЭТФ показал, что выход водорода и диоксида углерода в интервале температур $320\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ незначителен для всех образцов ПЭТФ, независимо от природы и количества стабилизатора, что свидетельствует о получении линейных полимеров. При более высоких температурах $380\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделение водорода увеличивается для всех образцов, что связано с процессами деструкции.

Несмотря на заметное положительное влияние стабилизаторов на ММ характеристики, положительного влияния на цветность синтезированных образцов ПЭТФ не наблюдалось. Цветность синтезированных образцов незначительно отличается от синтезированного без катализатора и стабилизатора. Это требует дополнительной работы по устранению указанного нежелательного недостатка, в частности, подобрать систему стабилизаторов для синтеза ПЭТФ.

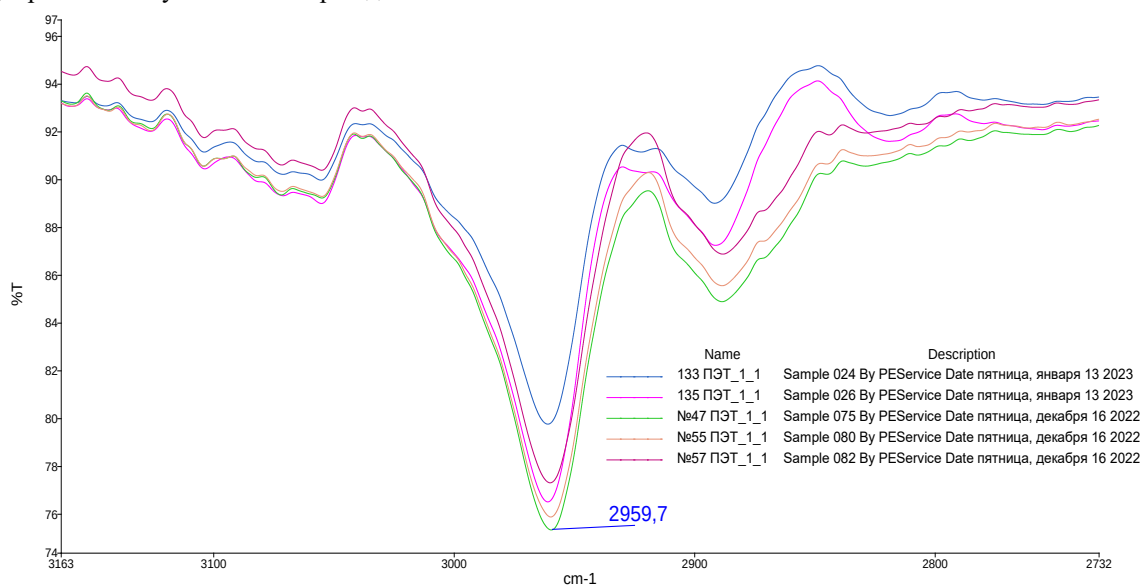


Рисунок 1. ИК-спектры образцов ПЭТФ

Благодарность

Работа выполнена в рамках КНТП по теме № 075-15-2022-1240 в центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ им. Х.М. Бербекова.



УДК 771.523.4

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЭТГ

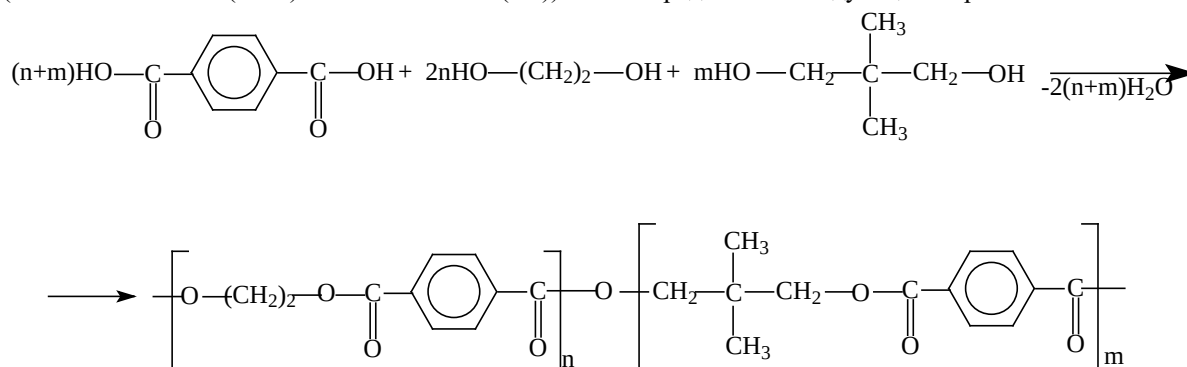
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.

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

E-mail: m_m_murzakanova@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталатгликоль, синтез, поликонденсация, физико-химические свойства.

Осуществлены синтезы образцов полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТГ) в присутствии различных катализаторов. Схему протекающей реакции взаимодействия терефталевой кислоты со смесью гликолей (неопентилгликоль (НПГ) и этиленгликоль (ЭГ)) можно представить следующим образом:



НПГ вводили в количестве от 10 до 30 %.

В рамках работы проведены исследования влияния природы катализатора на свойства конечного продукта. В качестве катализаторов для сравнения применены оксид сурьмы (III) и тетраизопропоксититан (ТИПТ), в качестве стабилизатора – триэтилфосфат (ТЭФ).

ИК-спектры, полученных образцов ПЭТГ показали, что все синтезированные лабораторные образцы содержат характерные полосы и подтверждают структуры и получение сополимеров полиэтилентерефталат-гликоля.

Образцы ПЭТГ имеют достаточно высокие значения характеристической вязкости как при использовании сурьмяного, так и титанового катализаторов (0,6-0,71 дц/г). При этом использование титанового катализатора позволяет сократить стадию поликонденсации до 1,5 часов.

Синтезированные образцы ПЭТГ обладают необходимым комплексом физико-химических свойств и не уступают промышленным маркам. Обнаружено, что с увеличением содержания сомономера НПГ наблюдается закономерное снижение степени кристалличности и при достижении 30 % НПГ не наблюдается пика кристаллизации на кривых ДСК, также снижается температура и энтальпия плавления. Термостойкость синтезированных образцов ПЭТГ находится выше 350 °С.

Благодарность

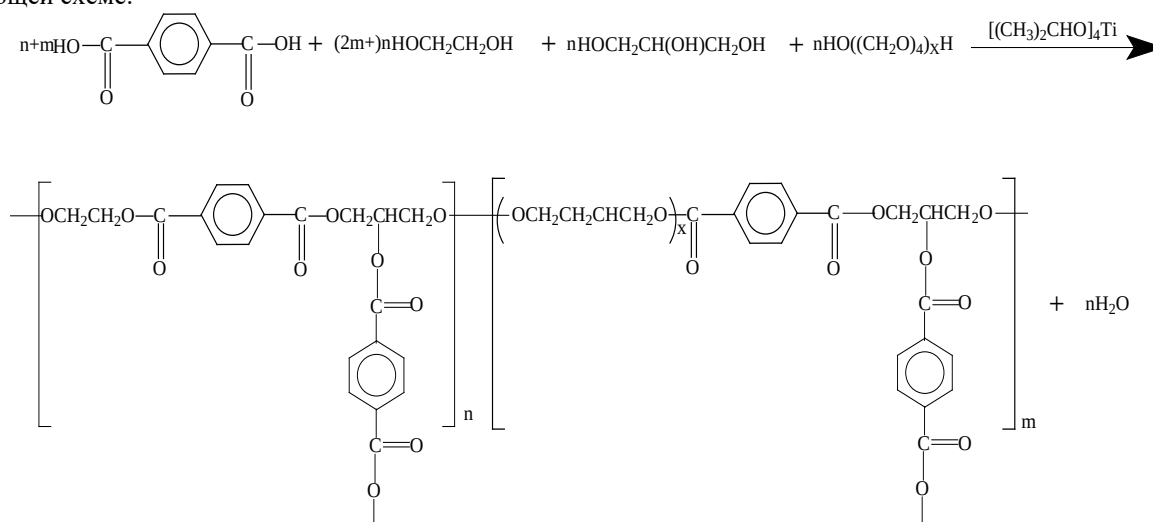
Работа выполнена в рамках НИР № 020-11-2024-1527 в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ им. Х.М. Бербекова.



СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННОГО СОПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: m_m_murzakanova@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, синтез, поликонденсация, глицерин, сополимер, разветвление.

В настоящей работе представлены результаты исследований синтеза разветвленного сополимера ПЭТФ (со-ПЭТФ), где в качестве сомономера-«разветвителя» было использовано трифункциональное соединение – глицерин. В рамках данного исследования были получены статистический и блок-сополимеры ПЭТФ с ПТМО с использованием тетрабутоксититана в качестве катализатора и триэтилфосфата в качестве стабилизатора. Синтез осуществляли при температуре поликонденсации 270-290°C. Различные количества трифункционального сомономера глицерина (0,5-1 мол. %) добавляли в двухстадийный процесс синтеза полимера в расплаве для обеспечения разветвления за 25-60 мин до завершения реакции. Общую схему протекающей реакции можно представить по следующей схеме:



В ходе процесса поликонденсации изменение молекулярной массы регулировалось временем реакции на второй стадии, а также долей разветвленного сомономера. Выявлено, что значения характеристической вязкости полученных сополимеров (0,15-0,45 дл/г), независимо от количества вводимого глицерина, снижаются, что может быть объяснено тем, что глицерин имеет три OH группы: две первичные и одну вторичную; вторичная OH-группа для разветвления будет реагировать не так быстро, как первичная для обрыва концов цепи. Поэтому молярная масса сополимера гораздо медленно увеличивалась при введении в количестве 0,5 %, что также и согласуются с результатами концевых карбоксильных групп (21,59 – 36,99 ммоль/л). Время полимеризации имеет решающее значение для образования разветвленного со-ПЭТФ, поскольку требуется разветвление без гелеобразования.

Термическое поведение разветвленных сополимеров ПЭТФ изучалось методом дифференциальной сканирующей калориметрии; все образцы показали характерный двойной эндотермический пик плавления и не имели температуры стеклования. Как обнаружилось, ветвление не изменяет степень кристалличности, но снижает скорость кристаллизации, что является положительным эффектом при выгрузке со-ПЭТФ из реакционного сосуда.

Благодарность

Работа выполнена в рамках КНТП по теме № 075-15-2022-1240 в ЦПМАТ КБГУ.



ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДИФЕНОЛОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАРИЛАТОВ И ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б.

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

E-mail: musaev41@mail.ru

Ключевые слова: неводное титрование, ПМР-спектроскопия, уравнение Гаммета.

Кислотно-основные свойства обеих –ОН групп 32 дифенолов различного химического строения были нами изучены методом неводного потенциометрического титрования в среде изопропилового спирта (ИС), смеси трет.бутиловый спирт - диметилсульфоксид (ТБС-ДМСО=5:1) и диметилсульфоксида (ДМСО) на рН-метре марки рН-340.

Были рассчитаны значения относительных (ΔpK_1 , ΔpK_2 в ИС и смеси ТБС:ДМСО) и абсолютных кислотностей (pK_1 , pK_2 в ДМСО). По известному значению константы ρ для фенола и его замещенных аналогов в ИС найдены значения $\Sigma\sigma_1$, $\Sigma\sigma_2$ -констант Гаммета для простых и сложных п и о,п-заместителей.

Для нахождения величины $\delta OH^{ДМСО}$ (химического сдвига протонов гидроксильных групп фенола и его производных в ДМСО в отсутствии –О⁻ анионов) спектры ЯМР-Н¹ высокого разрешения снимали на спектрометре Perkin-Elmer на частоте 60 МГц при 25 и 34°C, концентрация раствора дифенола в ДМСО составила 0,25 моль/л.

Проведен анализ полученных данных по $\delta OH^{ДМСО}$ для дифенолов различного химического строения в отсутствии фенокидных анионов. Для 2,2-ди(4-оксифенил)пропана получены дополнительные значения δOH^{sol} в присутствии феноксидных анионов, которые зависели от природы растворителя, рН среды и температуры. Данные ПМР-спектроскопии (δOH^{sol} - химический сдвиг протона группы –ОН в отсутствии в присутствии феноксидных анионов в соответствующих растворителях при разных температурах) могут служить основой для характеристики реакционной способности дифенола и его производных, включая феноксидные анионы на всех стадиях процесса – в предравновесной (до начала основной реакции) и динамической (в ходе основной реакции). Результаты неводного потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии указывают на возможность образования гомо- и гетерокоординационных связей в системах дифенол – феноксидные анионы – реакционная среда.

На базе полученных экспериментальных данных аппроксимацией полиномов по методу наименьших квадратов были найдены корреляционные зависимости между $\Delta pK_{2(ИС)}$ – $f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\delta OH^{ДМСО}$ – $f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\Delta pK_{1(ТБС:ДМСО)}$ – $f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\Delta pK_{2(ТБС:ДМСО)}$ – $f \Delta pK_{2(ИС)}$; $pK_{1(ДМСО)}$ – $f \Delta pK_{1(ИС)}$; $(pK_{2(ДМСО)})$ – $f \Delta pK_{2(ИС)}$; $pK_{1(ДМСО)}$ – $f \Delta pK_{1(ТБС:ДМСО)}$; $\Delta pK_{1(ТБС:ДМСО)}$ – $f \Sigma\sigma_1$; $\Delta pK_{2(ТБС:ДМСО)}$ – $f \Sigma\sigma_2$; $\delta OH^{ДМСО}$ – $f \Sigma\sigma_1$.

Наличие хорошей корреляционной зависимости между указанными выше величинами позволяет быстро оценить по величине одной из них другую. Существование отдельной корреляционной зависимости для дифенолов, имеющих заместители в о-положении, говорит о проявлении орто-эффекта.

Следует особо отметить обнаруженную в данных процессах с помощью ПМР-спектроскопии возможность образования различных гомо- и гетерокоординационных систем за счет специфической сольватации анионов в ДМСО. Данные системы оказывают существенное влияние как на кислотно-основные свойства дифенолов, так и на реакционную способность функциональных групп мономеров, участвующих в синтезе простых ароматических полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов).

Таким образом, потенциометрическим титрованием и ПМР-спектроскопией в неводных средах определены количественные физико-химические параметры, отражающие реакционную способность дифенолов и сопряженных им дифеноксидных анионов. Получена большая серия корреляционных зависимостей между вышеуказанными параметрами и данными кинетических исследований реакций неравновесной высокотемпературной полиэтерификации при синтезе полиарилатов и простых ароматических полиэфиров. Результаты проведенных экспериментальных и теоретических исследований явилось установление механизмов данных реакций.



КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИКЕТОКСИМОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ
Мусаев Ю.И.¹, Мусаева Э.Б.¹, Санагоева М.О.², Кожемова К.Р.¹, Молоканов Г.О.³

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Табилова

³ Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: musaev41@mail.ru

Ключевые слова: дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира, дикетоксим 4,4'- диацетилдифенилсульфида, кислотно-основное титрование, изопропиловый спирт, диметилсульфоксид.

В настоящей работе изучались кислотно-основные свойства дикетоксимов 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-диацетилдифенилсульфида. Эти дикетоксимы использованы в ряде работ для синтеза полигетероариленов, содержащих оксиматные группировки (полиарилатоксиматы, полифениленформальоксиматы, полифениленсульфоноксиматы, полифениленкетоноксиматы, диглицидиловые эфиры) и полиариленипирролы. Они интересны еще и тем, что атомы кислорода и серы, являющиеся мостиковыми группировками между фенильными ядрами, имеют неподелённые пары электронов и поэтому не прерывают сопряжение между фенильными ядрами. Известно, что особые свойства полипирролов – фоточувствительность и электропроводность, близкая к металлической, связаны с наличием в макромолекуле участков с системой сопряженных связей.

Кислотно-основные свойства дикетоксимов изучались методом потенциометрического титрования на приборе марки рН-340. Точка эквивалентности определялась построением дифференциальной кривой в координатах $\Delta E / \Delta V - f(V)$. Мерой кислотности дикетоксимов служили величины их потенциалов полунейтрализации, корректируемые на потенциал полунейтрализации кетоксима ацетофенона как стандарта. Относительные кислотности были охарактеризованы величиной ΔpK , определяемой для первой и второй гидроксильных групп дикетоксима с помощью потенциала полунейтрализации.

Константы ионизации дикетоксимов в ДМСО рассчитывались посредством модифицированного уравнения Гендерсона

$$pK_x = pK_{ст.} + (E_{1/2} x - E_{1/2} ст.) / 59,156,$$

где $pK_{ст.}$, pK_x – константы ионизации кетоксима ацетофенона (стандарт) и дикетоксима в ДМСО.

$\Sigma\sigma$ – константы Гаммета для производных кетоксима рассчитывались по следующему уравнению

$$\Delta pK_0 - \Delta pK_x = \rho \Sigma\sigma,$$

где ρ – реакционная константа, а ΔpK_0 и ΔpK_x – относительные кислотности кетоксима ацетофенона и исследуемого дикетоксима в ИС.

По найденным значениям $\Sigma\sigma$ – константы Гаммета с помощью корреляционного уравнения Блуга и Робинсона $pK(H_2O) = 9,92 - 2,24\Sigma\sigma \pm 0,04$ нами были оценены значения констант диссоциации для дикетоксимов в воде.

Полученные данные потенциометрического титрования при определении кислотно-основных свойств дикетоксимов имели значения: для дикетоксима 4,4'- ДАЦДФО значения $\Delta pK_1=6,25$ $\Delta pK_2=6,59$, в ДМСО $pK_1=6,93$ $pK_2=7,44$, а в дистиллированной воде $pK_1=11,25$; полученные значения для дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида значения $\Delta pK_1=7,10$ $\Delta pK_2=7,61$, в ДМСО $pK_1=6,76$ $pK_2=7,01$, а в дистиллированной воде $pK_1=11,57$.

Было установлено, что на кривых титрования в среде безводного диметилсульфоксида имеются три перегиба, причем дополнительный перегиб наблюдается в точке полунейтрализации первой гидроксильной группы. Этот факт подтверждает образование некоторых координационных систем.

Таким образом, изучены кислотно-основные свойства дикетоксимов 4,4'- диацетилдифенилоксида и 4,4'- диацетилдифенилсульфида в изопропиловом спирте, диметилсульфоксиде и воде. Показана возможность образования гомо- и гетерокоординационных систем в процессе протекания реакций поликонденсации и полигетероциклизации.



КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНОЛОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б.

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

E-mail: musaev41@mail.ru

Ключевые слова: дифенолы, неводное титрование, гомо- и гетерокоординационные системы.

Нами для 32 дифенолов различного химического строения методом неводного титрования изучены кислотно-основные свойства) в изопропиловом спирте, диметилсульфоксиде и смеси трет.бутиловый спирт – диметилсульфоксид, что позволило:

рассмотреть влияние различных факторов на стабилизацию электронной плотности на кислороде –ОН и –О⁻ групп в результате возможного образования гомо- или гетерокоординационных систем (гомо- взаимодействие между –ОН и –О⁻ группами, гетеро- взаимодействие –ОН и –О⁻ групп с другими по природе функциональными группами, присутствующими в растворе;

выяснить, дифференцирующая способность какого из трех исследуемых растворителей изопропиловый спирт (ИС), смесь трет.бутиловый спирт: диметилсульфоксид (ТБС:ДМСО) или ДМСО выше в ряду используемых фенолов;

определить, кто из них обладает лучшей дифференцирующей способностью относительно первой и второй гидроксильных групп дифенолов.

Выбор вышеуказанных растворителей обусловлен тем, что они обладают высокой дифференцирующей способностью, хорошо растворяют анализируемые вещества, не вступают с ними в нежелательные побочные реакции и достаточно широко используются при аналитических исследованиях. Потенциал стеклянного электрода в данных растворителях довольно устойчив и дает хорошо воспроизводимые результаты.

При изучении влияния химического строения дифенолов было установлено, что в том случае, когда между фенильными ядрами дифенола находится алкильная или подобная ей мостиковая группировка, не содержащая свободной орбитали, неподеленной пары электронов или двойной связи, она практически полностью прерывает сопряжение между фенильными ядрами и значительно ослабляет интенсивность передачи электронного влияния заместителей, содержащихся во втором ядре. На это косвенно указывает приблизительно одинаковая разница между $pK_2(\text{ДМСО})$ и $pK_1(\text{ДМСО})$. Для таких дифенолов действие всего комплекса сложного заместителя определяется в основном эффективной электронной плотностью на атоме углерода в пара-положении относительно –ОН и –О⁻ групп. Для таких дифенолов, как диан, значение $\Sigma\sigma_1$ приблизительно равно $\Sigma\sigma -\text{CH}_3$ группы в п-метилфеноле.

В работе определены дифференцирующие свойства исследованных растворителей. По дифференцирующей способности относительно дифенолов, включая и о-производные, растворители расположились в следующие ряды: ТБС:ДМСО > ИС > ДМСО (по первой гидроксильной группе) и ТБС:ДМСО > ДМСО > ИС (по второй гидроксильной группе). Впервые было показано, что порядок дифференцирующей способности одних и тех же неводных растворителей для первой гидроксильной группы дифенолов может не совпадать с порядком их дифференцирующей способности для второй гидроксильной группы в ряду исследуемых дифенолов. Таким образом, несмотря на большое сходство между моно- и дифеноксидными анионами, в некоторых случаях реакции с их участием следует относить к различным реакционным сериям. Эту особенность необходимо учитывать для понимания относительной последовательности взаимодействия моно- и дифеноксидных анионов, когда используется смесь дифенолов различного строения в реакциях сополиконденсации при синтезе простых полиэфиров в различных АДПР.

Таким образом, полученный большой фактический материал по кислотно-основным свойствам дифенолов в неводных средах, особенно в апротонном диполярном растворителе ДМСО, позволяет в достаточной мере отразить поведение –ОН и –О⁻ групп при неводном титровании, а также лучше понять механизм реакций неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов и ароматических простых полиэфиров.



ПОЛУЧЕНИЕ УРЕТАНДИОЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НЕИЗОЦИАНАТНЫХ ОЛИГОУРЕТАНМЕТАКРИЛАТОВ

Нестерова А.Г.¹, Мустафина А.Р.^{1,2}, Чапала П.П.²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

² ООО «ХАРЦ Лабс»

E-mail: mustafina.aliya@mail.ru

Ключевые слова: олигоуретанметакрилаты, неизоцианатные полиуретаны, уретандиолы.

В современной промышленности уретанметакриловые олигомеры широко применяются благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая адгезия, химическая стойкость и способность к формированию прочных полимерных покрытий. Традиционно их синтез осуществляется с использованием низкомолекулярных изоцианатов, которые, однако, являются токсичными и опасными для здоровья человека и окружающей среды соединениями. Это обуславливает необходимость поиска альтернативных, более безопасных методов получения уретанметакрилатов.

Перспективным направлением является разработка неизоцианатных способов синтеза, которые позволяют избежать применения токсичных изоцианатов. Одним из ключевых этапов такого подхода является использование уретандиолов в качестве промежуточных соединений для последующего получения уретанметакрилатов.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования уретандиолов, полученных путём взаимодействия пропиленкарбоната и этиленкарбоната с различными диаминами: м-ксилилендиамином, 1,5-пентаметилендиамином и этилендиамином. Реакции проводили в среде без растворителя при температуре 70–80 °С. Протекание реакций контролировали методом ИК-Фурье спектроскопии: наблюдалось постепенное снижение интенсивности карбонильной полосы исходного карбоната (1792–1788 см⁻¹) и появление новых пиков в области 1690–1545 см⁻¹, соответствующих образованию уретановых (амидных) связей. Титрование аминного числа подтверждало степень превращения, остаточное содержание свободного амина не превышало 0,1%.

Полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии (¹H и ¹³C) и ИК-Фурье спектроскопии. Дополнительно состав и чистота продуктов подтверждались методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), что позволило идентифицировать основные компоненты реакционной смеси и убедиться в отсутствии побочных продуктов.

Сравнение различных диаминов показало, что этилендиамин обладает наибольшей реакционной способностью, но требует строгого температурного контроля из-за самопроизвольного нагрева. Напротив, реакции с участием м-ксилилендиамина и 1,5-пентаметилендиамина протекают медленнее, однако характеризуются более предсказуемым термическим поведением.

Полученные уретандиолы представляют собой функциональные мономеры, пригодные для дальнейшей модификации метакриловым ангидридом с целью получения олигоуретанакрилатов. На следующем этапе планируется исследование фотополимерных материалов на их основе.



УДК 691.175.3

АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ АКТИВНОГО И ПАССИВНОГО СМЕШЕНИЯ ВЯЗКИХ ТЕРМОПЛАСТОВ И НЕПРЕРЫВНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА В МИКРОКАНАЛАХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕСКИ-ПРЕПРЕГА

Мыктыбеков Б., Данышин К.А., Луппов А.А., Афанасьев Д.В., Шабанов Д.Ю., Козлов Н.Н., Ошмянская А.А.

Федеральное автономное учреждение «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова»

E-mail: bmyktybekov@ciam.ru

Ключевые слова: композит, леска-препрег, аддитивные технологии.

Для оценки эффективного смешения термопласта и филаментов в микроканале проведен расчетно-экспериментальный анализ различных технических решений активного и пассивного смешения вязких термопластов и непрерывного углеродного волокна. В общем случае эти подходы можно разделить на активные и пассивные микроканальные смесители.

Показано, что разработанные методы активного смешения позволяют повысить эффективность перемешивания за счет использования некоторой формы воздействия с внешним источником энергии. В то же время методы пассивного смешения, которые не содержат движущихся частей и не требуют подвода энергии, кроме напора, при определенных условиях, также могут повысить эффективность производства лески-препрега.

На базе проведенного анализа были спроектированы несколько концептов, которые позволили получить леску для анализа прочности напечатанных образцов.

СИНТЕЗ НОВОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛ-2-ЦИАНОАКРИЛАТА И ОКИСЛЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Мясникова М.Е., Костандян Е.С., Серегина Т.С., Дятлов В.А.

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

E-mail: marymyasnikova2002@mail.ru

Ключевые слова: гребнеобразный привитой сополимер, носитель лекарств, диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза, полиэтил-2-цианоакрилат.

В настоящее время особый практический интерес в создании новых усовершенствованных систем внутриклеточной доставки различных лекарств представляют сополимеры полисахаридов и акриловых соединений, имеющие макромолекулы гребнеобразного строения. Биосовместимость полисахаридной основы и наличие боковых цепей, содержащих нуклеофильные атомы азота нитрильных групп, позволяют получать универсальные транспортные системы различных физиологически активных веществ через клеточные мембраны.

Полимерные носители лекарств таргетной внутриклеточной доставки должны обладать двумя основными функциями. Во-первых, они должны иметь в своём составе реакционный сайт для связывания физиологически активного вещества. Во-вторых – функциональные группы, обеспечивающие селективное взаимодействие с клеткой-мишенью.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению структуры гребнеобразных сополимеров, полученных на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы (ДАКМЦ) и полиэтил-2-цианоакрилата. ДАКМЦ была получена в результате реакции периодатного окисления. Процент окисленных звеньев в полимере (степень окисления ($\gamma_{ок}$)) определяли с помощью метода обратного йодометрического титрования. В работе были получены образцы ДАКМЦ, с содержанием окисленных звеньев $\gamma_{ок}$ = 6; 8; 15 и 33 на 100 ангидроглюкозных единиц, которые далее использовали для синтеза гребнеобразного сополимера. Образующиеся в результате окисления альдегидные группы, которые содержатся в основной цепи ДАКМЦ, способны связываться с физиологически активными молекулами, содержащими реакционноспособные аминогруппы.

Далее для получения гребнеобразного сополимера к раствору ДАКМЦ добавляли полимерные цепи полиэтил-2-цианоакрилата. Наличие боковых заместителей, содержащихся в структуре полимера-носителя, способно обеспечивать взаимодействие гребнеобразного полимера с плазмолеммой эукариотических клеток.

Химическое строение полимера-носителя изучали с помощью методов MALDI-TOF масс-спектрометрии, ^{13}C ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии. С помощью калибровочной кривой, построенной по данным элементного анализа на содержание азота в сополимере, было рассчитано количественное содержание поли-2-цианоакрилатных звеньев в образцах.

Таким образом в результате данной работы были синтезированы образцы гребнеобразного сополимера, полученные на основе полиэтил-2-цианоакрилата и диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы с разным содержанием окисленных звеньев. Имеющийся сайт связывания позволяет присоединять к полимеру-носителю и обеспечивать внутриклеточный транспорт широкого спектра физиологически активных соединений, включая плазмиды и мРНК, используемые при создании вакцин.

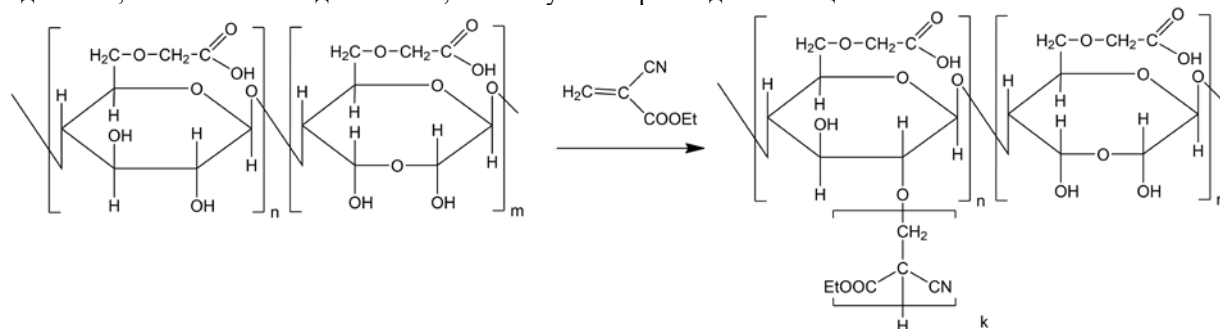


Рисунок 1. Схема синтеза гребнеобразного сополимера на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и полиэтил-2-цианоакрилата



ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – СИНЕРГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Наумова Ю.А.

МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: naumova_yulia@mail.ru

Ключевые слова: эластомерный материал, синергизм, антогонизм, критерий синергизма.

Эластомерные материалы (ЭМ) – особый класс полимерных конструкционных материалов. Три группы входят в их состав – резины с самыми высокими объемами производства и применения, материалы на основе термоэластопластов и пластифицированного поливинилхлорида. Обладая высокоэластическими свойствами, изделия на их основе демонстрируют способность к обратимым деформациям в условиях различных нагрузжений и восстановлению своей формы даже после весьма значительных деформаций в широком диапазоне отрицательных и положительных температур. ЭМ можно отнести к интеллектуальным или «умным» полимерным материалам.

Разработка эластомерных материалов проводится в тесном союзе с решением конструкторских и технологических задач. Формирование состава направлено не только на достижение требуемого комплекса показателей ЭМ с учетом особенностей работы изделия в составе сложных узлов и технических систем, но и на обеспечение перерабатываемости материала в изделие с учетом технологической схемы его производства. С материаловедческой позиции эластомерные материалы – это многокомпонентные, гетерогенные, многофазные, анизотропные системы, включающие, если рассматривать резины, свыше десяти ингредиентов различного целевого назначения. Обращаясь к эмпирическим и логико-теоретическим подходам по определениям систем, их отличительным признакам и классификациям, эластомерные материалы следует рассматривать как синергические системы. Их исследования связаны с решением научно-практических задач по нахождению оптимальных условий протекания технологических процессов и оптимизации свойств, так называемых, плохо организованных (диффузных) систем в аспектах рецептуростроения, поведения в технологических процессах и при эксплуатации изделий.

В докладе приведены методологические принципы научного познания эластомерных материалов как синергических систем, имеющие тройную задачу, связанную с описанием, анализом и предсказанием процессов и явлений, протекающих в эластомерных материалах при реализации синергических эффектов.

Применительно к разработке эластомерных материалов сформулированы ключевые понятия и определения – синергизм, синергический эффект, синергическая система. Описание и анализ синергических эффектов представлен по двум направлениям. Теоретическое направление включает подходы к количественной оценке и прогнозированию эффектов синергизма и антагонизма при формировании технологических и технических свойств эластомерных материалов. Оно основано на применении аппарата математической химии: теории нелинейных дифференциальных уравнений, принципов топологии, теории графов, фрактальной геометрии, с привлечением современных программных продуктов и основных приемов статистической обработки данных и планирования эксперимента. Практикоориентированное направление связано с решением практических проблем в технологии производства изделий из эластомеров и целенаправленной разработкой ЭМ согласно предъявляемым к ним требованиям.

Предложены алгоритмы постановки эксперимента, предваряющего решение научно-технической проблемы повышения качества эластомерных материалов и изделий на их основе. Приведены рекомендации по организации и проведению в лабораторной и промышленной практике экспериментальных исследований многокомпонентных эластомерных материалов, позволяющие при небольшом объеме испытаний получать содержательную и достоверную информацию о комплексе технологических и эксплуатационных показателей ЭМ.

Приведены основные направления реализации синергических эффектов при разработке новых и модификации существующих эластомерных материалов, которые дают возможность без изменения конструкции изделий и технологии их изготовления достичь повышения ресурса работы технических изделий и расширения диапазона условий их эксплуатации.



ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ ПРИ ЭТЕРИФИКАЦИИ АЛКИЛЕНГЛИКОЛЕЙ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Николашкина П.А., Шмелева И.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.

НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом

E-mail: nicp@mail.ru

Ключевые слова: этерификация, катализатор, выход, диметакрилат алкиленгликоля.

Ди(мет)акриловые эфиры алкиленгликолей, в частности диметакрилат этиленгликоля, диметакрилат триэтиленгликоля, диметакрилат диэтиленгликоля и др., приобрели в последние годы большое значение для развития химии и технологии полимеров. Благодаря отсутствию токсичности и сравнительно мягким условиям превращения в высокомолекулярные продукты с широким диапазоном молекулярных и физико-химических свойств без выделения летучих веществ, указанные эфиры являются прекрасным субстратом для применения в качестве связующих армированных пластмасс, лаковых и герметизирующих систем, электроизоляционных компаундов, клеев и других материалов.

Базовая технология получения диметакриловых эфиров основана на взаимодействии метакриловой кислоты с гликолями в присутствии катализирующих агентов кислот природы – неорганические и органические кислоты, катионитные смолы и др. Исследования и подбор высокоэффективных каталитических систем в процессах синтеза диметакрилатов алкиленгликолей в настоящее время весьма актуально. В данной работе исследовались кислотные катализаторы разного типа и их концентрационные факторы воздействия на технологические параметры процесса.

Установлено влияние химической природы и количества катализатора на селективность этерификации гликолей метакриловой кислотой в среде толуола (см. рисунок 1). Показано, что максимальный выход диметакрилата достигается при использовании в качестве катализатора паратолуолсульфокислоты (п-ТСК). Так, при концентрации п-ТСК 10 мас.% от гликоля выход составляет более 95 % и достигается за 2 часа.

Целесообразность применения п-ТСК в исследуемых процессах обуславливается также ее физико-химическими свойствами – низкая коррозионная активность по сравнению, например, с серной кислотой, высокая эффективность и удобство при транспортировке, хранении и технологическом применении, а также отличная растворимость во многих органических растворителях, применяемых в технологических процессах.

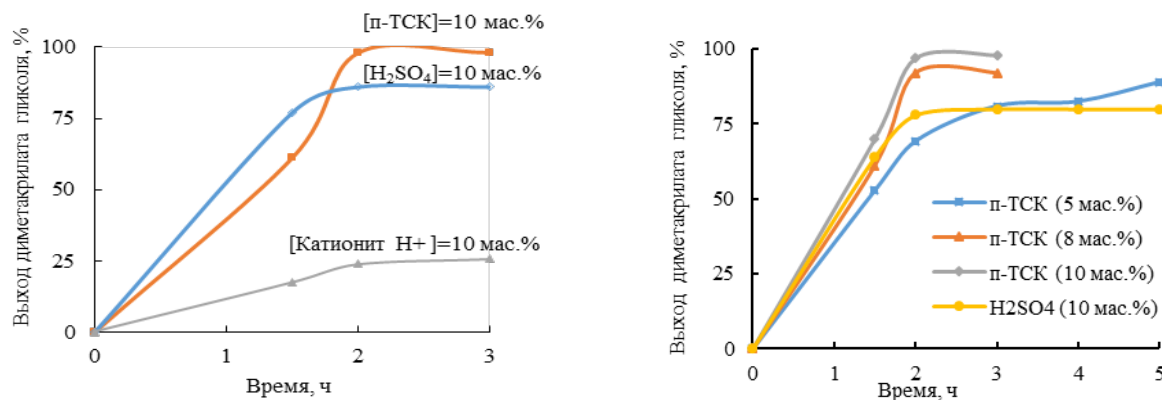


Рисунок 1. – Эффективность катализирующих систем при этерификации алкиленгликолей метакриловой кислотой в среде толуола ($T = (95-110)^{\circ}\text{C}$, [гликоль]:[метакриловая кислота]=1:2,5 мольн., [гидрохинон]=0,5 мас.%)



УДК 546.824-31:546.57

ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИТИТАНОКСИДА, ЛЕГИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Носкова А.С., Саломатина Е.В., Фукина Д.Г., Пискунов А.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: noskova_alna@ro.ru

Ключевые слова: органо-неорганические сополимеры, наноструктурированный полититаноксид, легирование, наночастицы серебра, фотокаталитическая активность, УФ- и видимый свет, фенол.

Очистка промышленных сточных вод с использованием фотокатализа является высокоэффективным и экологичным способом сохранения водных ресурсов планеты. Наиболее востребованным фотокатализатором является диоксид титана анатазной полиморфной модификации. Однако его широкое применение в фотокаталитических процессах сдерживается ограниченным лишь УФ-областью спектра рабочим диапазоном длин волн, сильным рассеиванием света на крупных частицах высокодисперсного TiO_2 и низким квантовым выходом фотоиндуцированной реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, максимальное значение которого в современных материалах не превышает 20 %. Перспективным вектором усиления фотокаталитических свойств TiO_2 является его наноструктурирование в оптически прозрачных полимерных носителях и легирование наночастицами (НЧ) металлов с плазмонным резонансом в видимой области спектра, в частности, НЧ Ag.

В работе получены оптически прозрачные органо-неорганические сополимеры, содержащие наноструктурированный диоксид титана анатазной полиморфной модификации, легированный наночастицами серебра. Синтез проводился поликонденсационно-полимеризационным методом их изопропоксида титана, гидроксиэтилметакрилата и акрилонитрила. Наночастицы серебра получали в полимерной матрице из нитрата серебра посредством облучения образцов ультрафиолетовым светом, за процессом следили спектрофотометрически. Методами РФА и СЭМ было доказано образование наночастиц полититаноксида анатазной полиморфной модификации размером ~10 нм и наночастиц серебра размером 12-30 нм. Комплексное исследование теплофизических свойств наноконкомпозитов. Введение наночастиц серебра в состав органо-неорганических сополимеров приводит к увеличению прочности в 2 раза, деформации при разрыве в 13 раз и снижению температуры стеклования на 60-70°C по сравнению с исходными органо-неорганическими сополимерами. Светопропускание образцов в видимой области спектра составляет 80-90 %. Под действием УФ-облучения в ПТО происходит одноэлектронный переход $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, сопровождающийся обратимым разрывом связи Ti-O, образованием электронно-дырочных пар и, как следствие, активных форм кислорода. Генерирование последних доказано при проведении ЭПР-спектрокопии. Актинометрическим методом установлено, что квантовый выход реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ составляет более 20 %. Принципиально важным является то, что путем изменения природы полимерной матрицы – стабилизатора ПТО и модификацией последнего наночастицами металлов можно снизить ширину его запрещенной зоны с 3,35 эВ до 2,00 эВ, что позволяет использовать световое излучение видимого диапазона для активации фотокаталитических процессов. Фотокаталитическая активность разработанных полимерных наноконкомпозитов была изучена при воздействии УФ- и видимого света на водные растворы фенола (0,018 масс.%). Исследовано влияние различных факторов: природы полимерной матрицы, концентрации ПТО в ней, размеров НЧ серебра, размеров частиц порошков полимерных наноконкомпозитов, соотношения фотокатализатор:фенол – на скорость и глубину его разложения. Установлено, что при облучении водных растворов фенола видимым светом в течение ~ 60 мин при концентрации катализатора в системе 0,5 г/л превращение фенола достигает 80 - 90 %. Методами ИК-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии установлено, что происходит окисление фенола, которое сопровождается практически полным его разложением, что подтверждается результатами анализа общего содержания углерода в воде после завершения процесса. Выявлено снижение этого показателя на 98 % и 87 % за 6 часов воздействия УФ- и видимого света, соответственно. Фотоактивность материалов сохраняется в нескольких циклах использования.

Благодарность

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

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II) НА РЕОКИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА

Овчинников Н.А., Рыбян А.А., Лебедева А.А., Биличенко Ю.В., Полунин С.В.

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

E-mail: nikolay.ko888@yandex.ru

Ключевые слова: кинетика, реокинетика, N-винил-3(5)-метилпиразол, вискозиметрия, координационный полимер, кобальт, комплексы переходных металлов.

Введение комплексов переходных металлов может оказывать существенное влияние на механизм полимеризации. Примером могут служить ионно-координационная полимеризация, использующая комплексы титана (катализаторы Циглера-Натта), металлоценные комплексы (бициклопентадиеновые циркониевые катализаторы), постметаллоценные комплексы поздних переходных металлов, полимеризация ATRP, использующая комплексы одновалентной меди и метатезисная полимеризация, использующая комплексы рутения. Все перечисленные виды полимеризаций претерпевают серьёзное изменение механизма реакции полимеризации при введении десятых долей комплексов переходных металлов. Поэтому важно изучить влияние добавки соединения переходного металла на ход полимеризации в каждом конкретном случае. Поэтому нами была изучена реология полимеризации смеси изомеров N-винил-3(5)-метилпиразола, способных координировать хлорид кобальта (II) по иминному атому азота, в присутствии хлорида кобальта (II). Блочная полимеризация N-винил-3(5)-метилпиразола проводилась с добавлением и без добавления хлорида кобальта (II) в присутствии азобисизобутиронитрила (ДАК) 1 масс. % от массы мономера в качестве инициатора при 70°C в течении 4-х часов (рисунок 1).

Было обнаружено, что присутствие в реакционной смеси хлорида кобальта (II) влияет на ход протекания полимеризации N-винил-3(5)-метилпиразола. Зависимость характеристической вязкости растворов полимера N-винил-3(5)-метилпиразола от температуры полимеризации (50°C, 55°C, 60°C, 65°C, 70°C и 80°C) представляет собой убывающую кривую из-за реакции деполимеризации. При этом скорость реакции полимеризации N-винил-3(5)-метилпиразола в присутствии хлорида кобальта (II) увеличивается с ростом температуры (50°C, 55°C, 60°C, 70°C и 80°C).

Увеличение содержания хлорида кобальта (II) приводило к снижению характеристической вязкости раствора полимера, что объясняется большим числом центров передачи цепи, а значит молекулярная масса получаемого полимера будет ниже. Характеристическая вязкость для поли-N-винил-3(5)-метилпиразола с добавкой CoCl_2 возрастает и становится постоянной при температуре 70 °C. Для поли-N-винил-3(5)-метилпиразола вязкость тоже принимает постоянное значение при температуре 70 °C. Однако при температуре 50°C разница в характеристической вязкости между чистым поли-N-винил-3(5)-метилпиразолом (п-N-ВП) и поли-N-винил-3(5)-метилпиразолом с добавкой CoCl_2 ($\text{Co}(\text{п-N-ВП})\text{Cl}_2$) почти 5-ти кратная. Характеристическая вязкость зависит от молекулярной массы полимера, что позволяет сделать предположение о том, что хлорид кобальта (II) принимает участие в радикальной полимеризации в роли агента передачи цепи, усредняя среднее молекулярно-массовое распределение поли-N-винил-3(5)-метилпиразола.

Исследуя кинетические закономерности полимеризации N-ВП получены зависимости сдвиговой вязкости от времени при разных температурах полимеризации N-винил-3(5)-метилпиразола (50°C, 60°C, 70°C) и смеси N-винил-3(5)-метилпиразола с хлоридом кобальта (II) (50°C, 60°C, 70°C) при содержании хлорида кобальта (II) 3,3 масс. % от массы мономера. Скорость нарастания вязкости в обоих случаях проходит через экстремум: для п-N-ВП при 60°C; для $\text{Co}(\text{п-N-ВП})_2\text{Cl}_2$ при 70°C. Для оценки константы скорости полимеризации были рассчитаны вискозиметрические константы скорости полимеризации для системы N-ВП и N-ВП+ 3,3 масс.% CoCl_2 . Вискозиметрическая константа скорости, в отличие от скорости нарастания вязкости, линейно увеличивается с ростом температуры и не имеет пикового значения.

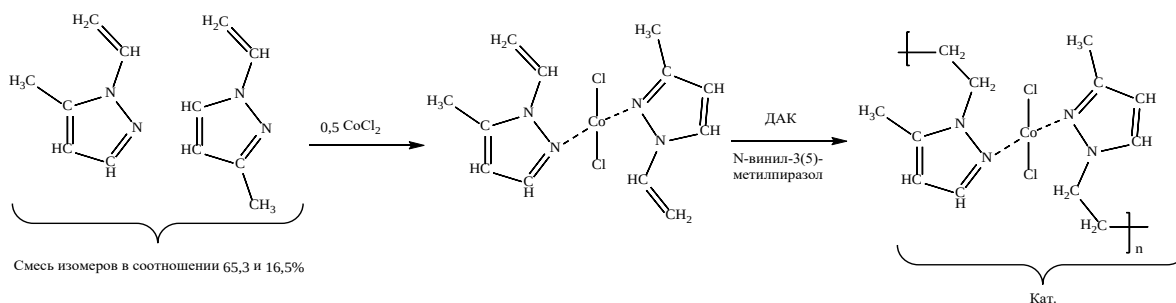


Рисунок 1. Полимеризация N-винил-3(5)-метилпиразола с добавлением хлорида кобальта (II)



УДК 615.47:547.458:615.015

ФОСФАТЫ ДЕКСТРАНА И ПУЛЛУЛАНА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Огородников В.Э.^{1,2}, Пристромова Ю.И.^{1,2}, Шевченко М.А.^{1,2,3}, Кислюк М.В.^{1,2,3}, Лукашевич В.Д.^{1,3}, Юркштович Т.Л.², Бычковский П.М.^{1,2}

¹ Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ»

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ

³ Белорусский государственный университет

E-mail: aharodnikau.u@gmail.com

Ключевые слова: фосфат декстрана, фосфат пуллулана, полисахариды, доставка лекарств.

Разработка эффективных систем доставки лекарств остаётся приоритетным направлением в области химических, медицинских и фармацевтических технологий. Фосфаты декстрана и пуллулана — полисахариды с уникальными биохимическими и физико-химическими свойствами, которые активно исследуемые для применения в системах таргетированной доставки лекарств. Оба материала обладают низкой токсичностью, биodeградируемостью и хорошей биосовместимостью, что делает их перспективными кандидатами для разработки новых методов терапии включая локальную доставку.

В данной работе фосфаты полисахаридов получали в двух системах: ортофосфорная кислота — мочевины и трибутилфосфат — ортофосфорная кислота — оксид фосфора (V) — хлороформ. Оба исходных полимера модифицируются для контролируемого высвобождения лекарственных веществ в различных формах: гидрогелях, капсулах, полиэлектролитные комплексы и др.

Фосфаты декстрана могут быть использованы в виде гидрогелей для локальной доставки лекарств, благодаря их рН-чувствительным свойствам. Это позволяет достигать целенаправленного высвобождения препаратов в специфических условиях, например, в кислой среде опухолевых тканей. Примером такого подхода является разработка фосфатных гидрогелей, содержащих противоопухолевое средство, которые показали значительно повышенную терапевтическую активность и продолжительность действия по сравнению с растворами этого препарата.

Другим примером использования фосфатов декстрана является разработка гемостатических гидрогелей, которые демонстрируют высокую эффективность при кровотечении. В частности, исследования показали, что фосфаты декстрана, образуют гидрогели с выраженными гемостатическими свойствами, и применимы в экстренной хирургии и травматологии. Эти гидрогели обладают достаточной способностью к набуханию и взаимодействуют с компонентами крови, что ускоряет процесс остановки кровотечений.

Еще одним направлением является использование капсул, созданных на основе фосфатов декстрана и пуллулана, для доставки лекарственных веществ. Такие капсулы продемонстрировали высокую эффективность в контролируемом высвобождении, предотвращая быстрый выброс противоопухолевого вещества и обеспечивая длительный терапевтический эффект. Такая форма обладает высокой сорбционной способностью и может быть использована для локального лечения раковых опухолей или других заболеваний, требующих точного дозирования активных веществ.

Не менее значимым направлением является создание полиэлектролитных комплексов, которые образуются при взаимодействии фосфатов полисахаридов с положительно заряженными полимерами, например с хитозаном. Мы показали, что такие комплексы подходят для совместной доставки нескольких препаратов с различными механизмами действия. Например, полиэлектролитные комплексы на основе фосфата декстрана и хитозана могут эффективно удерживать и высвобождать доксорубицин и индометацин. Комбинированная доставка этих препаратов обеспечивает синергетический эффект, снижая побочные эффекты.

Таким образом, фосфаты декстрана и пуллулана представляют собой многообещающие материалы для создания безопасных и высокоэффективных систем доставки лекарств, способных существенно повысить эффективность терапии различных заболеваний.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь (2021–2025 годы, программа «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», грант № 2.2.02.07).



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ АНТИОТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ

Орган В.М.^{1,2}, Пугачёва Т.А.¹, Курбатов В.Г.¹

¹ *ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

² *Московский физико-технический институт*

E-mail: vlada.organ@mail.ru

Ключевые слова: фотолитография, антиотражающие покрытия, термореактивная система.

В наши дни всё больше и больше увеличивается необходимость в компонентах для микроэлектроники, в частности, для производства микросхем, главным процессом создания которых является литография. Как известно, перед нанесением фоторезистов на подложку, предварительно наносят антиотражающие покрытия (АОП), которые позволяют избежать размытия рисунков и различных дефектов, связанных с этим. В процессе фотолитографии наиболее часто применяется нижнее антиотражающее покрытие (BARC – bottom antireflective coating).

Поскольку данные системы представляют собой многокомпонентные и термореактивные композиции, важной задачей является изучение влияния условий их отверждения.

Из полимерной основы были получены композиции в виде 20 %-го раствора в смеси метоксипропанола и метоксипропилацетата, содержащие в качестве сшивающих агентов гексаметоксиметилмеламин (ГМММ) и N,N,N,N-тетраметоксиметилгликолурил (ТММГ) (содержание в композиции составило от 4,3 до 17 % от массы полимера). Катализатором в композиции выступала *n*-толуолсульфоновая кислота (ПТСК). Концентрация ПТСК принимала значения от 2,5 до 10 % от массы отвердителя. Полученные композиции были нанесены на стеклянные подложки и отверждены от 15 до 90 секунд с интервалом 15 секунд при температурах от 140 до 190 °С. Процесс отверждения был изучен с помощью метода золь-гель анализа.

При использовании ГМММ в качестве сшивающего агента установлено, что с увеличением времени отверждения содержание гель-фракции тоже возрастало. Наибольшие количества сшитого полимера наблюдаются при максимальном времени (90 секунд) при всех температурах отверждения. Можно отметить, что при температуре 140 °С и концентрации ГМММ 4,3 % содержание гель-фракции принимало относительно небольшие значения. Данный факт обусловлен низким количеством сшивающего агента, а также невысокой температурой отверждения. В результате сополимер не будет сшиваться и растворится в ацетоне, используемом для экстракции покрытия. Увеличение температуры до 190 °С приводит к тому, что даже при содержании ГМММ 4,3 % количество сшитого полимера находится на уровне 70-80 % после 15 с отверждения. В целом, тенденция для ТММГ является схожей, несмотря на снижение функциональности отвердителя.

Катализатор отверждения также играет существенную роль в композиции. Содержание сетчатого полимера увеличивается с ростом концентрации ПТСК при неизменном количестве отвердителя, как для температуры отверждения 140 °С, так и для 190 °С. В присутствии ГМММ предельное значение гель-фракции в покрытиях, в основном, достигается за 30 секунд и дальше не изменяется. Такая тенденция наблюдается для температуры 190 °С. Используя ТММГ в качестве сшивающего агента, отмечается та же зависимость, как при отверждении 190 °С, так и при 140 °С.

При концентрации ГМММ 17 % начальная скорость отверждения достигает предельного значения при 160 °С. Для композиций, содержащих 4,3 и 8,5 % ГМММ, начальная скорость линейно возрастает в исследуемом диапазоне температур. Тенденция с катализатором приводит к получению более сложных зависимостей, что может быть обусловлено конкуренциями процессов самоконденсации сшивающего агента и конденсации сшивающего агента с олигомерной молекулой.

Следует отметить, что для ТММГ катализатор практически не оказывает влияния на начальную скорость отверждения. Это, вероятно, обусловлено его меньшей склонностью к процессам самоконденсации, по сравнению с ГМММ. При этом начальная скорость отверждения также возрастает с увеличением температуры и содержания сшивающего агента, что наблюдается и для ГМММ. Максимальное значение начальной скорости отверждения наблюдалось при концентрации ТММГ 17 мас. %.

Благодарность

Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.



УДК 616-007.274

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ БИОАКТИВНЫХ ПЛАСТИН ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ОСЛОЖНЕНИЙ ПОСЛЕ ХИРУРГИЧЕСКИХ ВМЕШАТЕЛЬСТВ

Салохеидинова Р.Р., Цыганков Ю.М., Орлова А.А., Новикова С.П.

НМИЦ сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева

E-mail: aaorlova@bakulev.ru

Ключевые слова: послеоперационные осложнения, спаечная болезнь, биodeградируемые пластины, природные полимеры, желатин, лекарственные препараты.

Наиболее частым осложнением после хирургических вмешательств является спаечная болезнь. Спайкообразование представляет собой неизбежный физиологический защитный механизм организма, нацеленный на заживление и предотвращение развития тяжелых осложнений. В клинической практике спайки наиболее часто затрагивают такие ткани и органы, как брюшина, кишечник, матка, сухожилие, перикард, плевра. Спайки могут принимать разнообразные фенотипы, начиная от тонкого слоя фиброзных пленок между соседними тканями и заканчивая смесью фиброзных тканей, кровеносных сосудов и нервов. К числу основных факторов, способствующих формированию спаек, относят оперативные вмешательства, воспаление, инфекции, травмы, кровоизлияния, ишемию, реакцию на инородное тело. Материал, демонстрирующий высокую эффективность в борьбе со спайками, до сих пор не найден.

В 2018 г. в НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева было зарегистрировано медицинское изделие «АНТИСПАЙ-ЛАБ» - противоспачный барьерный материал в виде пленки на основе желатина. В настоящее время ведутся разработки биodeградируемых пластин на основе желатина в сочетании с лекарственными препаратами с противовоспалительными, фибринолитическими, противомикробными свойствами.

Цель работы – оценка эффективности биodeградируемых противоспачных пластин на основе желатина с лекарственными препаратами направленного действия.

В качестве полимерной матрицы выбран природный биodeградируемый полимер белкового происхождения – высокоочищенный желатин (тип Б, 4,3-4,5% водный раствор). В качестве сшивающего агента использовали глутаровый альдегид в микроколичествах. Учитывая патогенетические особенности формирования спаек, в качестве добавок, вводимых в пленочные материалы, выбраны препараты: гепарин (природный полисахарид, широко применяемый в клинической практике, доступный препарат с антикоагуляционным, антиагрегантным, фибринолитическим действием), колхицин (фитопрепарат с противовоспалительными, антимикотическими, антиоксидантными свойствами), ротокан (комбинированный, растительный препарат, входящие в его состав биологически активные вещества обладают противовоспалительным, противомикробным, антисептическим, спазмолитическим действием), ципрофлоксацин (антибиотик широкого спектра действия, обладает противомикробным, бактерицидным действием). Количество вводимого лекарственного препарата рассчитывалось исходя из разовой терапевтической дозы для человека массой 60 кг. В качестве пластификатора использовали глицерин (ПК-94). Образцы получали в виде пористых пластин толщиной 200-300 мкм методом полива вспененного раствора на полипропиленовую подложку. Сушку проводили при комнатной температуре в течение не более 72 часов. Стерилизацию полимерных композиций проводили окисью этилена при 37 °С.

Полученные полимерные биodeградируемые пластины имеют оптимальные, регулируемые функциональные характеристики: сроки деструкции составляют в среднем 20 дней; средняя степень набухания образцов - $637 \pm 45\%$; активное выделение лекарств из пластин наблюдается в первые 3-5 часов (40-70%), далее препараты выделяются пролонгированно более 20 суток. Для оценки безопасности и эффективности разработанных материалов были проведены эксперименты *in vivo* на крысах. Число повторений для каждого состава пластин было $n=5$. Хирургическое вмешательство было имитировано с помощью истирания марлевой салфеткой висцеральной брюшины на передней поверхности слепой кишки и на париетальной брюшине передней брюшной стенки напротив этой кишки. Животные были разделены на 6 групп: 1 группе имплантировалась пластина на основе желатина, 2 группе – пластина на основе желатина с добавкой гепарина, 3 группе – с добавкой колхицина, 4 группе – с добавкой ротокана, 5 группе – с добавкой ципрофлоксацина, 6 группа- контрольная группа. Каждой крысе в место повреждения имплантировали пластину размером 3х4 см. Контрольную группу составляли животные без имплантации пластин. Срок наблюдения составил 30 суток. Спайки оценивали по бальной системе: 0 - нет спаяк, 1 - тонкие и пленчатые, 2 - выраженные и пленчатые, 3 - тяжелые с фиброзом). В контрольной группе наблюдали тяжелые фиброзные спайки. В группе с имплантируемой пластиной на основе желатина спайки были мягкие. В группах с имплантируемыми пластинами на основе желатина с сочетанием различных добавок лекарственных препаратов спайки были тонкие пленчатые или вовсе отсутствовали.

Полученные результаты подтверждают перспективность разработанных материалов и целесообразность введения лекарственных добавок в желатиновую матрицу.



АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНОЕ ИНДИКАТОРНОЕ ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ

Паньков А.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: a_a_pankov@mail.ru

Ключевые слова: индикаторное полимерное покрытие, самоочистка поверхности, автономный режим, антиобледенение, пьезоэлектрический актюатор, модальный анализ.

Разработана математическая модель функционирования и дан численный модальный анализ новых антиобледенительных полимерных покрытий: первое – это пленочный пьезоэлектрический MFC [Patent US 2003/0056351 A1] или IncIDE, MDS-актюаторы [Патенты RU № 2748665, № 2832895, № 2811420, № 2811499, № 2803015] в виде пьезоэлектрической пленки PVDF толщиной около 0.3 мм с расположенными на ее поверхности взаимодействующими встречно-штыревыми электродами (IDE) или электродами в виде плоской двойной спирали, когда между соседними электродами расстояние ≈ 0.5 мм, второе – это полимерная пленка со встроенным, например, в виде плоской спирали оптоволоконным пьезоэлектродлюминесцентным (PEL) датчиком для индикации, локации участков обледенения и самоочистки аэродинамических поверхностей. К выходам двух управляющих электродов пьезоэлектрического, например, MDS-покрытия или к выходам встроенного оптоволоконного PEL-датчика подключен генератор переменного электрического напряжения. При этом на выходе из оптоволоконного PEL-датчика установлен приемник-анализатор информативных интегральных интенсивностей световых сигналов. Антиобледенительная функция полимерных покрытий осуществляется в автоматическом (автономном) режиме посредством термомеханического актюаторного воздействия на присоединенный к поверхности покрытия слой (корку) льда и лишь на тех локальных участках покрытия, где толщина присоединенного слоя льда достигла заданного критического значения и, как следствие, возник резонансный режим колебаний «самоочистки». Контроль качества очистки от обледенения поверхности PEL-покрытия осуществляется по алгоритмам цифровой обработки информативных световых сигналов на выходе из оптического волокна PEL-датчика. В результате достигается повышение эффективности и контроль удаления обледенения на аэродинамических поверхностях, особенно для протяженных поверхностей; энергоэффективность антиобледенительного полимерного покрытия повышается из-за локальности и самоконтроля процесса очистки от обледенения. Модальный анализ осуществлен в пакете конечно-элементного анализа ANSYS на основе численного решения связанной краевой задачи электроупругости об установившихся вынужденных электромеханических колебаниях представительной ячейки антиобледенительного индикаторного полимерного покрытия. Представлены результаты расчета собственных частот и форм колебаний представительной ячейки антиобледенительного покрытия, амплитудно-частотные характеристики механических напряжений на границе покрытие/лед для различных значений толщины присоединенного слоя льда с целью нахождения задаваемого значения частоты управляющего электрического напряжения на выходах электродов в зависимости от установленной, например, 2 мм критической толщины корки льда для начала самоочистки 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

ДЕФЕКТОСКОПИЯ ПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРА ВСТРОЕННЫМ ОПТОВОЛОКОННЫМ ДАТЧИКОМ **Паньков А.А.**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: a_a_pankov@mail.ru

Ключевые слова: полимер, встроенный оптоволоконный датчик, брэгговская решетка, дефектоскопия, интегральное уравнение Фредгольма, численное моделирование.

Изготовление композиционных «материал-конструкций» как сложных иерархических технических систем с использованием современных аддитивных технологий происходит в несколько этапов, на каждом из которых возможно образование дефектов: расслоений, непроклеев, локальной пористости, трещин и зон неполного отверждения связующего, подмятий, искривлений, разрывов и дефектов пропитки армирующих волокон при формовании, характерных для соответствующей технологической стадии. Это обуславливает сложность возникающей задачи дефектоскопии и многообразие используемых для ее решения методов индикации и диагностирования дефектов внутри таких конструкций из композиционных материалов. Актуальность решения проблемы непрерывного мониторинга состояния ответственных высоконагруженных полимерных композиционных конструкций обусловила появление и интенсивное развитие встроенных систем неразрушающего контроля. «Информкомпозиаты» со встроенной системой самоконтроля посредством функциональных сенсорных элементов для регистрации и контроля параметров своего состояния являются основой перехода авиационной техники на качественно новый уровень безопасности и надежности ее эксплуатации.

Представлены математические модели диагностики деформаций, индикации и локации технологических дефектов (микропор) в полимерном материале с использованием встроенного оптоволоконного датчика с протяженной малоотражательной брэгговской решеткой. Диагностика основана на результатах измерения на выходе из оптоволоконного информативного «светового спектра» - функции коэффициента отражения брэгговской решетки от длины «падающей» на нее световой волны. Численная обработка светового спектра осуществлена по решению интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода, когда его решение – «деформационный спектр» в виде функции плотности распределения осевых деформаций вдоль чувствительного участка оптоволоконного датчика. Разработан алгоритм численной обработки деформационного спектра для случаев, когда чувствительный участок оптоволоконного датчика расположен в полимерном материале в деформационной «зоне возмущений» дефекта в виде сферической полости; диагностируемые параметры - размер и расположение дефекта относительно известной длины и расположения чувствительного участка. Представлены результаты численного моделирования стационарных и нестационарных световых и деформационных спектров, действительного поля деформаций вдоль чувствительного участка оптоволоконного датчика при различных диагностируемых расстояниях от чувствительного участка до центра сферической полости в полимерном материале.

Благодарность

Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2023-0006).



ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРЕПРЕГА НА КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМЕ

Паньков А.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: a_a_pankov@mail.ru

Ключевые слова: полимерный композит, вакуумная инфузия, препрег, деформационная анизотропия, численное моделирование.

Метод вакуумной инфузии широко используется при изготовлении полимерных композитных конструкций, в частности, аэрокосмической техники, одна из основных операций которого – плотная укладка армирующих тканей, например, стеклоткани или углеткани слой за слоем на заданную криволинейную форму оснастки. При этом происходит неоднородное изменение первоначальных ориентаций нитей ткани, что существенным образом влияет на прочностные, жесткостные и резонансные характеристики каждого слоя и, в целом, изготовленной полимерной композитной конструкции. Это обуславливает актуальность разработки математических моделей процесса выкладки и деформирования препрега с учетом технологических особенностей.

Разработана математическая модель деформирования препрега (ткани) при выкладке на криволинейную поверхность оснастки в рамках теории геометрически нелинейного изгиба тонкой ортотропной пластинки с сильной анизотропией. Слой стеклоткани ТР-400 полотняного плетения смоделирован однородным слоем в виде тонкой гибкой пластинки с эффективными ортотропными упругими свойствами, главные оси анизотропии которой – основа и уток ткани ориентированы по осям декартовой системы координат. Уравнение деформируемой изогнутой срединной поверхности слоя ткани получены с учетом геометрической нелинейности задачи и, как следствие, наличием продольных и сдвиговых деформаций срединной поверхности в плоскости слоя. Осевые и сдвиговую деформации срединной поверхности слоя ткани записаны через компоненты перемещений точек ее срединной поверхности вдоль координатных осей; напряжения в срединной поверхности удовлетворяют уравнениям равновесия и выражены через функцию напряжений. Получены аналитические решения для компонент полей перемещений и сдвиговых деформаций ткани как однородного слоя с эффективными упругими свойствами в зависимости от заданной функции криволинейной поверхности. Рассмотрен предельный случай преобладания сдвиговых деформаций над осевыми деформациями ячеек при выкладке слоя ткани на криволинейную форму. Численное моделирование осуществлено для выкладки ткани на криволинейные поверхности в виде параболоида вращения и гиперболического параболоида. В сравнении даны картины искривлений нитей в плоскости слоя для различных случаев взаимных ориентаций главных направлений анизотропии ткани и главных осей поверхности выкладки в виде гиперболического параболоида, в частности, при совпадении соответствующих главных направлений анизотропии и главных осей поверхности. Выявлены закономерности изменений ориентаций и взаимных углов между нитями при выкладке ткани на заданную криволинейную поверхность.

Благодарность

Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2023-0006).



УДК 677.494

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ФОРМЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Передний В.Е., Молоканов Г.О., Селякова Д.Ю., Карпенко С.П., Шульгин А.В., Молоканова О.А.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: vvv2021dp@gmail.com

Ключевые слова: полипропилен, шунгит, мастербатч, экструзия, механические свойства.

Композиты с добавлением шунгита находят применение в различных сферах, включая производство техники для эксплуатации в экстремальных условиях, компонентов авиационных двигателей, износостойких нагревательных покрытий, а также отделочных материалов для помещений. Кроме того, такие материалы обладают антибактериальными свойствами и используются в системах фильтрации воды. При этом стоит учитывать, что введение наполнителя для обеспечения функциональных свойств, может оказывать как положительное, так и негативное влияние на механические характеристики итоговых полимерных композиционных материалов (ПКМ). Анализ влияния шунгита на деформационно-прочностные свойств ПКМ на основе волокнообразующего полимера лег в основу настоящей работы.

Модельной полимерной матрицей был принят широко используемый в России полипропилен марки «Бален 01030» (ПАО «Уфаоргсинтез», г. Уфа). В качестве наполнителей использовались дисперсный шунгит (ООО «Никатор», г. Серпухов) и мастербатч на его основе, с содержанием 60 % шунгита и 40 % материала носителя – полипропилена.

ПКМ были получены методом экструзии с использованием лабораторного двухшнекового компаундера Xplore MC 15 HT с добавлением наполнителя в концентрациях 0,1 %, 1 %, 10 %. Разрывные испытания проводились на основе ГОСТ 6611.2-73 и ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) с помощью универсальной испытательной машины Instron 34-TM10 и плоских пневматических зажимов для неё. В ходе испытаний контролировались следующие величины: растягивающая нагрузка при разрыве, прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, модуль Юнга, прочность при разрыве в пределе текучести и относительное удлинение в пределе текучести.

Введение шунгита в двух формах (порошок и мастербатч) приводит в постепенному снижению прочности и удлинения при разрыве ПКМ с повышением концентрации наполнителя. При этом отмечено повышение предела текучести и удлинения при пределе текучести ПКМ с увеличением концентрации наполнителя не зависимо от его формы.

Благодарность

Исследования выполнены на базе Научно-образовательного центра «Полимерные и композиционные материалы SmartTextiles» Балтийского федерального университета имени И. Канта (НОЦ «ПКМ ST» БФУ).



ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИСМАЛЕИМИДОМ

Петренко А.А., Юрьева Т.М., Глобин Б.С., Клушин В.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

E-mail: alinazelens@yandex.ru

Ключевые слова: возобновляемое сырье, биомасса, 2,5-бис(гидроксиметил)фуран, 2,5-фурандикарбоновая кислота, полиуретаны.

Полиуретаны нашли широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств, таких как высокая долговечность, надежность, износостойкость, механическая прочность, низкая диэлектрическая проницаемость, эластичность, а также устойчивость к химическим воздействиям и экстремальным температурным условиям. Эти материалы используются в качестве покрытий, эластомеров, пенопластов, адгезивов и герметизирующих составов. Полиуретаны могут быть классифицированы как термопласты или реактопласты в зависимости от типа химической структуры и способа полимеризации. Процесс синтеза полиуретанов включает реакцию полиприсоединения между молекулами диизоцианатов и полиолов, что позволяет создавать материалы с заданными характеристиками.

В предыдущем исследовании были разработаны полиуретановые клеевые композиции на основе возобновляемых сырьевых ресурсов. В качестве альтернативы традиционным полиолам, полученным из нефтепродуктов, были использованы производные 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ), включая 2,5-бис(гидроксиметил)фуран (БГМФ) и 2,5-фурандикарбоновую кислоту (ФДКК), из которой был синтезирован полиэфир-полиол.

Эти полиуретаны содержат фурановые звенья в своей структуре, которые способны участвовать в реакции Дильса-Альдера с бисмалеимидными соединениями. Обратимый характер данной реакции позволяет создавать полиуретаны с «эффектом самозаживления». Это свойство обеспечивает способность полимера восстанавливать механические повреждения при воздействии температуры или ультрафиолетового излучения без значительного ухудшения прочностных характеристик.

Модифицированные бисмалеимидом полиуретановые композиции исследовались как клеевые материалы и конструкционные полимеры. Прочностные характеристики клеевых соединений модифицированных полиуретанов превысили аналогичные показатели немодифицированных образцов. Применение данных полиуретанов в качестве конструкционных материалов ограничено из-за их хрупкости, что обусловлено высокой степенью кристалличности. Для повышения эксплуатационных характеристик этих материалов были разработаны композиционные системы, включающие древесную муку в качестве наполнителя. В результате испытаний прочность при разрыве полученных композитов достигла 4,63 МПа.

В результате исследования были синтезированы полиуретановые композиции на основе возобновляемых ресурсов. Модификация полиуретана привела к увеличению прочности клеевого соединения по сравнению с исходным немодифицированным полимером. Полученные материалы демонстрируют высокую восстановительную способность, сохраняя более 90% исходной прочности после разрушения. Несмотря на относительно низкую пластичность, данные полиуретаны могут быть использованы в качестве матрицы для композитов с дискретным наполнителем, пригодных для вторичной переработки.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта "Наука и университеты" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2024-152/1 в лаборатории "Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами".



УДК 678

МОДИФИКАЦИЯ ГЛИЦЕРИНОМ ПОЛИЭФИР-УРЕТАНАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Петренко Д.С., Юрьева Т.М., Глобин Б.С., 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.

В условиях ускоренного развития современного общества возрастает потребность в инновационных материалах, способных заменить традиционные. Среди перспективных альтернатив выделяются слоистые пластики, обладающие высокими физико-механическими характеристиками, коррозионной стойкостью, устойчивостью к агрессивным средам, низкой плотностью, экономичностью производства, долговечностью и возможностью создания материалов с заданными свойствами. Однако переработка и утилизация этих материалов сопряжены с экологическими вызовами.

Ранее были исследованы матрицы на основе производных 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), получаемого из возобновляемых источников биомассы. Окисление 5-ГМФ приводит к образованию 2,5-фурандикарбоновой кислоты (2,5-ФДКК), которая может заменить терефталевую кислоту в синтезе полиэфиров.

В рамках данной работы была проведена модификация полиэфир-уретанакрилата (ПЭУА) путем введения глицериновых звеньев в структуру полимера. Наличие трех гидроксильных групп в молекуле глицерина способствует формированию разветвленной структуры полимерной цепи.

На основе полученного модифицированного связующего были синтезированы композиционные материалы с добавлением тканей из хлопка, крапивы и базальта. Физико-механические свойства полученных композитов были исследованы и сопоставлены с характеристиками материалов на основе не модифицированного ПЭУА. Результаты испытаний показали, что композиты на основе модифицированного ПЭУА обладают прочностными характеристиками, сопоставимыми с ранее синтезированными материалами. Прочность при изгибе композитов, армированных базальтовым волокном, увеличилась до 239,31 МПа.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта "Наука и университеты" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2024-152/1 в лаборатории "Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами".



ОЦЕНКА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПТФЭ-КОМПОЗИТОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ УСЛОВИЙ НАГРУЖЕНИЯ ТРЕНИЯ

Петрова П.Н., Исакова Т.А., Маркова М.А., Федоров А.Л.

Институт проблем нефти и газа ФИЦ ЯНЦ СО РАН

E-mail: ppavlina@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, износ, углеродные наполнители.

Исследования и разработки эффективных триботехнических полимерных материалов являются важным направлением для снижения потерь на трение и износ в технических системах. В этой связи, актуальным становится изучение процессов их трения и их количественная оценка. Параметры трения и износа не являются внутренними характеристиками материала, они сильно зависят от условий испытаний и компоновки трибологической системы с конкретной геометрией контакта. К задачам испытаний на трение относятся, в основном, оценка триботехнических показателей материалов, таких как износ и коэффициент трения, а также других характеристик, например, температура в зоне контакта, которая часто является определяющей для выявления области работоспособности полимерного материала для конкретных приложений. В данной работе приводятся результаты триботехнических испытаний ПКМ на основе ПТФЭ, модифицированные углеродными волокнистыми наполнителями (УВ) различного типа и размера частиц, при изменении условий нагружения трения согласно ГОСТ 11629-75, ГОСТ Р 50-54-107-88 на разных машинах трения с различными схемами трения (универсальная трибомашина УМТ-3 и экспериментальная установка по схеме трения «палец-диск»; машина трения ИИ-5018 по схеме - «палец-торец диска», «диск-диск»). В качестве наполнителей выбраны дискретные углеродные нановолокна (УНВ) с маркировкой УНВ-01, УНВ-02, УНВ-03 производства Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, полученные методом каталитического пиролиза двух типов смесей углеводородов на никель-медных катализаторах, и углеродный волокнистый активированный наполнитель марки УВИС-АК-П производства ООО «НПЦ «УВИКОМ» (Россия). Для получения ПКМ рассмотрены две технологии введения УВ в полимерную матрицу: 1) простое смешение УВ с ПТФЭ в лопастном смесителе; 2) совместная механоактивация компонентов в планетарной мельнице.

Установлено, что использование технология № 2 при получении ПКМ приводит к повышению значений деформационно-прочностных показателей и снижению скорости массового изнашивания ПКМ по сравнению с композитами, полученными по технологии простого смешения. Улучшение механических свойств ПКМ повышает сопротивление материала к пластической деформации и замедлению образования и распространения трещин на поверхности износа, что приводит к повышению износостойкости ПКМ. Для определения интенсивности изнашивания ПКМ в период установившегося трения трибоскопирования проведены их испытания в разных временных интервалах по разным схемам трения при нагрузке 160–200 Н и скорости скольжения 0,2 м/с. Показано, что основной износ ПКМ закономерно происходит в течение первого часа испытаний, при этом скорость изнашивания ПКМ при использовании схемы трения «палец-торец диска» больше в 5–6 раз по сравнению с трением по схеме «палец-диск». Установлено, что износ ПКМ при повторном старте снижается в 4,3–9 раз по сравнению с первым циклом испытаний, с увеличением количества циклов процесса трения их износостойкость повышается на порядок. Трибоиспытания в условиях нарастающей нагрузки в процессе трения с 200 до 500 Н износ композита состава ПТФЭ+5 мас.% УВ показали, что этот композит после первого часа испытаний практически выходит на стационарный режим с практически нулевым износом при данных условиях нагружения. Это свидетельствует об эффективности использования данного композита как триботехнического полимерного материала, характеризующего повышенным сопротивлением пластическим деформациям. Проведением факторного эксперимента при изменении нагрузочно-скоростных параметров трения показано, что композиты, модифицированные УНВ-02, характеризуются повышенной износостойкостью. Однако, проведением триботехнических испытаний при отрицательной температуре показано, что наиболее износостойкими являются ПКМ с содержанием микроволокон УВИС-АК-П, что обусловлено формированием более шероховатой структуры на поверхности трения композита за счет сохранения волокнистой структуры наполнителя в процессе получения ПКМ. Путем измерений температуры в предположительно и поверхностных слоях ПКМ на основе ПТФЭ в процессе трения на различном расстоянии от зоны фрикционного контакта металлополимерной трибосистемы определены приближенные данные о температуре непосредственно в зоне трения.

Благодарность

Работа выполнена в рамках ГЗ Министерства науки и высшего образования РФ (рег. № 122011100162-9) с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.



УДК 691.175.5/8

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА L-ПОЛИЛАКТИДА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

Пикурова Е.В., Бояндин А.Н., Тюлькина Е.Н., Суханова А.А.

Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева

E-mail: vitaelen@gmail.ru

Ключевые слова: мономер, полилактид, 1,4-оксатиан-2-он, 1,4-диоксан-2-он, полимеризация.

Наиболее востребованными полимерами для изготовления изделий биомедицинского назначения являются такие полиэфиры гидроксикислот, как полилактид, поли-ε-капролактон, полидиоксанон и сополимеры. Регулирование молекулярной и надмолекулярной структуры биоразлагаемых полимеров позволяет управлять физико-химическими и физико-механическими характеристиками материалов, а также кинетикой их биodeградации. Это дает возможность подбирать оптимальный состав и структуру материала для разработки широкого ассортимента биомедицинских изделий.

Для синтеза L-лактида использовали молочную кислоту различных производителей, а также полученную в нашей лаборатории в результате культивирования микромицета *Rhizopus oryzae*. L-лактид получали термической поликонденсацией исходной молочной кислоты (при постепенном повышении температуры от 120 °С до 180 °С и понижении давления от 300 до 50 мбар) с последующей каталитической деполимеризацией и отгонкой олигомерного полилактида (230 °С, 30 мбар, 1 % 2-этилгексаноата олова (II)). Синтез двух лактонов, содержащих гетероатомы в основной цепи соответствующей карбоновой кислоты – 1,4-диоксан-2-она (диоксанона) и 1,4-оксатиан-2-она (оксатианона) – проводили по известным методикам.

Полученные мономеры были использованы для синтеза полилактида и его сополиэфиров методом полимеризации с раскрытием цикла. В результате проведенных экспериментов получена серия образцов L-полилактида, сополимеров L-лактида с диоксаном (ПЛ/ДО), оксатианом (ПЛ/ОТ) и капролактоном (ПЛ/КЛ). По данным гель-проникающей хроматографии оценили средневесовую молекулярную массу (Мв) полученных полимеров, по результатам ДСК установили их температуры плавления.

В зависимости от состава и условий синтеза, получены образцы полимеров со средневесовой молекулярной массой в пределах от 13 до 183 кДа. Оптимальными условиями сополимеризации были: 150 °С, 10 мбар, 65 ч и 180 °С, 10 мбар, 3 ч. По данным ДСК, полимеры характеризовались температурами плавления от 137 до 188 °С. Также, исследованы процессы переработки биоразлагаемых полимеров растворно-реагентными методами в пленки.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках гос. задания Минобрнауки России, номер темы FEFE-2024-0027.



СИНТАКТНЫЕ ПЕНОМАТЕРИАЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ВСПЕНИВАЮЩЕЙСЯ ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ «СПМ-ППЭ-1»

Платонов М.М., Бабин А.Н.

ООО «Научно-исследовательский центр «Современные полимерные материалы»

E-mail: platonov@nic-spm.ru

Ключевые слова: эпоксидный состав, пеноматериал, память формы.

Синтактные пеноматериалы на эпоксидной основе находят широкое применение в различных отраслях в том числе авиационной, судостроительной, а также при изготовлении конструкций из полимерных композиционных материалов. Основным способом получения таких пеноматериалов является наполнение термореактивного связующего газонаполненными (полыми) микросферами с последующим отверждением при комнатной температуре или при нагревании. Недостатком такого подхода, является высокая вязкость композиции, образующейся при смешении микросфер со связующим и как следствие ограничение по наполнению и относительно высокие плотности таких материалов, как правило, не менее 500 кг/м³.

Разработан эпоксидный пеноматериал, формообразование которого происходит за счет расширения полимерных микросфер при температуре 130-160 °С с последующим отверждением эпоксидной матрицы в том же диапазоне температур. Готовое изделие из пеноматериала может быть получено как формованием в металлической оснастке, так и механической обработкой отвержденного пеноматериала.

Основа вспенивающийся композиции «СПМ-ППЭ-1» эпоксидная диановая смола. В качестве отвердителя используется фенолформальдегидная смола с ускорителем. Вспенивание системы осуществляется за счет термопластичных акриловых микросфер с углеводородным вспенивающим агентом. В качестве наполнителя используется модификатор «М-1» собственного производства, представляющий собой полиуретановые частицы «ядро-оболочка», модифицированные эпоксидными смолами. Рецепт композиции оптимизирован таким образом, чтобы начало желирования системы при температуре 130-160 °С наступало после полного вспенивания полимерных микросфер.

Готовая композиция «СПМ-ППЭ-1» при комнатной температуре представляет собой гибкий пленочный материал толщиной 1-3 мм с липкостью на уровне коммерческих препрегов. Материал может быть использован как в индивидуальном виде, так и при формовании совместно с препрегами, имеющими схожие условия отверждения.

На основе композиции «СПМ-ППЭ-1» при вспенивании в формообразующей оснастке, могут быть получены синтактические пеноматериалы с плотностью 900-300 кг/м³.

Отличительной особенностью вспененного материала, является возможность восстановления первоначальной формы после деформации (эффект памяти формы). Так, например, образцы после испытания на сжатие были прогреты при температуре 140 °С в течение 30 минут. Образцы полностью восстановили начальную геометрию. Вероятно, эффект наблюдается за счет создания повторного давления в полимерных микросферах в синтактном пеноматериале после нагрева выше температуры стеклования эпоксидной матрицы.

В настоящее время материал находит применение при производстве лопастей и несущих элементов конструкции БПЛА и как упрочняющий материал в составе трехслойных металлических и композитных изделий.

Прочностные свойства материала определяются плотностью. Так при 5% деформации пеноматериалов, при испытании на сжатие напряжение сжатия имеет следующие значения в зависимости от плотности: 700 кг/м³ – 25,9 МПа, 600 кг/м³ – 20,1 МПа, 500 кг/м³ – 15,5 МПа, 400 кг/м³ – 10,1 МПа, 300 кг/м³ – 5,6 МПа. При этом зависимость напряжения сжатия от деформации, например, для плотности 600 кг/м³ имеет следующие значения: 5% – 20,1 МПа, 10% – 23,7 МПа, 20% – 24,8 МПа, 30% – 26,9 МПа, 40% – 30,7 МПа, 50% – 38,1 МПа. При нагружении до значений порядка 5% область упругой деформации, точка текучести – переход от упругого поведения к пластическому около 8% деформации. Благодаря использованию в составе пеноматериала полиуретановых частиц «ядро-оболочка», при испытании на сжатие материал не разрушается даже при деформации до 50 %. Возможно, роль полиуретановых частиц связана с остановкой роста микротрещин. Повторное испытание на сжатие, восстановленных термообработкой образцов, показывает сохранение прочностных свойств на уровне 85-40% в зависимости от плотности исходного пеноматериала.



УДК 541.18.04; 544.023.2

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ МЕМБРАНЫ-ПОДЛОЖКИ ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ НА СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Плиско Т.В., Бурть Е.С., Бильдюкевич А.В.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

E-mail: plisko.v.tatiana@gmail.com

Ключевые слова: нанофильтрация, ультрафильтрация, композиционные мембраны, полиамид, межфазная поликонденсация.

Нанофильтрация представляет собой баромембранный процесс разделения, который находит применение для удаления солей жесткости из воды, очистки воды от фармацевтически активных веществ, пестицидов, гормонов, красителей, многовалентных металлов, а также выделения солей лития из его природных рассолов. Наиболее эффективными мембранами для нанофильтрации являются композиционные мембраны, состоящие из ультратонкого плотного и аморфного селективного слоя полиамида (ПА) ($<0,2$ мкм) и пористой мембраны-подложки. В большинстве случаев тонкий селективный слой на основе ПА, который определяет основные транспортные свойства композиционных мембран (проницаемость и селективность), формируется методом межфазной поликонденсации (МП) между двумя реакционноспособными мономерами (многофункциональные амин и хлорангидрид карбоновой кислоты) на поверхности пористой мембраны-подложки. Известно, что формирование селективного слоя методом межфазной поликонденсации значительно зависит от физико-химических свойств мембраны-подложки: среднего размера пор, степени пористости, степени гидрофильности, степени шероховатости, заряда поверхности и ее химического состава.

В работе установлено влияние двух типов модификации мембраны-подложки на основе полисульфона (ПСФ) полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ) различной молекулярной массы на формирование ультратонкого ПА слоя методом межфазной поликонденсации: при введении ПДАДМАХ в осадительную ванну в процессе получения мембраны-подложки методом инверсии фаз способом мокрого формования и при формировании промежуточных слоев на основе ПДАДМАХ методом адсорбции.

Установлено, что адсорбция ПДАДМАХ на поверхности мембраны-подложки из ПСФ и увеличение молекулярной массы ПДАДМАХ приводит к уменьшению среднего размера пор, степени пористости, угла смачивания по воде и параметров шероховатости поверхности. Показано, что нанесение промежуточного слоя ПДАДМАХ перед формированием селективного слоя ПА методом межфазной поликонденсации приводит к уменьшению толщины селективного слоя (с 104 нм до 49-77 нм), снижению угла смачивания по воде, увеличению положительного заряда поверхности, увеличению степени сшивания ПА слоя, уменьшению среднего размера пор и степени шероховатости поверхности селективного слоя композиционных мембран. Показано, что композиционные мембраны с промежуточным слоем на основе ПДАДМАХ характеризуются более высокой проницаемостью по воде ($8,6-11,4$ л·м⁻²·ч⁻¹·атм⁻¹ по сравнению с $4,2$ л·м⁻²·ч⁻¹·атм⁻¹ для исходной мембраны), более высоким коэффициентом задерживания сульфата магния (93-98% по сравнению с 92% для исходной мембраны), полиэтиленгликоля с $M_n=300$ г·моль⁻¹ (98% по сравнению с 96% для исходной мембраны) и красителей с большим органическим катионом, более высоким коэффициентом разделения Mg^{2+}/Li^+ (18-38 по сравнению с 8 для немодифицированной мембраны) и более высокой устойчивостью к загрязнению в процессе нанофильтрации.

Установлено, что введение ПДАДМАХ в осадительную ванну и увеличение его концентрации до 0,15 мас.% приводит к снижению удельной производительности по воде с 260 л·м⁻²·ч⁻¹·атм⁻¹ до $177-198$ л·м⁻²·ч⁻¹·атм⁻¹, повышению коэффициента задерживания поливинилпирролидона К-30 ($M_n=40\,000$ г·моль⁻¹) с 77% до 80-86% и гидрофилизации мембраны-подложки (угол смачивания по воде уменьшается с 55° до $30-52^\circ$). Установлено, что введение ПДАДМАХ в осадительную ванну при получении мембраны-подложки методом инверсии фаз приводит к значительному повышению проницаемости композиционных мембран за счет снижения толщины ПА слоя и увеличению коэффициента задерживания по сульфатам магния и кальция, хлоридам магния и кальция, хлориду натрия, красителям благодаря увеличению степени сшивания ПА слоя и увеличению его положительного заряда.

Таким образом, модификация мембраны-подложки с использованием ПДАДМАХ является эффективным способом регулирования процесса формирования тонкого селективного слоя методом межфазной поликонденсации, что позволяет увеличить проницаемость и селективность композиционных мембран для нанофильтрации.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №Х23ИНДГ-010.



ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ПАССИВАТОРЫ СУСПЕНЗИИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ МЕЛКОЩЕЛЕВОЙ ИЗОЛЯЦИИ

Плотников Д.С.¹, Малкова К.А.¹, Бокова Е.С.¹, Евсюкова Н.В.¹, Терашкевич Д.И.²

¹ Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина

² ООО «ПТ-Инжиниринг»

E-mail: esbokova@ya.ru

Ключевые слова: химико-механическая планаризация, мелкощелевая траншейная изоляция, интерполимерные комплексы, пассиваторы, селективная суспензия

Одна из актуальных задач современной микроэлектроники, связанная с необходимостью повышения плотности упаковки транзисторов, решается с помощью технологии мелкощелевой изоляции (STI (Shallow Trench Isolation)). Технология STI включает в себя процесс нанесения на полупроводниковую кремниевую пластину слоя нитрида кремния (Si_3N_4), протравливание в нем неглубоких щелей и заполнение их изолирующим материалом, в качестве которого используют оксид кремния (SiO_2). Как и в случае производства обычных полупроводников, обязательной операцией в технологии STI является химико-механическая планаризация (ХМП) поверхности пластин, цель которой в данном случае заключается в полном удалении слоя SiO_2 с поверхности Si_3N_4 и выравнивание его над изолирующими щелями.

Процесс ХМП STI требует особых селективных водных суспензий на основе абразивных частиц оксида церия (CeO_2) и специальных пассивирующих добавок (Huang, Y., Tsai, H. Chemical Mechanical Polishing for Ultra-Thin Films: A Review. Journal of Materials Science and Technology, 2020. – No. 36(3), P. 327-338; Zhang, Y., Zhang, H. Advances in Chemical Mechanical Polishing of Low-k Dielectrics for Advanced Technology Nodes. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2022. – No. 35(1), P. 92-99). Роль оксида церия заключается в реакции химического взаимодействия с оксидным слоем, его размягчением и механическим удалением с помощью полирующих дисков, с одновременной минимальной химической активностью по отношению к слою нитрида, что обеспечивается введением в суспензию пассиватора, обеспечивающего селективность скорости удаления оксида кремния по отношению к скорости удаления нитридного слоя. Как правило, в эффективных суспензиях такая селективность может достигать от 30 до 100.

В качестве пассиватора известно использование полиакриловой кислоты (ПАК), которая являясь слабой анионной кислотой посредством электростатической адсорбции способна взаимодействовать с частицами оксида церия, обеспечивая высокую скорость удаления SiO_2 и снижая скорость удаления нитрида. Недостатком применения ПАК является достаточно слабая пассивация нитридного слоя, что вызывает его частичную эрозию, а также излишнее удаление оксида кремния из щелевой изоляции. В этой связи перспективным представляется использование в качестве пассивирующего агента продуктов реакции взаимодействия ПАК с неионогенными полимерами, такими как полиэтиленоксид (ПЭО), поливиниловый спирт (ПВС) и др. Известно, что в кислой и слабокислой области значений pH , где диссоциация карбоксильных групп ПАК подавлена, между ней и ионогенным полимером образуются гидрофилизированные ассоциаты или интерполимерные комплексы (ИПК), стабилизированные кооперативной системой водородных связей.

Цель работы – анализ возможности использования в качестве пассивирующего агента для водной суспензии оксида церия ИПК на основе ПАК и ПЭО. В качестве объектов исследования использовали суспензию CeO_2 KCS3100 (pH 5-6,5) (Япония), в которую дополнительно вводили ПАК (Mr 50000) и ПЭО (Mr 78000).

Выявлено, что при подкислении суспензии до pH 3,5-4 она не теряет своей агрегативной устойчивости, при этом методами турбидиметрического титрования и вискозиметрии установлено, что в ней формируется гидрофилизированный ИПК ПАК-ПЭО.

При испытании модифицированной суспензии в процессе ХМП пластин со слоем SiO_2 и пластин со слоем Si_3N_4 методом оптической интерферометрии определены скорости планаризации и рассчитана селективность скорости удаления оксида и нитрида кремния, которая составила 40:1. Методом лазерной дефектоскопии установлено, что применение модифицированной суспензии позволяет снизить число дефектов на полируемых полупроводниковых пластинах.

Полученные результаты высокой селективности скоростей удаления и минимальное число дефектов на полируемых пластинах, по-видимому, связаны со специфической сетчатой структурой ИПК на основе ПАК-ПЭО, которая более эффективно пассивирует нитридный слой и защищает его от эрозии и проникновения абразивных частиц CeO_2 .



УДК 544.02; 544.03

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СМЕСИ С ДОБАВКОЙ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА

Подзорова М.В.^{1,2}, Тертышная Ю.В.^{1,2}, Овчинников В.А.¹, Кондрев В.С.¹

¹ *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

E-mail: mariapdz@mail.ru

Ключевые слова: полибутиленадипаттерефталат, полилактид, поликапролактон, свойства, биодegradация, гидролиз, фотодеструкция.

Растущий интерес к новым материалам для передовых областей применения, таких как биомедицина или упаковка, в последние годы привлек внимание к биоразлагаемым полимерным смесям. В целом, переработка полимерных смесей представляет интерес как для исследовательских групп, так и для промышленных компаний, поскольку это простой, недорогой и масштабируемый способ улучшения свойств исходных полимеров. Большинство коммерческих полимерных смесей не смешиваются, представляя собой две отдельные фазы. Однако и в этом случае они обладают очень полезными свойствами. В зависимости от термодинамики системы, условий обработки и состава смесей могут происходить изменения свойств. Смешивание биоразлагаемых полимеров является одним из способов получения новых композиционных материалов. Исследование материалов при воздействии различных агрессивных факторов может дать общее представление о свойствах и дальнейшей области их применения. Например, полиэтиленовые пленки активно применяются при мульчировании почв, но исследователи отмечают, что плохая утилизация таких пленок может не только снижать урожайность, но и образовывать микропластик.

В данной работе испытания проводились на пленочных образцах на основе биоразлагаемых полимеров полибутиленадипаттерефталата (ПБАТ) марки TH801T (Shanghai Hengsi New Material Science, Китай) и полилактида (ПЛА) (4043D, Nature works, США) с добавлением поликапролактона (ПКЛ) (Полиморфус (ESUN 600C), Китай). Содержание ПКЛ в матрице ПБАТ и ПЛА составляло 10, 20, 30 мас. %. В процессе изучения композиций использовались такие методы исследования, как дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия.

В настоящем исследовании основное внимание уделяется ПБАТ и его смесям. В основном ПБАТ используется для изготовления компостируемых материалов в сельском хозяйстве. Хотя этот материал доказал свою компостируемость, его поведение при контакте с водой еще до конца не изучено. В прошлом подчеркивалось, что ПБАТ подвергается гидролизу, однако пути разложения все еще неясны. Впрочем, гидролитической деструкции также подвержен ПЛА. При этом как было отмечено выше смеси полимеров могут обладать другими свойствами и проявлять синергию. Влияние гидролиза на смесь ПБАТ/ПКЛ и ПЛА/ПКЛ подтверждается проведенными исследованиями. Результаты показывают, что происходит деструкция в первую очередь ПБАТ и ПЛА, что подтверждается ИК-спектроскопией и методом ДСК.

Рассматривая процесс биодegradации, стоит отметить, что разрушение материала в основном происходит за счет действия ферментов и химико-физических факторов. В первую очередь происходит фрагментация полимеров на частицы с более низкой молекулярной массой в результате абиотических реакций, то есть окисления, фотодegradации или гидролиза, или биотических реакций, т. е. разложения микроорганизмами. Хотя сложные эфиры, например ПБАТ или ПЛА, которые теоретически легко гидролизуются микробными ферментами, разрушаются труднее, чем полигидроксиалканоаты, которые являются алифатическими сложными полиэфирами. После 28 дней инкубации в почве отмечается изменение температуры плавления всех полимеров, что свидетельствует о деструкции материала. После 90 дней отмечается значительное разрушение материала ПБАТ/ПКЛ и отсутствие возможности дальнейшего испытания. Происходит повышение температуры плавления компонентов, особенно ПКЛ и степени кристалличности, что свидетельствует о начале разрушения материала после воздействия почвы. Биодegradация ПЛА легко протекает в среде компоста, особенно во время термофильной фазы процесса компостирования, характеризующейся относительно высокими температурами. В связи с этим композиты ПЛА/ПКЛ подвергаются воздействию почвенной среды, но в меньшей степени, чем смеси ПБАТ/ПКЛ.

Фотодеструкция является не менее важным фактором окружающей среды, оказывающим воздействие на полимерные материалы. Фотодegradация включает в себя естественную способность большинства полимеров к постепенной реакции с атмосферным кислородом в присутствии света. Влияние фотодеструкции на смеси ПБАТ/ПКЛ и ПЛА/ПКЛ подтверждается проведенными исследованиями. При этом отмечается, что смеси ПЛА/ПКЛ, наоборот, больше подвержены влиянию данного фактора.



ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Подзорова М.В.^{1,2}, Тертышная Ю.В.^{1,2}

¹ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: mariapdz@mail.ru

Ключевые слова: вторичный полиэтилен, полилактид, поликапролактон, структура, биodeградация.

На сегодняшний день твердые бытовые отходы (ТБО), в том числе полимерные, вызывают проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. Отходы полимерных материалов составляют сотни миллионов тонн ежегодно. Одним из направлений решения проблем с полимерными отходами, являются: совершенствование технологий их утилизации и вторичного использования, улучшение производства с низким углеродным выбросом, налаживание производства и потребления биоразлагаемых полимеров и разработка композиций на их основе. Рециклинг полимеров является одной из актуальных задач современности, что, прежде всего, связано с огромным количеством пластика по всему миру, который несет серьезную экологическую угрозу, а также угрозу жизни и здоровью населения.

Говоря про переработку или вторичное применение полимеров важно отметить, что они во многом не обладают такими же свойствами, что и исходные полимеры. В связи с этим наиболее перспективно исследование их влияния при добавлении в полимерные композиты. Также, во многих промышленных процессах существует ряд переменных, которые необходимо контролировать, чтобы обеспечить получение качественного материала.

В данном исследовании испытания проводились на пленочных образцах на основе полиэтилена низкой плотности (маркой 15803 – 020, Россия) с добавлением биоразлагаемых полимеров таких, как полилактид (ПЛА) (4043D, Nature works, США) и поликапролактон (ПКЛ) (Полиморфус (ESUN 600C), Китай). Содержание ПЛА и ПКЛ в смесях составляло 30 мас.%. Также в смеси было добавлено вторичное полимерное сырье – 30 мас. % вторичного промышленного полиэтилена низкой плотности (ПЭНПвт). В процессе изучения композиций использовались такие методы исследования, как дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, оптическая микроскопия.

Исследование термической стойкости материалов крайне важно с точки зрения не только дальнейшей переработки, потенциального применения, термической утилизации, но и в целом жизненного цикла материалов. Кинетика термической деструкции может помочь в понимании механизмов деградации и анализе процесса термической деструкции. При изучении методом ТГА было установлено, что в смесях заметны две стадии разложения, которые характеризуют полимерные матрицы, так полиэтилен имеет максимальную температуру деструкции 470 °С, вторичный полиэтилен около 490 °С, полилактид 365 °С, поликапролактон 417 °С. В смесях с содержанием 30 мас.% ПЭНПвт максимальная температура деструкции полиэтилена составляет около 485 °С.

Добавка вторсырья не более 30 мас. %, а также жесткоцепного полимера – полилактида, повлияло на изменение свойств материала. Так, за счет наличия в композиции гибкоцепного ПЭ и вторичного полиэтилена кристалличность полилактида увеличивается. Изменение свойств смеси при добавлении ПКЛ также отмечается. В целом добавка ПЭНПвт изменяет теплофизические характеристики и увеличивает максимальную температуру деструкции.

В связи с присутствием в смесях биоразлагаемых полимеров в данной работе проводился анализ влияния почвенной среды на полученные материалы. После инкубации в почве в течение 120 дней отмечается деструкция материала содержащего поликапролактон. ПКЛ хорошо подвергается биодеструкции, так различные виды бактерий (например, *Brevibacillus*, *Bacillus*, *Streptomyces*, *Clostridium*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus* и *Comamonas*) и грибов (например, *Cladosporium*, *Debaryomyces*, *Eupenicillium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium*, *Pullularia* и другие) были идентифицированы как микроорганизмы, разлагающие ПКЛ. Изучение морфологии образцов после почвы показало, что появляются микротрещины, эрозии, потемнения, на образцах с поликапролактоном присутствуют следы мицелия. Несмотря на то, что ПЭНПвт не является биоразлагаемым, но при его добавлении композиционный материал становится более доступным для микробиоты почвы благодаря изменению структуры, наличию межфазных слоев. Показано влияние вторичного полиэтилена на процесс деградации полученных образцов, происходит снижение массы при его наличии в смеси. Величина потери массы оказалась наибольшей у образца с содержанием 30 мас.% ПЭНПвт и 30 мас.% ПКЛ. После испытаний отмечается снижение температуры деструкции для всех материалов и их компонентов. На ИК-спектрах смеси, содержащей ПКЛ отмечается усиление интенсивности области 3500-3000 см⁻¹, происходит изменение в области 1700-1500 см⁻¹.



УДК 678.5.046

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Веверис А.А., Беспалова Е.Е., Полибина Н.А., Шумаков А.А.

АО «Препрег-Современные композиционные материалы»

E-mail: n.polibina@umatex.ru

Ключевые слова: углеродное волокно, термопластичная полимерная матрица, полиэфирэфиркетон, полиамид, полипропилен, термопластичный препрег.

В настоящей работе представлен обзор полимерных композиционных материалов на основе термопластов и непрерывного углеродного волокна и изделий из них. Приведены общие сведения о технологиях изготовления однонаправленных безутковых термопластичных препрегов, двусторонних тканых препрегов на основе инженерных и суперконструкционных полимерных матриц, филамента для 3D печати на основе непрерывного углеродного волокна и термопластичных матриц.

Термопластичные полимерные композиционные материалы (ТПКМ) в настоящее время становятся востребованными в различных отраслях промышленности. Основными преимуществами термопластичных матриц традиционно считаются: высокая удельная прочность, удельная жесткость, трещиностойкость; ударопрочность; сокращения времени цикла производства; снижение энергопотребления; возможность вторичной переработки использованных материалов; нетоксичность.

Среди широкого спектра термопластичных матриц наиболее перспективными являются высокотемпературные полиарилэфиркетонные (ПЭК) матрицы, которые привлекают химической стойкостью, ударопрочностью, износостойкостью, а также низкотемпературные матрицы на основе полиамида (ПА) и полипропилена (ПП), отличающиеся оптимальным соотношением стоимости и уровня эксплуатационных характеристик. Композиционные материалы на основе термопластов группы ПЭК являются перспективными для многих отраслей промышленности благодаря уникальному комплексу свойств: высокой термостойкости, ударопрочности, возможности автоматизации технологии изготовления изделий, возможности сварки и т.д. Тканые и UD-препреги на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), армированные углеродным волокном, являются перспективным ТПКМ, уже используемым в авиастроении.

Среди процессов изготовления полуфабрикатов на основе армированных термопластичных матриц отдельно выделяют суспензионные порошковые процессы, в которых осуществляется пропитка наполнителя водной дисперсией термопласта, при которой частицы полимера удерживаются в армирующем волокне капиллярным эффектом и трением. С использованием данной технологии изготавливаются UD-препреги на основе термопластичной матрицы для последующей автоматизированной выкладки методами AFP/ATL/ATP, намотки и т.п., а также филамент для 3D печати на основе непрерывного углеродного волокна.

По расплавной (экструзионной) технологии изготавливаются термопластичные препреги на основе углеродной ткани (переплетение сатин или саржа) с односторонним или двусторонним наносом. Из препрега изготавливают консолидированные пластины, которые методами штамповки, сварки, гибки перерабатываются в конечные изделия.

Основными областями применения ТПКМ являются авиационная, космическая, нефтехимическая и нефтегазовая, автомобильная, электротехническая промышленные отрасли.

Благодарность

Настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2024-011 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



АНАЛИЗ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ В БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Полоник В.Д., Наумова Ю.А.

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

E-mail: volf505@mail.ru

Ключевые слова: полимерно-модифицированное битумное вяжущее, бутадиен-стирольный термоэластопласт, термограмма.

Нефтяные битумы благодаря своим ценным технико-экономическим показателям являются одними из наиболее широко применяемых нефтепродуктов в строительной индустрии. Как показывает анализ данных, в основном, они применяются в дорожной отрасли при выполнении работ по строительству, ремонту и реконструкции автомобильных дорог, мостов, тоннелей и аэродромов.

Вследствие возрастания нагрузок на автомобильные дороги, применение нефтяных битумов в качестве вяжущих не обеспечивает требуемый уровень долговечности асфальтобетона. Для улучшения эксплуатационных показателей битумных вяжущих ключевыми производителями данной продукции реализуется модификация битумов с применением различных полимерных материалов, в качестве которых наиболее широко применяются термоэластопласты (ТЭП) типа стирол-бутадиен-стирол. Однако, при производстве полимерно-модифицированных битумных вяжущих данные модификаторы в условиях длительного воздействия высокой температуры подвержены деградации, что приводит к потере ценных эксплуатационных характеристик вяжущего.

Вследствие этого, применение термоэластопластов нового поколения для модификации дорожного битума является актуальной задачей.

Целью данной работы проведение сравнительного анализа модифицирующего действия дивинил- α -метилстирольного термоэластопласта по отношению к традиционно применяемым ТЭП с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Объектами исследования выступали полимерно-модифицированные битумные вяжущие (ПМБВ), содержащие в качестве модификатора дивинил-ароматические термоэластопласты (бутадиен-стирольный термоэластопласт линейного (СБС – образец для сравнения) и радиального строения, бутадиен- α -метилстирольный радиальный термоэластопласт (ДМСТ-30Р)). Использовали битум марки БНД 70/100 содержащий предельные и ароматические углеводороды (УВ), смолы и асфальтены 4,2, 25,4, 43,8 и 26,6 мас. %. Исследования проводились в среде аргона в интервале температур от -100°C до 200°C при скорости нагрева $10^{\circ}/\text{мин}$.

Исследования микроструктуры ПМБВ проводились для выявления и анализа термокинетических фазовых процессов кристаллизации и плавления и процессов стеклования. Для исходного битума и вяжущих наблюдалось четырехстадийное развитие микроструктуры образцов. Введение ТЭП в битуме сопровождалось смещением температур, при которых наблюдались релаксационные и фазовые переходы, и более высокими значениями изменения теплового потока.

Анализ полученных термограмм показал, что для ПМБВ, содержащего ДМСТ-30Р, низкотемпературный α -релаксационный переход, соответствующий температуре стеклования (T_g) насыщенных УВ битума, расположен при более низких температурах по сравнению с образцом, содержащим СБС. Так, T_g у объекта исследования, содержащего ДМСТ-30Р, составляет $-41,5^{\circ}\text{C}$, тогда как у образца сравнения – $-39,3^{\circ}\text{C}$. При этом значение изменения теплоемкости: $-0,23$ и $-0,36$ Дж/(г·К), соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что ПМБВ, содержащие ДМСТР, более устойчивы действию низких температур, чем вяжущие, модифицированные СБС. Более значимый модифицирующий эффект при введении ДМСТ-30Р наблюдается и в области $30-110^{\circ}\text{C}$, где зафиксировано образование организованных структур, сопровождаемое выделением тепла, с последующим плавлением кристаллической фазы. Пик, отвечающий температуре плавления у образца ПМБВ с ДМСТ-30Р, составляет $100,2^{\circ}\text{C}$, тогда как у образца сравнения – $96,0^{\circ}\text{C}$. Полученные данные свидетельствуют о меньшей подверженности ПМБВ, содержащих ДМСТ-30Р, действию повышенных эксплуатационных температур в асфальтобетонном покрытии, что позволит замедлить процесс образования колеи пластичности и, тем самым, увеличить межремонтный срок эксплуатации дороги.

Таким образом, при сравнении полученных термограмм можно сделать вывод об идентичности механизмов модифицирующего действия рассмотренных винил-ароматических ТЭП в дорожном битуме, а преимущество дивинил- α -метилстирольного радиального термоэластопласта перед дивинил-стирольными ТЭП можно связать с более широкой температурной областью проявляемой высокоэластичности ДМСТ-30Р и его лучшей совместимостью с парафин-нафтовыми компонентами битума.



УДК 547.495.1

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН НА ОСНОВЕ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИ-ИЗОЦИАНАТА, ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА И МОНОСПИРТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Полонский В.А.^{1,2}, Зайцев С.Д.¹, Печников А.В.^{1,2}

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

² ООО НПФ «Лаборатория огнезащиты»

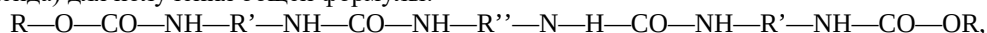
E-mail: metrik.vlad@gmail.com

Ключевые слова: реология, тиксотропия, толуилендиизоцианат, гексаметилендиамин, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, монобутиловый эфир триэтиленгликоля.

Для регулирования реологии жидких систем покрытий в основном используются органически модифицированные бентониты, диоксиды кремния, гидрогенизированное касторовое масло и полиамидные воски. Недостатком этих веществ является то, что они обычно представляют собой сухие твердые вещества, предварительной подготовки. Так было обнаружено, что полифункциональные органические соединения, имеющие в своей структуре уретановые и мочевиные группы, находят широкое применение в качестве модификаторов реологии в эпоксидных, уретановых и акриловых системах.

В качестве таких соединений выступают алкил(арил)замещенные мочевины, полученные путем взаимодействия диамина, диизоцианата и моногидроксилсодержащих соединений. Основным механизмом действия данных соединений заключается в формировании трехмерной структуры за счет водородных связей, которые реверсивно разрушаются в результате сдвига.

В настоящей работе нами предлагается синтезировать реологические добавки мочевиноуретановой природы на основе промышленно доступных компонентов: 2,4 – толуилендиизоцианата, гексаметилендиамина и моноспиртов различной природы (2-этоксэтанол, 2-бутоксэтанол, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, монобутиловый эфир триэтиленгликоля, 1-гексанол). Взаимодействие данных реагентов проводили при мольном соотношении компонентов 1 к 2 и 1 к 1 в среде безводного ДМСО (диметилсульфооксида) для получения общей формулы:



где: R – остаток гидроксил содержащего компонента, R' – остаток 2,4 – толуилендиизоцианата, R'' – остаток гексаметилендиамина.

В результате был получен ряд алкил(арил)замещенных мочевины с различным набором свойств. Они представляли собой жидкости от желтого до темно-янтарного цвета, различной вязкости. Данные добавки исследовались в наполненных системах на основе акриловых смол, где нашли применение в качестве регулятора реологических свойств.



ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОЙ МАТРИЦЫ

Полотнянщиков К.С., Светличный В.М., Ваганов Г.В., Попова Е.Н., Иванькова Е.М., Юдин В.Е.

Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ - ИВС

E-mail: konstantin.polotn@gmail.com

Ключевые слова: волокнистые композиты, нанокompозиты, пенополиимиды, терmostойкость, терmostойкость.

Разработка новых легких материалов, обладающих при этом высокой прочностью и терmostойкостью, является одной из наиболее актуальных проблем в таких областях, как авиа- и судостроение. Одним таких классов материалов являются полимерные композиционные материалы. Лидирующее место среди них занимают полимерные композиты на основе непрерывных углеродных или органических волокон и терmostойких полимерных связующих, таких как полиимиды. При этом, при получении таких материалов возможно применение комбинаций различных типов наполнителей.

В данной работе получены прочные высокотерmostойкие композиционные материалы при использовании прекурсора полиимида на основе 4,4'-диаминодфенилметана (ДАДФМ), ацилированного этиловым диэфиром 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ), одностенных углеродных нанотрубок и нетканого полиимидного волокна «Аримид-Т». Порошкообразный форполимер с введенными углеродными наночастицами наносили на слои полиимидного волокна, каландрировали их при 120°C для получения препрегов, после чего препреги стопкой помещали в закрытую форму и проводили термическую обработку для получения пористой полиимидной структуры.

Плотность полученных композиционных материалов составляет 210-220 кг/м³, индекс терmostойкости t_5 (соответствующий 5% потере массы образца и началу термодеструкции) для полученных образцов составляет 546-555°C. Показано, что введение ОСУНТ в количестве до 0.2% (масс.) в систему позволяет увеличить разрушающее напряжение при изгибе от 7,7 до 12,7 МПа, а модуль упругости возрастает от 147 до 260 МПа. Таким образом, полученные пенокомпозиты обрадуют высокими механическими характеристиками и терmostойкостью при низкой плотности, и перспективны для применения в авиа- и судостроении.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-20001) и регионального гранта Санкт-Петербургского научного фонда.



УДК 678.686

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ

Полунин С.В.¹, Горбунова И.Ю.¹, Шутов В.В.¹, Константинова Д.А.¹, Атамас К.А.¹, Шапагин А.В.²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

E-mail: mcnion@gmail.com

Ключевые слова: кинетика, фазовый распад, эпоксидная смола, энергия активации, отверждение.

Эпоксидные смолы широко применяют в качестве связующих для изготовления полимерных композиционных материалов, использующихся для изделий автомобильной, авиастроительной и судостроительной промышленности, благодаря хорошей адгезии ко многим подложкам, к угле-, стекло- и органо-волокам. Однако изделия на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) характеризуются хрупкостью и относительно невысокой трещиностойкостью, что ограничивает сферы их применения. Для модификации эпоксидных полимеров (ЭП) с целью повышения их физико-механических характеристик применяют суперконструкционные термопласты, такие как полисульфон (ПСФ), полиэфиримид (ПЭИ) и полиэфирсульфон (ПЭС). Термопластичный модификатор полностью растворяют в ЭО, получая истинный раствор. В процессе отверждения в смеси ЭО-термопласт, как правило, происходит фазовый распад. Разделение фаз обусловлено ростом молекулярной массы ЭО при повышении степени сшивки. Образующаяся гетерогенная структура, где одна фаза обогащена термопластом, а другая реактопластом, обуславливает повышение ударной вязкости и трещиностойкости в модифицированных системах.

Термопластичный модификатор оказывает существенное влияние на процесс отверждения. В частности, модифицированные эпоксидные связующие характеризуются повышенным временем гелеобразования. Это связано с тем, что термопласт разбавляет реакционноспособную систему и повышает ее вязкость. Момент формирования сетки химических связей по всему объему реакционной смеси можно определить методом ротационной и осцилляционной реометрии, а также диэлектрической спектроскопии. Оценить кинетику гелеобразования можно по константе нарастания вязкости. Примечательно, что этот параметр оказывается ниже, чем у чистой эпоксидной смолы только до момента разделения фаз, а далее принимает значения близкие к немодифицированному связующему. Фазовый распад фиксируют на зависимости сдвиговой вязкости или модуля потерь от времени отверждения – наблюдается замедление роста или некоторое снижение данных параметров. В этот момент процесс отверждения перестает быть гомогенным и носит гетерогенный характер. Зная значения константы нарастания вязкости при трех температурах, можно рассчитать энергию активации начальной стадии отверждения. Если в термопластичном модификаторе присутствуют реакционноспособные концевые группы, например гидроксильные или аминные, то значение энергии активации оказывается ниже, по сравнению с немодифицированным ЭО. Это связано с реакционной способностью данных концевых групп, что позволяет термопласту встраиваться в формирующуюся сетку. Однако, при высоком содержании термопластичного модификатора (15–20 м.ч. на 100 м.ч. ЭО) энергия активации растет. Это также связано с проявлением эффекта разбавления терморективной системы, что показано в работе на примере использования таких модификаторов как ПСФ и ПЭС.

Энергию активации можно рассчитать также по данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Известно, что процесс отверждения эпоксиаминных связующих удовлетворительно описывается кинетическим уравнением второго порядка на начальном этапе отверждения. По зависимости степени конверсии от времени отверждения в линейных координатах можно определить константу скорости реакции и соответственно энергию активации. Используя безмодельные изоконверсионные методы Фридмана и Вязовкина, также удастся рассчитать зависимость энергии активации от степени конверсии. В данной работе показано, что изменение этого параметра, определенного различными методами – кинетическим и реологическим – при варьировании концентрации ПЭИ в связующем на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДДС) соотносится друг с другом. Для этой системы также отмечено: чем больше содержание ПЭИ, тем раньше происходит стеклование в процессе отверждения. Вероятно, это связано с сужением области высокоэластичности на диаграмме Гиллхема.

Достоверную информацию о фазовой структуре дает метод сканирующей электронной микроскопии. В работе показано, что в ЭП, модифицированном ПЭИ структура относится к типу «матрица-дисперсия», где квазисферические частицы обогащены термопластом. Чем выше концентрация ПЭИ, тем больше количество и размер фазовых частиц. Это связано с тем, что более концентрированная система оказывается ближе к критической концентрации на изотерме отверждения при ее пересечении бинодалью в процессе отверждения. Таким образом, фазовый распад инициируется на более ранней стадии химической реакции, то есть при более высокой диффузионной подвижности компонентов. Напротив, система ЭД-20-ПЭС характеризуется гомогенной структурой в связи с повышением совместимости компонентов в системе ЭО-ПЭС при введении ДДС.



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Полякова О.Ю.¹, Дорошкевич А.С.², Прудченко А.П.¹, Протасевич Ю.С.¹

¹ Институт физико-органической химии и углеродов им. Л.М. Литвиненко

² Объединенный институт ядерных исследований

E-mail: oksii-polyakova@mail.ru

Ключевые слова: нанотрубки, металлоксидные катализаторы, CCVD-метод, нанопорошок.

Истощение традиционных энергетических ресурсов за последние десятилетия привело к поиску новых возобновляемых источников электроэнергии. В данном аспекте адсорбция атмосферной влаги, как потенциальный канал отбора энергии из внешней среды, является перспективным направлением. На данный момент широко используются функциональные системы на основе нанопорошков оксида алюминия, диоксида циркония и титана, способные осуществлять преобразование энергии процесса конденсации атмосферной влаги в электрический ток, однако состав их функционального слоя требует оптимизации ввиду относительно низкой электропроводности среды в пространстве между наночастицами. Использование углеродных нанотрубок при создании гибридных нанокompозитных полимерных материалов является решением данной задачи. Большая удельная поверхность, высокая адсорбционная емкость, возможность масштабирования различной структуры и наличие системы сопряженных π -связей, позволяющих электрону практически свободно передвигаться по поверхности нанообъекта, делают углеродные нанотрубки перспективным объектом для придания нанокompозитам электропроводящих свойств.

В работе рассмотрена технология получения катализаторов роста многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), методики синтеза и очистки МУНТ, создания полимерного композита на основе поливинилового спирта с различными концентрациями МУНТ. Исследование проводящих свойств, полученных углеродных нанотрубок в составе нанокompозитного материала, является целью данной работы.

МУНТ были синтезированы методом каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD-метод) с использованием металлоксидных катализаторов общего состава: Ni, Co/CaCO₃, приготовленных методом полимеризованных комплексных предшественников (МОК-ПКП). CCVD-синтез многостенных углеродных нанотрубок проводили в трубчатом реакторе при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (газ-носитель – Ar, газ-прекурсор углерода – коммерческая пропан-бутановая смесь). Затем проводили кислотную очистку УНТ от аморфной фазы, МОК и носителя катализатора. Полноту удаления темплата проверяли, определяя зольность полученных углеродных образцов. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, полученный углеродный материал представляет собой однородный по структуре массив многостенных углеродных нанотрубок диаметром 25 – 50 нм, обладающий проводящими свойствами.

Углеродный нанокompозит получали путем смешивания водного раствора поливинилового спирта с различным количеством МУНТ при постоянном перемешивании. Полученную суспензию наносили на стеклотекстолитовую подложку с золотыми электродами и высушивали при комнатной температуре.

В ходе исследования были синтезированы МОК роста углеродных нанотрубок, подобраны оптимальные условия синтеза и очистки МУНТ. Изучены проводящие свойства полимерного композитного материала с различными концентрациями МУНТ (0,25; 0,5; 0,75 и 1 мас. %). Выявлено, что максимальное напряжение 290 мВ достигается при введении 0,5 мас. % многостенных углеродных нанотрубок в раствор полимера. Установлено, что оптимальной является концентрация МУНТ 0,5 мас. %.

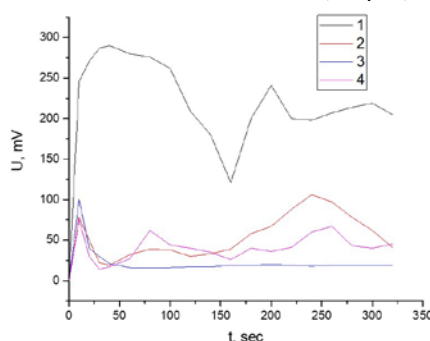


Рисунок 1. Временные зависимости напряжения углеродного полимерного композита при максимальной влажности и разной концентрации МУНТ: 1 – 0,5 мас. %; 2 – 0,75 мас. %; 3 – 1 мас. %; 4 – 0,25 мас. %

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 541.64:544.169

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЗАРЯДОМ НА ПОВЕРХНОСТИ

Пономарева Д.А., Каманцева А.С., Серхачева Н.С., Прокопов Н.И.

МИРЭА - Российский технологический университет

E-mail: d89169750510@yandex.ru

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, дзета-потенциал, катионные частицы, стимулчувствительные полимеры.

Сегодня все чаще для получения полимерных суспензий используют гетерофазную полимеризацию в присутствии амфифильных сополимеров в качестве альтернативы традиционным поверхностно-активным веществам (ПАВ). Причем среди широкого разнообразия таких сополимеров часто отдают предпочтение сополимерам, полученным одним из методов квазиживой (контролируемой) радикальной полимеризацией, так как в этом случае на конце цепи сохраняется активный центр, который может возобновить реакцию полимеризации с образованием блок-сополимера с заданной архитектурой цепи и молекулярной массой. Наиболее непритворным и универсальным типом такой полимеризации является полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ). Кроме того, определенная природа звеньев, входящих в состав амфифильного сополимера, может придавать будущим частицам интересные свойства, например, чувствительность к pH или температуре. К таким сополимерам относят сополимеры, содержащие звенья положительно заряженного поли(N,N-диметиламиноэтилметакрилата) (ПДМАЭМА). Водные катионные полимерные суспензии, содержащие в своем составе вышеупомянутые звенья, представляют собой объекты, широко применяемые в самых разных областях, это и биомедицина, и строительная сфера, и экологическая сфера, и многие другие.

Для получения таких суспензий в настоящей работе выбрали эмульсионную полимеризацию в присутствии сополимеров ПДМАЭМА, содержащего звенья метилакрилата (МА). Сополимеры получали ОПЦ-полимеризацией в массе. Содержание МА в реакционной смеси составило 5 или 10 % мольн. Смесь содержала мономер(ы), инициатор, динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) (10^{-2} моль/л) и ОПЦ-агент, S-(2-циано-2-пропил)-S-додецилтретиокарбонат (ДДКЦПК) (3×10^{-2} моль/л). Реакцию проводили в ампулах, которые дегазировали четыре раза путем повторения циклов замораживания-оттаивания, в атмосфере инертного газа при 80 °C в течение 24 часов до полной конверсии.

Катионные частицы с положительным зарядом получали эмульсионной полимеризацией стирола (Ст) (объемн. соотношение Ст : вода = 1 : 10). Водная фаза представляла собой раствор сополимера П(ДМАЭМА-со-МА) (1 % масс. на массу мономера), полученный при pH = 3. ДАК (1,5 % масс. на массу мономера) растворяли в Ст. Две фазы смешивали при постоянном перемешивании в течение 30 минут. Далее эмульсию переносили в круглодонную колбу, разогретую до 70 °C, снабженную системой продувки азотом. Полимеризацию вели в течение 4 часов. На протяжении реакции отбирали пробы для определения конверсии Ст. Реакция, проводимая в присутствии сополимера с большим содержанием звеньев МА, протекала с меньшей скоростью, конверсия составила 68 % и небольшим содержанием коагулюма (до 2 %), а в присутствии второго сополимера конверсия составила 83 % и суспензия была устойчивой. Можно предположить, что более гидрофобный сополимер быстрее теряет растворимость в воде и менее эффективно выполняет роль стабилизатора. Суспензии характеризовались унимодальным распределением частиц по размерам. Средний диаметр, определенный методом динамического рассеяния света, составил 180-210 нм и не зависел от состава исходного сополимера. Также была определена величина дзета-потенциала, он составил +58 - +62 мВ. Наличие положительного заряда обусловлено высокой степенью деионизации звеньев ПДМАЭМА, находящихся на поверхности частиц, при низком pH.

На примере суспензии, полученной в присутствии сополимера с 5 % мольн. МА, была продемонстрирована возможность направленной дестабилизации/редиспергирования путем изменения pH. При увеличении pH до 8-9 за счет добавления водного раствора NaOH, размер частиц увеличивался практически в 3 раза. Дальнейшее увеличение pH способствовало появлению крупных хлопьев. В таком виде полимер можно легко отделить от водной фазы. Далее образец был помещен в диализный мешок для удаления избытка NaOH. Диализ против воды привел к понижению pH до нейтральных значений. При этом наблюдали разрушение хлопьев и уменьшения диаметра частиц до 300-400 нм. При дальнейшем уменьшении pH путем добавления водного раствора HCl до 2-3, средний диаметр частиц вернул свое исходное значение.

В заключение из проделанной работы можно сделать вывод, что степень гидрофобности исходного сополимера ПДМАЭМА существенно влияет на закономерности эмульсионной полимеризации. Показано, что полученные частицы имели высокий положительный заряд. Была продемонстрирована способность к их дестабилизации и повторному редиспергированию путем изменения pH среды.



ФУРАН-УРЕТАНОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Пономарева П.Ф., Локьяева З.А., Платонова Е.О., Третьяков И.В., Солодилов В.И.

ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

E-mail: ponomareva.p.f@gmail.com

Ключевые слова: полиуретаны, самовосстановление, реакция Дильса-Альдера.

В большинстве работ по синтезу самовосстанавливающихся ПУ по реакции Дильса-Альдера, как правило, используются различные удлинители цепи на основе фурановых производных и коммерчески доступный бисмалеимид. Однако, при проведении процесса заживания могут наблюдаться некоторые затруднения, которые влияют на эффективность восстановления свойств материала после проведения цикла термического самозаживания.

Эффективность заживления в самовосстанавливающихся ПУ зависит от способности преполимера и малеимидного мономера образовывать смеси. Одной из проблем при разработке самовосстанавливающихся полиуретанов является пониженное сродство бисмалеимида к эластомерной фурансодержащей матрице. Таким образом, при внесении стехиометрических количеств обоих компонентов несовместимость соединений может значительно снизить эффективность самовосстановления и привести к нежелательным побочным эффектам, таким как кристаллизация малеимида в толще и на поверхности материала. Решением этой проблемы может выступить принцип «подобное в подобном». Для повышения сродства целесообразно использовать соединения на основе изоцианатов, которые легко смешиваются с жесткими блоками ПУ и предоставляют доступ фурановых и малеимидных групп для ДА-реакции. Этот метод может не только повысить эффективность самовосстановления, но и дополнительно упрочнить материал за счет образования водородных связей между жесткими сегментами преполимера и уретановыми фрагментами мономера.

В данной работе представлен модифицированный подход, направленный на решение проблем, связанных с затрудненным протеканием реакции Дильса-Альдера ввиду труднодоступности фурановых групп для малеимидных. Для этого были разработаны методики синтеза и получения ряда мономеров на основе наиболее распространенных диизоцианатов: метилendifенилдиизоцианата, гексаметилендиизоцианата, толуол-2,4-диизоцианата) и фуранов (фурфурилового спирта, фурфуриламина, дифурфуриламина). По реакции Дильса-Альдера получены полиуретаны из преформа, терминированного гидроксипропаном, и синтезированных мономеров. Также для сравнения по известной методике (взаимодействием фурантерминированного преполимера с низкомолекулярным бисмалеимидом) были получены схожие по строению «классические» ПУ.

Было показано, что предложенный модифицированный подход позволил достичь повышения эффективности самовосстановления более чем на 20% и дополнительно упрочнить полученные материалы в несколько раз.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 24-29-00848.



УДК 638

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Попов А.А.^{1,2}

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

² *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

E-mail: anatoly.popov@mail.ru

Ключевые слова: реакционная способность, структурная деформация, полиолефины, эластомеры, полиамиды, композиты, деструкция.

В процессе изготовления и эксплуатации полимерные материалы подвергаются внешним силовым воздействиям – растяжению, сжатию, кручению и т.д. Но и без внешних воздействий в полимерах и, особенно, в композиционных материалах существуют структурные деформации, проявляющиеся в отклонении валентных углов и связей, торсионных углов от оптимального значения.

В таком состоянии находится определенная доля макромолекул или фрагментов в закаленных, не отожженных изделиях, на поверхности полимера, на границе раздела фаз в композитах, в узлах складок макромолекул и т.д.

Деформационные участки макроцепей имеют иную реакционную способность по сравнению с номерными звеньями, находящимися в оптимальной геометрической конфигурации.

Изменение реакционной способности проявляется как в ускорении, так и замедлении скорости химических реакций, а также в независимости от структурной деформации, причем, константа скорости химической реакции может меняться на несколько порядков как в большую, так и в меньшую сторону. Это зависит от механизма самой реакции и от величины и характера силового воздействия (растяжения или сжатия). Если изменение геометрической структуры реакционного центра под действием нагрузки происходит сходным образом, что и изменение геометрии этого центра при достижении переходного состояния в ходе реакции, то наблюдается ускорение процесса. Противоположная направленность, наоборот, приведет к его замедлению.

На количественном уровне рассмотрены различные химические реакции, включая такие, в которых лимитирующей стадией является процесс перехода атома углерода из sp^3 в sp^2 состояние. К такому типу реакций относится отрыв атома водорода от основной углеводородной цепи. Например, такой отрыв сопровождается различными деструктивными процессами: фото- и термоокисление, озонную и биодеструкцию и др. Это наблюдается как на модельных объектах – циклоалканах, так и на полиолефинах – полиэтилене (ПЭ), полипропилене (ПП), и их двойных композициях.

Показана роль конфигурации мономерного звена полидиеновых эластомеров в изменении реакционной способности $C=C$ -двойной связи в реакциях присоединения.

Объяснено ускорение процесса гидролиза полиамидов и полиэфиров под действием растягивающих напряжений.

Рассмотрен вклад поверхности полимерных материалов в ускорение различных химических процессов. Так, обнаружено ускорение биодеструкции в почве образцов тройных композиций (ПЭ, ПП и природный целлюлозосодержащий наполнитель) с наибольшей площадью фазового раздела полиолефинов.

Установлена аномально высокая скорость озонирования мелкодисперсных полиолефиновых порошков на начальном этапе по сравнению с последующим стационарным процессом. Аналогичная картина наблюдается и при озоноллизе нетканых ультратонких волокон полигидроксibuтирата, обладающих высокоразвитой поверхностью.

Благодарность

Исследования проведены с привлечением оборудования ЦКП РЭУ им. Г. В. Плеханова и ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.



ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Попок В.Н.

МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: vnpopok@mail.ru

Ключевые слова: напряжение, модуль упругости, деформация, корреляция, уравнение регрессии, аппроксимация, обобщенная зависимость.

В докладе представлены результаты анализа механических характеристик группы полимерных композиций в условиях ускоренного термического старения. Построены надструктурные и независимые от условий испытаний (обобщенные) зависимости между предельными механическими характеристиками, в том числе с учетом данных естественного старения.

Наполненные твердыми частицами эластомеры – полимерные композиции (ПК), широко используются в различных технических системах, а также являются объектом научных исследований. Ускоренное термическое старение ПК при повышенных (относительно эксплуатационных) температурах критически важно для оценки сроков их эксплуатации, поведения в экстремальных условиях и при решении других задач. Существенным по объему и значимости направлением исследований по термическому старению ПК является анализ изменения их механических характеристик (МХ), прежде всего предельных – максимальной прочности, предельной деформации, твердости, модуля упругости – начального или при заданном уровне деформации, и других. К настоящему времени накоплен гигантский экспериментальный материал по изменению МХ при термическом старении ПК на основе разных полимеров и наполнителей, а также объемные данные по старению ПК в естественных для эксплуатации температурных условиях. Это позволяет сформировать группу ПК-эталонов по эффектам и масштабам изменения МХ при ускоренном старении. Обеспечение методик прогноза-экстраполяции МХ на температурные условия эксплуатации требует разработки алгоритмов преобразования и обработки данных с определением обобщенных зависимостей, прежде всего надструктурных. Это позволяет избежать чрезмерного расширения перечня факторов влияния и наблюдаемой неустойчивости данных в первичных переменных свойство-время старения. Большую роль при этом играет и выбор функций для аппроксимации экспериментальных данных, которые могут нарушать монотонность при экстраполяции результатов анализа. Ранее нами предложен и показал эффективность подход к построению инвариантных (обобщенных) надструктурных двухпараметрических зависимостей между базовыми переменными – прочность, модуль упругости, предельная деформация и другими, для, в общем случае, немонотонных первичных зависимостей напряжение-деформация. Показана возможность применения этого подхода к результатам ускоренного старения полимерной композиции на основе полибутадиенового каучука.

В настоящей работе на ограниченной выборке данных для ПК на основе четырех разных полимеров (акрилатный, полисульфид, полихлоропрен, полибутадиен) построены статистически значимые обобщенные – инвариантные к изменению структуры композиции при старении и к изменению условий испытаний, зависимости между предельными МХ при ускоренном старении. Показано удовлетворительное соответствие результатов, полученных при естественном старении образцов, обобщенным – инвариантным зависимостям, что может служить основой для разработки эталонов старения ПК.



УДК 543.55

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ КАК СРЕД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ (БИО)СЕНСОРОВ

Порфирьева А.В., Гойда А.И., Маланина А.Н., Краснова Т.Н., Шамагсумова Р.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: porfireva-a@inbox.ru

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, электрохимические сенсоры, ДНК-сенсоры, электрополимеризация, углеродные наноматериалы, антрациклиновые препараты, повреждение ДНК.

В настоящее время использование глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) как сред для электрополимеризации и диспергирования разнообразных углеродных наноматериалов открывает широкие возможности для создания электрохимических сенсоров и биосенсоров с улучшенными аналитическими и операционными характеристиками. Электроактивные полимеры на основе фенотиазиновых, феназиновых, феноксазиновых и акридиновых красителей обладают большим потенциалом для применения в составе электрохимических (био)сенсоров. Данные материалы обладают свойствами гетерогенных медиаторов электронного переноса и проявляют редокс-активность в широком диапазоне значений pH. Высокая растворимость органических красителей в ГЭР позволяет повысить эффективность их электрополимеризации и получать модифицирующие электроактивные покрытия с морфологией, отличной от морфологии покрытий из водных сред. При включении в состав среды для электрополимеризации углеродных наноматериалов модифицирующее покрытие электрода может быть получено в рамках концепции “one-pot” из одной капли суспензии. Образующиеся материалы представляют собой наноконкомпозиты, электрохимические свойства которых зависят от использованного углеродного наноматериала и электроактивного полимера. Сочетание электрических, механических и термических свойств углеродных наноматериалов и медиаторных свойств полимеров позволяют повысить чувствительность, селективность и стабильность разрабатываемых биосенсорных устройств.

Нами получены электрополимеризованные покрытия фенотиазиновых, феноксазиновых и акридиновых красителей из ГЭР. Показано, что природа мономера и состав ГЭР влияют на морфологию получаемых покрытий и их электрохимические характеристики. Для сборки ДНК-сенсоров использовали электростатические взаимодействия между положительно заряженными электрополимеризованными покрытиями и отрицательно заряженной молекулой ДНК. Электрохимические ДНК-сенсоры применялись для определения противораковых препаратов антрациклинового ряда (эпирубицина, валрубицина, пирарубицина) и регистрации повреждения ДНК физическими и химическими агентами. Кроме того, электрополимеризация из ГЭР может быть использована и для получения покрытий с молекулярными отпечатками. В качестве темплата при электрополимеризации тионина использовали молекулу эпинефрина. Полученный импедиметрический сенсор демонстрировал высокую чувствительность и селективность по отношению к норэпинефрину и серотонину.

Показана возможность диспергирования углеродной черни, оксида графена и функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в средах ГЭР. При электрополимеризации органических мономеров в присутствии углеродных наноматериалов происходило изменение вида вольтамперограмм – менялась высота и положение соответствующих редокс-сигналов, появлялись дополнительные пики на вольтамперограммах. Электрополимеризация красителя Нейтрального красного в присутствии углеродной черни позволила разработать электрохимический ДНК-сенсор для регистрации повреждения ДНК. Контроль изменения катодных токов пиков и сдвига потенциалов двух пар пиков наноконкомпозита «полимер-углеродная чернь» позволял не только дискриминировать отклик нативной, термически денатурированной и химически окисленной ДНК, но и судить о силе использованного окислителя. Сенсор на основе электрохимически восстановленного оксида графена и полипрофлавина позволил определять доксорубицин, эпирубицин и идарубицин в лекарственных препаратах и биологических образцах. Концентрации доксорубицина ниже 10 нМ не мешали определению эпирубицина и идарубицина.

Полученные результаты подтверждают возможность использования ГЭР в качестве перспективных сред для электрополимеризации и диспергирования углеродных материалов. Большое многообразие составов ГЭР и получаемых материалов позволит расширить область применения и улучшить характеристики электрохимических (био)сенсоров.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00163.



СОЗДАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАСТЕРБАТЧЕЙ АНТИПИРЕНОВ С ПОВЫШЕННЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА

Прокофьев И.Г., Коваленко Г.М., Миролюбова Т.В.

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

E-mail: iznorilska@yandex.ru

Ключевые слова: пожаробезопасность, композиционные материалы, мастербатчи, суперконцентраты антипиренов, полиолефины, электроизоляционные материалы.

Задача обеспечения пожаробезопасности полимерных материалов остаётся актуальной в современных отраслях народного хозяйства. Существуют различные методы повышения пожаробезопасности полимеров и изделий из них, в том числе, одним из эффективных способов является направленная модификация с помощью введения в полимерную матрицу суперконцентратов (мастербатчей). Суперконцентраты представляют собой полимерные композиционные материалы, состоящие из матрицы полимера-носителя, в которой диспергирован антипирен в виде тонкодисперсного наполнителя.

В последнее время набирают популярность безгалогеновые эндотермические минеральные антипирены на основе гидроксида алюминия, магния и различных соединений бора. Однако объёмная доля минерального наполнителя в составе мастербатча достаточно высока (порядка 30-50 об. %), что затрудняет его равномерное диспергирование в объёме полимера в процессе экструзии. Неравномерное смешение приводит к резкому снижению показателя текучести расплава (ПТР), который является одним из важнейших характеристик мастербатчей, позволяющей определить и прогнозировать в дальнейшем качество распределения антипирена в готовом изделии. Актуальным решением для устранения проблемы является использование мастербатчей с ПТР в несколько раз превышающим ПТР исходного полимерного сырья для выпуска изделий пожаробезопасного назначения.

Цель работы – разработка рецептуры полиолефиновых суперконцентратов антипиренов с повышенным показателем текучести расплава для модификации полимерных матриц и создания пожаробезопасных полимерных материалов.

Объектами исследования в работе были полиэтилен высокого давления ПЭВД марки 15803-020 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия), синтетический полимерный воск марки ПВ-200 (Завод "Полимир" ОАО "Нафтан", Республика Беларусь), гидроксид алюминия (ОК «РУСАЛ», Россия), микрокальцит (ООО «Коелгамрамор», Россия), борат цинка марки ZNB-35S (Akdeniz Chemson, Турция). Смесь всех составляющих компонентов (премиксы) предварительно смешивались в высокоскоростном лабораторном смесителе марки LMX10-VS (ООО «TECHLABSYSTEMS», США). Процесс производства мастербатчей проводился на линии грануляции, включающей двухшнековый экструдер с низким напряжением сдвига марки «Leistritz» (Германия). Показатель текучести расплава определяли по ГОСТ 11645 на приборе Пластометр марки «RR/6MPCA/112» (Россия). Испытания проводили при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг.

В работе получены полимерные композиционные материалы (мастербатчи) на основе стандартных рецептур, разработанных в ООО «ПОЛИСТОМ» (Россия), выпускающие линейку мастербатчей антипиренов для различных применений: концентрацию полимерного воска варьировали от 1 до 5 об.ч., бората цинка от 1 до 5 об.ч., при содержании гидроксида алюминия – 55 об.ч и микрокальцита – 20 об.ч на 100 об.ч. ПЭВД.

На первом этапе работы необходимо было оценить влияние полимерного воска на показатель текучести расплава мастербатчей. Выявлено, что при увеличении содержания воска от 1 до 5 об.ч ПТР суперконцентратов возрастает от 1,2 г/10 до 3,6 г/10 мин. Такое реологическое поведение объясняется эффектом миграции олигомерной фракции воска к стенкам канала, что увеличивает скорость истечения полимерной жидкости.

Применение нескольких антипиренов приводит к синергическому эффекту – снижению горючести как в конденсированной фазе матрицы полимера, так и на границе раздела фаз и в газовой фазе. В этой связи в работе в сочетании с гидроксидом алюминия использовали борат цинка, который повышает температуру деструкции полимера и увеличивает коксовый остаток при горении.

Установлено, что увеличение содержания бората цинка от 1 до 5 об.ч при концентрации в композиции воска 5 об.ч приводит к снижению показателя текучести расплава от 3,6 до 1,7 г/10 мин, что является недостаточным для мастербатчей, используемых при огнезащите полиолефиновых композиционных материалов. Поэтому на основании проведённых исследований было выявлено, что оптимальным является содержание полимерного воска от 3 до 5 об.ч при концентрации бората цинка от 1 до 3 об.ч, при которой ПТР снижается от 3,7 до 2,5 г/10 мин.



МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ CO_2 В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Расва А.Ю.¹, Анохина Т.С.¹, Грушевенко Е.А.¹, Волков А.В.¹, Хаширова С.Ю.², Баженов С.Д.¹, Борисов И.Л.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: raevaau@ips.ac.ru

Ключевые слова: полифениленсульфон, полуволоконная мембрана, газоразделение, монооксид углерода, углекислый газ.

Монооксид углерода (СО) – ценный газ, применяемый в пищевой, медицинской и химической отраслях, а также в металлургии для восстановления металлов. Одним из источников СО служат продукты разложения диоксида углерода (CO_2) в неравновесной плазме. Данный процесс требует облагораживания получаемой газовой смеси за счет отделения непревращённых молекул CO_2 от продуктов реакции (кислорода и монооксида углерода). Одним из возможных методов облагораживания является мембранное газоразделение, перспективность которого определяется значительными преимуществами по сравнению с традиционными методами разделения. Основными требованиями к мембранным материалам являются их стабильность в условиях разделительного процесса, высокая проницаемость и селективность. В исследованиях СО часто заменяют азотом из-за их схожих физических свойств, однако СО не является инертным газом и может приводить к пластификации материала мембраны. В связи с этим актуальной задачей является подбор стабильного в среде СО полимерного материала с хорошей селективностью в отношении кислорода и диоксида углерода.

Полифениленсульфон (ПФСФ), относящийся к ряду полиариленсульфонов, является перспективным материалом в различных процессах мембранной технологии. Это обусловлено такими его достоинствами, как высокая термостойкость, длительная термостабильность, высокая механическая прочность и устойчивость к гидролизу, пластификации и растрескиванию под действием ряда органических растворителей в сравнении с другими полимерами сульфонового ряда. Из этого следует, что разработка газоразделительных мембран на основе ПФСФ является актуальной и амбициозной задачей.

В данном исследовании с целью получения сплошных пленок для исследования газоразделительных характеристик материалов были использованы коммерческие марки полимеров ПФСФ и полисульфона (ПСФ, BASF) как материал сравнения.

Пленки из представленных материалов обладали близкими значениями коэффициентов проницаемости для всех представленных газов (азота, диоксида углерода, монооксида углерода и кислорода). В случае пленки из ПФСФ коэффициенты проницаемости для газов CO_2 , N_2 и O_2 составили 8,8, 0,29 и 1,68 Баррер, соответственно. Коэффициенты проницаемости для CO_2 , N_2 и O_2 сплошной пленки из ПСФ составили 8,8, 0,31 и 1,74 Баррер, соответственно. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными данными. Коэффициенты проницаемости СО сплошных пленок ПФСФ и ПСФ, полученные в данной работе, составили 0,52 и 0,55 Баррер, соответственно.

В сочетании с термической стабильностью и высокой механической прочностью ПФСФ имеет большие перспективы в мембранных процессах газоразделения. Сплошная пленка из ПФСФ демонстрирует удовлетворительные газоразделительные характеристики и может быть использована для разделения газовой смеси плазмохимического разложения CO_2 . Преимущественно через мембрану проникает CO_2 , что при организации каскада мембранных модулей позволит на первой ступени организовать частичный возврат непрореагировавшего CO_2 в процесс его плазмохимического разложения. Селективность по паре газов O_2/CO позволит на второй ступени концентрировать кислород в потоке пермеата (прошедший через мембрану поток) и СО в потоке ретентата (непрошедший через мембрану поток).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации за счет средств Соглашения о предоставлении гранта из федерального бюджета на реализацию крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники № 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024 года.



ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВКИ НА АДсорбЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СУПЕРАбсорбЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ

Репина Е.С., Магжанова А.И., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.

НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом

E-mail: orp5@nicp.ru

Ключевые слова: суперабсорбент, полиакрилат натрия, растворная полимеризация, сшивающий агент, влагопоглощающие свойства.

Суперабсорбенты на основе полиакрилата натрия представляют собой сшитые (со)полимеры акрилового ряда, способные при контакте с водой набухать с образованием устойчивого гидрогеля, который удерживает в своем составе большое количество абсорбированной жидкости под внешним давлением. Благодаря этим свойствам суперабсорбенты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине, в частности для изготовления санитарно-технических изделий; для адсорбционных слоёв кабельной промышленности и нефтехимии.

В основном, суперабсорбенты получают растворной полимеризацией в воде при иницировании частично нейтрализованной акриловой кислоты персульфатными инициаторами и сшивкой полимерных цепей сшивающими агентами: N,N-метиленбис(мет)акриламид, олигоэфир(мет)акрилаты этиленгликоля и другие. Влагопоглощающие свойства суперабсорбентов определяются рецептурно-технологическими параметрами его получения (концентрация мономера, степень нейтрализации акриловой кислоты, концентрация иницирующих и сшивающих добавок, температура и продолжительность реакции и др.). Одним из ключевых факторов, комплексно влияющих на влагопоглощающие свойства, является управляемая сшивка макромолекул (со)полимеров.

Показано, что суперабсорбент на основе полиакрилата натрия образуется с максимально наилучшими адсорбционными показателями (адсорбция под давлением 24-26 г/г и влагопоглощение 10-15 сек.) при степени сшивки в диапазоне 0,2-0,7% масс. При отклонении от найденного оптимального диапазона в сторону увеличения или уменьшения степени сшивки, полимер имеет более низкие адсорбционные показатели (рисунок 1).

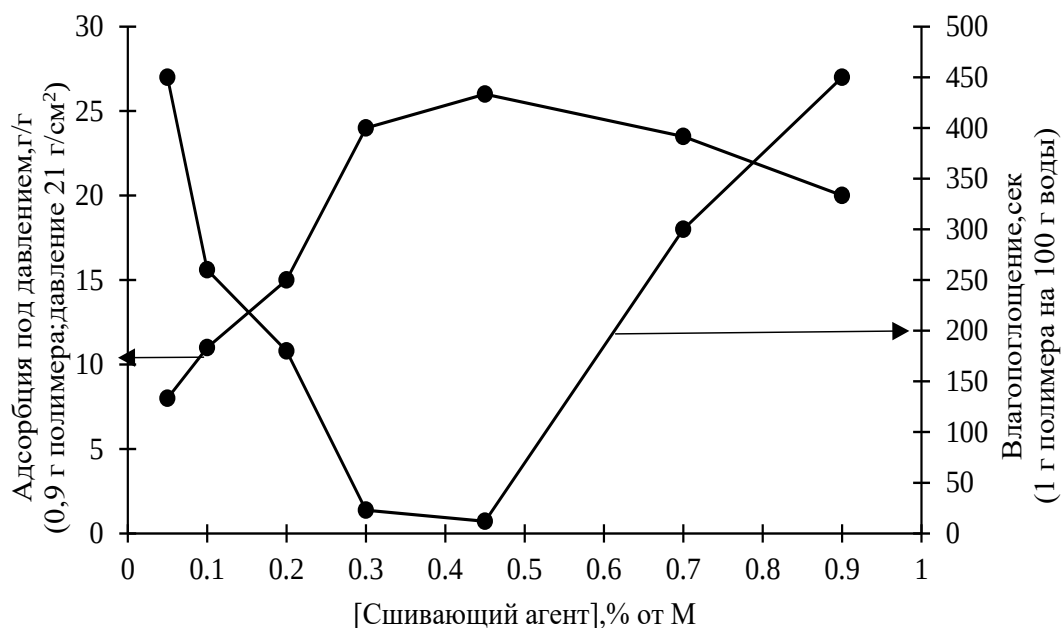


Рисунок 1. Влияние концентрации сшивающего агента на адсорбционные показатели суперабсорбента на основе полиакрилата натрия



ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО ОКСИФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 3D-ПЕЧАТИ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Рудакова А.В., Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г.

Московский политехнический университет

E-mail: anna.vladislavovna.rudakova@gmail.com

Ключевые слова: ИК-Фурье спектроскопия, корреляционный анализ, поверхностная модификация, оксифторирование, аддитивные технологии, филамент.

Работа посвящена разработанному методу количественного оценивания эффективности обработки поверхности полимерного материала 3D-печати гелий-фтор-кислородными смесями с помощью вычисления множества значений коэффициентов корреляций Пирсона между параметрами технологии модификации и коэффициентами пропускания экспериментальными образцами электромагнитного излучения инфракрасного диапазона. Выявлены основные маркеры эффективности фторирования и окисления поверхности изделий, изготовленных из композиционных материалов аддитивных технологий методом послойного наплавления. Представлены: описания оригинальных методик и составов модифицирующих газовых смесей, способ идентификации маркерных линий и полос в ИК-спектрах модифицируемых материалов, СЭМ-изображения поверхности и поперечного среза исходных и модифицированных 3D-печатных слоев филамента на основе ПЭТГ, АБС и ПЛА; результаты эмпирического исследования физико-механических характеристик объемно-наполненных филаментов и прототипов изделий из них.

Направленное регулирование свойств изделий из полимерных материалов является актуальной задачей современной прикладной химии и химических технологий. В последние десятилетия особый интерес проявляется к совершенствованию функциональных и эксплуатационных характеристик таких материалов 3D-печати, как полиэтилентерефталатгликоль (ПЭТГ), акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) и полилактид (ПЛА). Объемное наполнение филамента дисульфидом молибдена, диоксидом кремния, углеродными нанотрубками и другими ингредиентами в ряде случаев оказывает существенное позитивное влияние на конструкционные и функциональные свойства послойно экструдированных изделий 3D-печати. Однако печатно-технические свойства объемно модифицированных филаментов значительно уступают ненаполненным по показателю текучести расплава и межслойной адгезии.

Альтернативным способом увеличения прочности 3D-печатной конструкции является газофазное оксифторирование. На субмикроразмерном уровне соответствующие изделия характеризуются высокой пористостью, что обеспечивает возможность доставки модифицирующих газовых смесей ко всем зонам контактов слоев филамента друг с другом. Таким образом, вследствие индуцированных трансформаций химического и физического строения 3D-печатных слоев сила взаимодействия между ними существенно возрастает в том случае, если будет обеспечена высокая степень однородности газофазного оксифторирования поверхности каждого слоя филамента.

Для количественного оценивания эффективности обработки поверхности полимерного материала гелий-фтор-кислородными смесями был разработан метод, основанный на корреляционном анализе частотных зависимостей коэффициентов поглощения экспериментальными образцами электромагнитного излучения инфракрасного диапазона длин волн. Все ИК-спектры были получены в одинаковых условиях с помощью ИК Фурье-спектрометра ФТ-801 (FT-801) "СИМЕКС". Образцы отличались друг от друга химическим составом исходных полимерных матриц и продолжительностью обработки модифицирующими реагентами.

Вычисления множества значений коэффициентов корреляции Пирсона позволили однозначно идентифицировать линии и полосы ИК-спектров, являющиеся следствием замещения атомами фтора и кислорода атомов водорода в соответствующих макромолекулах. Аналитическое решение соответствующей задачи не представляется возможным в силу значительной дисперсии макромолекул по количеству формирующих звеньев и вариативности возможности и порядка осуществления множества конкретных актов химических реакций. Методы численного моделирования требуют применения значительных вычислительных мощностей и специализированного программного обеспечения.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках Государственного задания Минобрнауки России FZRR-2023-0003 «Направленный дизайн и многомасштабное функционально-структурное моделирование применяемых в экструзионном 3D-прототипировании полимерных материалов»



ПЛАНАРНО-КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ АДДИТИВНОГО ПРОТОТИПИРОВАНИЯ

Рудакова А.В., Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г.

Московский политехнический университет

E-mail: anna.vladislavovna.rudakova@gmail.com

Ключевые слова: полимер, полимерный композит, нанокompозит, аддитивные технологии, FFF 3D-печать, филамент, оксифторирование.

Работа посвящена двум новым видам фтор- и кислородсодержащих полимерных материалов аддитивного прототипирования – планарным композитами и нанокompозитам. При формировании методами 3D-печати изделий из АБС, ПЛА, ПЭТГ и ТПУ было установлено, что объёмная модификация или дисперсное наполнение не являются ресурсноэффективными инструментами направленного регулирования свойств поверхности прототипов. Показано, что в зависимости от продолжительности обработки и соотношения реагентов в модифицирующей фтор- и кислородсодержащей газовой смеси морфология и свойства поверхности изделий меняются настолько существенно, что следует рассматривать формируемые интегрированные слои как новый класс материалов – планарных полимерных композитов. Представлены: описания экспериментальных установок и технологических регламентов, обеспечивающих возможность улучшения адгезионных, адсорбционных, трибологических и других характеристик 3D-печатных изделий из полимерных материалов аддитивного прототипирования; математические модели, позволяющие осуществлять рациональный выбор состава, температуры и времени газовой поверхностной модификации; алгоритмы автоматизации анализа результатов экспериментов в предметной области и способы оптимизации технологий направленного регулирования морфологии и свойств полимерных материалов 3D-печати.

В настоящее время наиболее известной и распространённой в мире аддитивной технологией изготовления изделий из полимерных материалов является FFF (Fused Filament Fabrication) – группа методов 3D-печати, основанных на формировании материальных систем в результате отверждения нитей термопластов (филамента), наносимых в вязко-текучем состоянии на поверхность печатную подложку или печатную платформу 3D-принтера. Базовыми полимерными материалами аддитивного прототипирования являются сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС), полилактид (ПЛА), полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТГ) и термопластичный полиуретан (ТПУ) и другие.

Для придания 3D-печатным изделиям улучшенных функциональных свойств филаменты на этапе изготовления могут быть подвергнуты объёмному дисперсному наполнению. Однако направленное регулирование вышеуказанными способами свойств поверхности как отдельных нитей филамента, так и образованных их системой изделий аддитивного прототипирования в целом, не является ресурсоэффективным. Вместе с тем, существуют методы, с помощью которых можно оказывать существенное воздействие исключительно на свойства поверхности изделий из полимерных материалов, не ухудшая свойств объёма полимерной матрицы.

Обработка полимерных 3D-печатных изделий фтор- и кислородсодержащими газовыми смесями фактически позволила сформировать на их поверхности фторопластоподобные интегрированные покрытия субмикроразмерной толщины, элементный состав, химическое и физическое строение которых оказывают определяющее влияние на смачиваемость, стойкость к истиранию, микрорезистентность и другие свойства 3D-прототипов.

Учитывая сочетание характерной толщины модифицированных слоёв и высокой воспроизводимости разработанных оригинальных технологий, следует выделить два новых класса материалов аддитивного прототипирования: планарные композиты и планарные нанокompозиты. Морфология и свойства таких материалов определяются составом модифицирующей газовой смеси, продолжительностью и температурой, при которой осуществляется обработка полимерных 3D-печатных изделий фтор- и кислородсодержащими газовыми смесями.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках Государственного задания Минобрнауки России FZRR-2023-0003 «Направленный дизайн и многомасштабное функционально-структурное моделирование применяемых в экструзионном 3D-прототипировании полимерных материалов»



УДК 661.742.14

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОУРЕТАНАКРИЛАТОВ ДЛЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВАННЕ

Руденко Ю.Г.^{1,2}, Кукушкина Е.А.¹, Федякова Н.В.¹, Чапала П.П.²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

² ООО «ХАРЦ Лабс»

E-mail: y.rudenko@harzlabs.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, фотополимеризация в ванне, олигоуретанакрилаты.

Фотополимеризация в ванне является одним из направлений аддитивных технологий, позволяющая изготавливать изделия путем послойного нанесения жидкого материала, отверждаемого УФ излучением. Такие достоинства, как высокая точность и скорость изготовления индивидуализированных изделий, позволяют данной технологии находить применение в разных областях науки и техники: медицина, приборостроение, изготовление ювелирных изделий и т.д.

Основными компонентами фотоотверждаемой композиции являются: фотоинициатор, мономер, олигомер. Одним из наиболее часто используемых классов олигомеров являются олигоуретанакрилаты (ОУА), благодаря возможности изготовления как жестких, так и мягких материалов в комбинации с сбалансированными физико-механическими свойствами. Такая особенность становится возможной благодаря использованию различных сырьевых компонентов. В качестве исходных соединений используются различные диизоцианаты (толуилендиизоцианат, изофорондиизоцианат и др.), полиэфирполиолы, гидроксил-содержащие эфиры (мет)акриловой кислоты (2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат и др.).

Для изготовления изделий с твердостью по Шору А не превышающей 70 у.е. используются ОУА, полученных на основе длинных простых полиэфиров с молекулярной массой от 3500 до 8000 г/моль и невысокой функциональностью (2-3). Однако прочностные свойства данных изделий пока остаются невысокими (не более 1-2 МПа при растяжении).

В связи с этим представляется интересным создание мягких материалов, получаемых методом фотополимеризации в ванне. Перспективным представляется направление создания материалов с взаимопроницающими полимерными сетями. Способность мочевиновых групп с объемными заместителями, полученных по реакции аминов и изоцианатами, к обратимой реакции представляется привлекательным методом для создания материалов с взаимопроницающими цепями.

Для получения таких материалов был синтезирован ОУА на основе толуилендиизоцианата, трехфункционального полиэфирполиола ($M_w = 3600$ г/моль), *трет*-бутиламиноэтилметакрилата (*t*-ВАЕМА). Полученное соединение было охарактеризовано при помощи ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также ГПХ.

Обратимость реакции при повышенной температуре была изучена при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии. Протекание реакции деблокирования наблюдалась при помощи ИК-Фурье спектроскопии при 120°C. В результате нагрева олигомера происходило появление пика 2215 cm^{-1} , соответствующего пику -NCO группы, а при охлаждении до комнатной температуры этот пик исчезал.

На основе полученного ОУА был изготовлен ряд светоотверждаемых композиций с добавлением фенилбис(2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксида в качестве фотоинициатора, изоборнил акрилата в качестве мономера разбавителя и различных удлинителей цепи. В качестве удлинителей цепи выступили 4,4'-диаминодициклогексилметан, этиленгликоль, простые полиэфир полиолы ($M_w = 500; 1000$ г/моль). Был получен ряд светоотверждаемых композиций и напечатаны из них изделия для измерения физико-механических показателей. УФ постотверждение проводилось при 70°C при мощности излучения 35 мВт/см² в течение 10 мин. Дополнительная термическая обработка проводилась при 135°C в течение 5 часов. В результате определения прочности при растяжении оказалось, что все образцы, содержащие синтезированный ОУА и различные удлинители цепи, обладают прочностью при растяжении, превосходящей аналогичный олигоуретанакрилат, не способный ОУА реагировать при повышенных температурах с удлинителями цепи, от 1.1 до 3.5 раз. Наибольшую прочность 9 МПа продемонстрировала система с удлинителем цепи 4,4'-диаминодициклогексилметаном, относительное удлинение при этом составило порядка 300%, что в 2.5 больше, чем у традиционного ОУА. Наибольшее относительное удлинение продемонстрировала система с комбинацией удлинителей цепи простого полиэфира ($M_w = 1000$ г/моль) и диэтиленгликоля и составила 610%, что в 5 раз больше, чем у традиционного ОУА.



УВЕЛИЧЕНИЕ АДГЕЗИИ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ СИЛАН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Давыдова Н.А., Савельева Н.Д., Тимченко Е.А.

ООО «Компания Хома»

E-mail: saveleva-n@homa.ru

Ключевые слова: STP-полимер, промоутер адгезии, герметик.

Силан-модифицированные полимеры (STP-полимеры) получают в результате взаимодействия полиэфиров с концевыми изоцианатными группами и аминосиланов.

Благодаря гибридной структуре композиции на основе STP-полимеров обладают свойствами, характерными как для полиуретановых олигомеров – эластичностью при низких температурах, прочностью, высокой когезией, легкостью окрашивания, так и для силиконовых – отверждением без выделения углекислого газа, устойчивостью к УФ-излучению, кислотному и щелочному гидролизу, повышенным температурам.

Благодаря набору таких уникальных потребительских свойств в последние годы происходит непрерывное расширение областей применения STP-полимеров. Они используются в строительстве, в авиа-, автомобиле-, судостроении и других отраслях промышленности. При этом, несмотря на столь широкое практическое применение, химические взаимодействия, протекающие при синтезе указанного класса герметизирующих материалов (влияние условий проведения процессов, модифицирующих добавок, катализаторов и других), остаются еще малоизученными.

Целью работы стало исследование влияния строения и природы силан-функциональных добавок (промоутеров) в составе однокомпонентного STP-полимера на адгезию к различным поверхностям. В качестве промоутеров адгезии были выбраны соединения, содержащие в своем составе функциональные группы различной природы: аминогруппу (аминопропилтриметоксисилан (АММО), аминопропилтриэтоксисилан, 2-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан (ДАМО), 3-бутиламино-пропилтриметоксисилан), эпоксидную (глицидоксипропилтриметоксисилан), виниловую (метакрилокс-ипропилтриметоксисилан), изоцианатную и изоциануратную (соответственно изоцианатопропилтри-метоксисилан (ИПСИ) и 3-триметоксипропилизоцианурат). В качестве субстратов, на которых исследовалось влияние промоутеров адгезии, были использованы стали различных марок, силикатные стекла, минеральные, деревянные и резиновые основания, а также различные виды пластиков.

Лабораторные образцы STP-герметика изготавливали на вакуумном диссольтвере компании VMA Getzmann, оснащенном пристенным скребком и перемешивающим элементом типа фреза. Отверждение образцов осуществляли в течение 7 суток при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности $50 \pm 5\%$.

На основании анализа полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что наиболее эффективным промоутером адгезии в STP-герметиках является АММО. При его использовании были достигнуты высокие физико-механические характеристики отвержденных продуктов при сохранении стабильности при хранении исходной композиции. Положительные адгезионные характеристики были достигнуты при испытаниях на стали, некоторых видах пластиков, резин и минеральных субстратов. Обнаружен синергический эффект при совместном использовании АММО с такими промоутерами адгезии как ИПСИ и ДАМО. В этом случае было зафиксировано улучшение адгезионных свойств даже к таким сложным поверхностям как поливинилхлорид, полиметилметакрилат и пенополиуретан.



УДК 678.011

ОПТИМИЗАЦИЯ ТИПА ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Савицкая Ю.А., Харламова К.И.

МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: juli.ska@mail.ru

Ключевые слова: дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, 3D-печать, FDM-печать, пористость, пустотность.

FDM-печать – аддитивная технология, заключающаяся в послойном наложении материала. Несмотря на большое количество преимуществ, которыми обладает данный метод, изделия, полученные таким способом, значительно уступают по прочностным свойствам деталям, изготовленным с помощью классических методов переработки. Это связано с геометрией слоя, образующейся в результате наложения. Получаемые воздушные зазоры необходимо уменьшить для получения высокопрочных изделий со сниженной пористостью. Для этого необходимо регулирование технологических параметров процесса FDM-печати.

«Коэффициент потока» (k_f) – эмпирическая величина, задаваемая в программном обеспечении 3D-принтера (слайсере), и рассчитываемая как отношение фактического объёмного расхода к теоретически необходимому. Изменение коэффициента потока позволяет контролировать подаваемое количество материала, что, в свою очередь, приводит к снижению доли пустот между слоями. Это даёт возможность достичь требуемого уровня комплекса эксплуатационных характеристик.

Однако, при добавлении наполнителя в материал, ситуация с пустотами осложняется, так как геометрия слоя может видоизменяться из-за выхода наполнителя на поверхность. Также существует проблема агломерации частиц наполнителя при высоком содержании, что приводит к созданию дополнительных пор. Для получения дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с заданным типом структуры в данной работе была использована обобщённая модель, основанная на разделении полимерной матрицы на три составляющих: обобщённые параметры: Θ , B и M . Таким образом, ДНПКМ делятся на четыре типа по параметру Θ , отвечающему за свободную полимерную часть для раздвижки частиц: $1,00 \geq \Theta \geq 0,90$ разбавленные системы (РС); $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ низконаполненные (ННС); $0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ средненаполненные (СНС-1 и СНС-2); $\Theta \leq 0,20$ высоконаполненные (ВНС).

Следовательно, цель работы заключается в снижении пористости изделий с помощью оптимизации коэффициента потока и типа дисперсной структуры полимерного композиционного материала.

В качестве объектов исследования были использованы сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом марки General ABS POLYLAC® PA-757 (Chimei corporation, Тайвань) ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) с разным содержанием полых стеклянных микросфер (ПМС) марки MC-BP-A9 (НПО «Стеклопластик», Россия) ($\rho = 0,36 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{ср}} = 40 \text{ мкм}$).

Были спроектированы ДНПКМ с типами структуры РС, СНС-1 и СНС-2 (0, 3, 28, 36 и 40 об. % наполнителя) и получены на двухшнековом экструдере LabTech LZ-80 / VS (Labtech Engineering Co. Ltd., Тайланд) при 210-225°C. Филамент для 3D-печати произвели на экструдере Scientific (Labtech Engineering Co. Ltd., Тайланд) при 220°C. Образцы типа 5 (ГОСТ 11262-2017) для проведения испытаний получили на 3D-принтере Anyform XL250-G3 High-resolution 3D printer (Total Z, Россия) при $T_{\text{стола}} = 110^\circ\text{C}$ и $T_{\text{сопла}} = 230^\circ\text{C}$, скорости печати 45 мм/с, высоте и ширине слоя – 0,2 и 0,4 мм соответственно с коэффициентами потока 0,90-1,20 с шагом в 0,05. Пористость полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69).

Определено, что зависимость пористости от коэффициента потока характеризуется S-образным характером, с уменьшением угла наклона касательной при увеличении содержания наполнителя. Таким образом, при значениях $\Theta = 0,43$ об. д. и $\Theta = 0,35$ об. д. зависимости принимают линейный вид. Установлено, что при достижении $k_f = 1,1$ отклонение у кривых для ABS и ДНПКМ с типами дисперсной структуры РС и СНС-1 стремиться к нулю, следовательно, оптимальным значением является $k_f \geq 1,1$. При рассмотрении пористости при данной коэффициенте потока было установлено пороговое значение, до которого пористость снижается, а после его достижения начинает стремительно возрастать. Таким образом, для получения изделий со сниженной пористостью рекомендовано использовать ДНПКМ с типом дисперсной структуры СНС-1 и значением коэффициента потока 1,1.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантовой программы в рамках Акселерационной программы «Акселератор РТУ МИРЭА».



ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ ПРИ ОРГАНИЗАЦИИ СРЕДНЕТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гуреньков В.М.¹, Прудскова Т.Н.¹, Сагомонова В.А.², Чурсова Л.В.²

¹ Институт пластмасс им.Г.С. Петрова

² АО «Препрег-современные композиционные материалы»

E-mail: v.sagomonova@umatex.ru

Ключевые слова: суперконструкционный термопласт, полиэфирэфиркетон, полиарилсульфон, синтез, единый технологический цикл, полимерный порошок, опытно-промышленное производство.

Технологический суверенитет государства основывается на независимости от импортного сырья и материалов, поэтому особенно актуальной задачей является разработка и организация отечественного производства связующих класса суперконструкционных термопластов (СКТП), таких как полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и полиарилсульфон (ПАСУ) для полимерных композиционных материалов (ПКМ), применяемых в различных областях промышленности (авиакосмическая, судо-, автомобиле- и машиностроение, электроника и электротехника, медицина), в том числе для внутреннего потребления в контуре дивизиона «Перспективные материалы и технологии» Госкорпорации (ГК) «Росатом».

В России рядом организаций (АО «Институт пластмасс», ГОУВПО «Кабардино-Балкарский Государственный университет им. Х.М. Бербекова», ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана») ведутся интенсивные научные и экспериментальные исследования в направлении синтеза СКТП.

В АО «Институт пластмасс» разработаны и реализованы технологии синтеза ПЭЭК (мощностью 2 т/год) и ПАСУ (мощностью 40 т/год) методом нуклеофильного замещения в апротонном растворителе: ПЭЭК в дифенилсульфоне, ПАСУ - в диметилацетамиде, в присутствии карбонатов натрия и калия в качестве щелочного агента.

ПЭЭК и ПАСУ объединяет не только повышенная рабочая температура, радиационная стойкость и гидролитическая стабильность, но и возможность объединения технологии их синтеза в едином технологическом цикле с использованием в качестве растворителя дифенилсульфона и унифицированного аппаратного оформления. Увеличение объемов потребления ПЭЭК и ПАСУ для использования в качестве связующих для различных видов препрегов и матриц ПКМ требует масштабирования указанной технологии до 20 тонн в год и как следствие определяет необходимость оптимизации отдельных стадий и аппаратного оформления процесса синтеза СКТП.

В рамках реализации комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства» АО «Препрег-СКМ» совместно с АО «Институт пластмасс» ведутся работы по организации опытно-промышленного производства СКТП на производственных площадях ООО «Аргон», также входящего в контур дивизиона «Перспективные материалы и технологии» ГК «Росатом».

Ввиду сокращения отходов при организации производства СКТП немаловажными являются процессы регенерации растворителей, поскольку они оказывают значительное влияние на энергетическую эффективность процесса и степень воздействия на окружающую среду. Очистка СКТП от образовавшихся в ходе синтеза неорганических солей проводится путем многократной промывки полимера деионизированной водой, что приводит к образованию значительного количества водного раствора солей. С целью минимизации затрат на регенерацию промывной воды был рассмотрен ряд способов реализации данного процесса и установлено, что оптимальным по аппаратному оформлению и энергозатратам является дистилляция промывной воды и концентрирование на установке обратного осмоса последующих промывок.

В ходе выполнения работ для получения порошка полимеров с заданным средним размером частиц был использован дисковый истиратель с подвижным ротором и неподвижным статором, расстояние между которыми регулировалось в определенном диапазоне. При отработке процесса измельчения реакционной массы было установлено, что при установке зазора между ротором и статором менее 2 мм происходил значительный разогрев их поверхностей, что приводило к размягчению и налипанию реакционной массы и остановке процесса измельчения. Для устранения этого недостатка была разработана конструкция и изготовлен новый статор из нержавеющей стали с двухконтурным охлаждением корпуса за счет подачи в него оборотной воды. Это позволило получить полимерный порошок заданного гранулометрического состава.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 № 075-11-2025-002.



УДК 54.05

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА ХИМИЧЕСКИМ РЕЦИКЛИНГОМ ПОЛИКАРБОНАТА

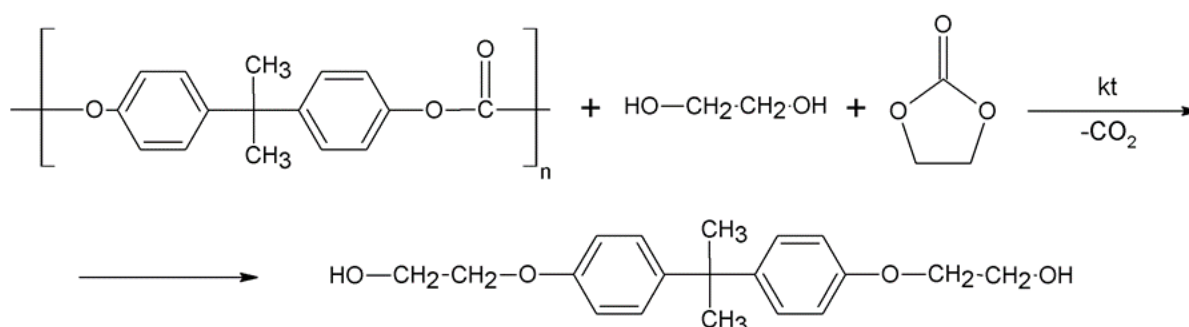
Садеков Б.Г., Бакирова И.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: sadekov4@mail.ru

Ключевые слова: поликарбонат, химический рециклинг, 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол, гидроксиэтилированный дифенилолпропан, этиленгликоль, этиленкарбонат.

Предложена эффективная технология химического рециклинга поликарбоната (ПК) в гидроксиэтилированный дифенилолпропан - 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол (ДФП-2). Последний является ценным продуктом, используемым в качестве удлинителя цепи при производстве сегментированных полиуретанов, а также для ароматических полиэфиров. Технология основана на деполимеризации отходов ПК в смеси этиленгликоля (ЭГ) и этиленкарбоната (ЭК) в присутствии катализатора NaOH:



Разработанный метод демонстрирует значительные преимущества перед существующими подходами к переработке ПК, обеспечивая более высокий выход целевого продукта и снижая образование побочных отходов.

Существующие методы химического рециклинга ПК требуют использования значительного избытка ЭГ, который в последующем должен быть удален. Это приводит к усложнению технологии и снижению экономической эффективности, а также создает дополнительную нагрузку на окружающую среду.

Ключевым аспектом предлагаемой технологии является порционное введение гранулированных отходов ПК в смесь ЭГ, ЭК и катализатора взятых в мольном соотношении [1 структурное звено поликарбоната]/[этиленгликоль]/[этиленкарбонат]/[катализатор] = 1/1/1,005. Каждая порция поликарбоната, химически растворяясь в смеси реагентов, увеличивает ее объем и тем самым обеспечивает смачиваемость поверхности последующей порции полимера. Поэтому при порционной загрузке нет необходимости использовать дополнительное количество гликоля для предотвращения слипания гранул ПК.

Преимущества предлагаемой технологии:

высокий выход ДФП-2 в расчете на загружаемое сырье: 72% масс. по сравнению с 18-32% в известных аналогах, предусматривающих одновременную загрузку ПК;

экономия ресурсов за счет минимизация использования ЭГ;

экологичность процесса: переработка отходов ПК способствует решению проблемы загрязнения окружающей среды и снижает потребность в первичных ресурсах;

чистота целевого продукта: синтезированный ДФП-2 характеризуется высокой степенью чистоты, превосходя по этому показателю коммерческий аналог Sinopol BA2, получаемый прямым оксиэтилированием дифенилолпропана.

Таким образом, разработанная технология представляет собой значительный прогресс в области химического рециклинга ПК. Она обеспечивает эффективный и экологически безопасный способ получения ценного химического продукта из отходов, что отвечает принципам ресурсосбережения. Предлагаемый метод способствует решению проблемы импортозамещения и обеспечения технологического суверенитета страны, а также вносит вклад в развитие циркулярной экономики. Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию процесса и масштабирование технологии для промышленного применения.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НОРБОРНЕНОВ С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO₂

Садыкова Д.А., Алентьев Д.А., Никифоров Р.Ю., Бермешев М.В., Алентьев А.Ю.

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

E-mail: sad@ips.ac.ru

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

Одной из важнейших задач современной мембранной технологии является разработка мембранных материалов с высокой селективностью разделения пар газов, содержащих CO₂. Такие материалы требуются для таких процессов, как извлечение CO₂ из дымовых газов, очистка природного газа от «кислых газов» и т.д. Одним из подходов к созданию таких материалов является синтез полимеров, содержащих олигоэтиленгликолевые фрагменты. Они содержат большое число С–О-связей, способных к специфическому диполь-квадрупольному взаимодействию с молекулой CO₂, поэтому полимерные мембраны с такими фрагментами, как правило, характеризуются сочетанием высокой проницаемости по CO₂ и селективности разделения CO₂-содержащих смесей газов.

Важной задачей синтеза полимеров является получение мономера. Он, с одной стороны, должен содержать С–О-фрагменты, а с другой, иметь способную к полимеризации двойную связь. При этом предпочтительны простые подходы к синтезу и уменьшение числа его стадий. Поэтому было принято решение синтезировать и далее использовать в качестве мономера сложный эфир 5-норборнен-2-карбоновой кислоты с монометиловым эфиром триэтиленгликоля, и был выбран простой и эффективный метод синтеза – этерификация норборненкарбоновой кислоты с монометиловым эфиром триэтиленгликоля.

В работе была исследована метатезисная полимеризация синтезированного мономера и получен гомополимер (рис. 1), обладающий достаточной для получения плёнки молекулярной массой (1100 кДа).

Далее было проведено исследование газотранспортных свойств полимера для 14 газов: He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈, C₃H₆, CF₃H, Ar и NH₃. Для постоянных газов диапазон коэффициентов проницаемости составил 5–300 Баррер. Для некоторых из этих газов было обнаружено специфическое взаимодействие с полимерной матрицей. Параметры полимера расположены выше верхней границы 2008 года диаграммы Робсона для пары газов CO₂/N₂. Поэтому такой полимер представляет интерес для создания мембран, предназначенных для извлечения CO₂ из природных и промышленных газовых потоков.

В докладе будет подробно обсуждён синтез полученного мономера и полимера, проведён анализ его газотранспортных характеристик, количественно характеризующих специфическое взаимодействие газов с полимерной матрицей.

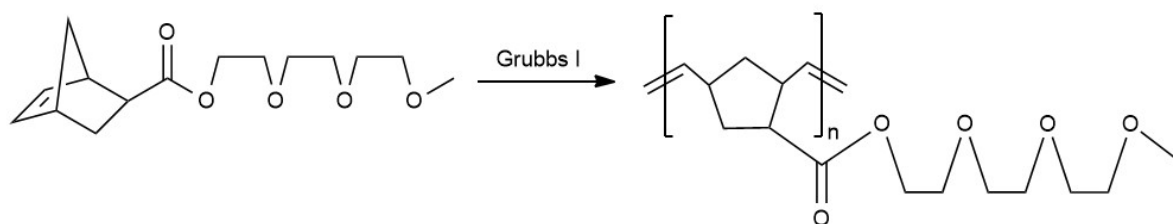


Рисунок 1. Схема синтеза гомополимера на основе норборнена с триэтиленгликолевыми фрагментами

Благодарность

Исследование выполнено в рамках Госзадания ИНХС РАН.

**ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ
ФОСФОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИОЛОВ****Сазонов О.О.¹, Давлетбаев Р.С.², Давлетбаева И.М.¹**¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет² Казанский государственный энергетический университет

E-mail: sazonovOO@corp.knrtu.ru

Ключевые слова: полиуретановые иономеры, элементарорганические полиолы, реакция этерификации, надмолекулярная структура.

Обезвоживание азеотропных водно-спиртовых смесей представляет собой актуальную задачу. Переварация, в том числе в сочетании с дистилляцией, является эффективным методом для разделения таких азеотропов. В качестве первапорационных мембран используются как правило полимеры гидрофильной природы. В этом ряду перспективным направлением является разработка в качестве селективного слоя иономеров, представляющих собой полимеры с небольшим количеством (от 3 до 15%) ионных групп. Практический и научный интерес в этом направлении представляют полиуретановые иономеры (ПУИ). Полиуретановые иономеры могут быть синтезированы различными способами, в том числе путём использования ионогенных диолов или пост-ионизации полиуретанов. Перспективными полиольными компонентами для получения полиуретановых иономеров являются аминоэфиры ортофосфорной кислоты.

В данной работе путём этерификации ортофосфорной кислоты полипропиленоксидом (ППГ, ММ=2000) и триэтаноламином получены фосфорорганические полиолы (АЭФК-ППГ) в качестве разветвлённого ионогенного полиольного компонента для синтеза полиуретановых иономеров (АЭФК-ППГ-ПУ).

Путём замены ППГ на полиэтиленоксид (ПЭГ, ММ=400) синтезированы соответствующие фосфорорганические полиолы – АЭФК-ПЭГ (рис. 1), так же послужившие основой для синтеза соответствующих полиуретановых иономеров (АЭФК-ПЭГ-ПУ). Благодаря гидрофильности полиэтиленоксида, присутствующего в составе аминоэфиров ортофосфорной кислоты и существованию в АЭФК-ПЭГ фосфат-ионов, ассоциативно связанных с непрореагировавшей ортофосфорной кислотой в АЭФК-ПЭГ-ПУ достигаются значительно более высокие значения паропроницаемости и индекса первапорационного разделения в сравнении с АЭФК-ППГ-ПУ.

Для того, чтобы оценить влияние температурных условий синтеза на строение АЭФК-ПЭГ и получаемых с их использованием АЭФК-ПЭГ-ПУ были проведены исследования поверхностно-активных свойств АЭФК-ПЭГ, синтезированных при разных температурах и паропроницаемость полученных в различающихся температурных условиях АЭФК-ПЭГ-ПУ.

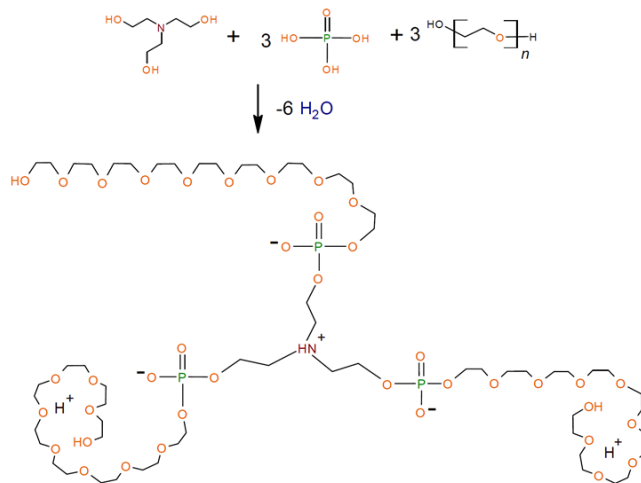


Рисунок 1. Схема синтеза АЭФК-ПЭГ-400

Благодарность

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан».



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОРИСТОСТЬ ИЗДЕЛИЯ

Саитгалиева А.З., Юркин А.А.

МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: alsusaitgalieva@mail.ru

Ключевые слова: FDM-печать, оптимизация, ABS-пластик.

Современные аддитивные технологии, в частности метод послойного наплавления (FDM/FFF), занимают важное место в промышленном производстве благодаря возможности создания изделий сложной геометрии с минимальными материальными затратами. Однако широкое внедрение данной технологии сдерживается сниженными физико-механическими характеристиками получаемых изделий по сравнению с традиционными методами производства, что обусловлено особенностями формирования их внутренней структуры в процессе печати.

Одним из ключевых факторов, определяющих эксплуатационные свойства напечатанных деталей, является пористость, возникающая вследствие неполного заполнения межслойных промежутков, наличия микропустот между слоями и других технологических дефектов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что пористость оказывает существенное влияние на механические свойства полимерных изделий, выступая в качестве концентратора напряжений и снижая сопротивление нагрузкам. Также это явление напрямую влияет на качество межслойной адгезии – при увеличении пористости площадь эффективного соприкосновения слоев уменьшается, что снижает прочность их соединения. В свою очередь, недостаточная адгезия слоев способствует дальнейшему развитию дефектов структуры.

Уменьшить пористость и улучшить физико-механические характеристики изделий, полученных методом FDM-печати, позволяет оптимизация технологических параметров процесса печати. Программное обеспечение, предназначенное для предварительной подготовки трехмерной модели для производственного процесса печати, – слайсер, позволяет оптимизировать значения технологических параметров печати.

Оптимизация объемного расхода материала через коэффициент потока представляет собой ключевой инструмент для управления качеством изделий, полученных методом FDM-печати. Коэффициент потока, определяемый как отношение фактического объемного расхода материала к теоретическому, непосредственно влияет на степень заполнения межслойного пространства и, как следствие, на пористость изделия. При правильной настройке данного параметра удастся достичь оптимального баланса между количеством подаваемого материала и качеством его распределения в процессе печати.

Цель работы заключается в определении взаимосвязи технологических параметров режима переработки методом трехмерной FDM-печати и выходных характеристик полученного изделия.

В ходе работы был использован филамент, изготовленный при помощи экструдера Scientific (Labtech Engineering Co. Ltd., Тайланд) при 220°C из ABS-пластика марки ABS 2525-31 (ООО «Полигон Пласт», Россия).

Для печати образцов (испытательных лопаток) использовался 3D-принтер Anyform XL250-G3 (Total Z, Россия). Были изготовлены лопатки типа 5 при $T_{\text{стола}} = 110^\circ\text{C}$ и при $T_{\text{сопла}} = 230^\circ\text{C}$, скорость печати 60 мм/с, высота слоя – 0,2; ширина слоя – 0,4.

Испытания эксплуатационных свойств образцов проводились при помощи универсальной испытательной машины И11М (ООО «ТОЧПРИБОР-КБ») по ГОСТ 11262-2017 со скоростью 50 мм/мин.

Пористость образцов определялась методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69.

В ходе работы была определена пористость образцов с различными значениями коэффициента потока, а также их эксплуатационные характеристики (прочность при растяжении). Исследование показывает, что пористость образцов сократилась на $\approx 20\%$ при достижении значений коэффициента потока равного 1,05; в то время как прочность при растяжении увеличивается примерно на 50% до достижения значения 1,0 коэффициента потока, после этого значения прочность и пористости образцов остаются постоянными.

Установлена зависимость между технологическими параметрами печати и эксплуатационными характеристиками. Были получены данные о пористости и прочности при растяжении образцов при изменении значений коэффициента потока. На их основании можно сделать вывод о том, что оптимальные значения прочности для ABS-пластика марки ABS 2525-31 достигаются от значений коэффициента потока равных 1,0, а для получения изделий с максимальной монолитностью требуется выбирать значения коэффициента потока не менее 1,05.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантовой программы в рамках Акселерационной программы «Акселератор РТУ МИРЭА».



УДК 615.461:616-77

ПРОТЕЗЫ КРОВЕНОСНЫХ СОСУДОВ СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ИЗ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА С КОМПЛЕКСОМ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ: ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ В УСЛОВИЯХ IN VITRO

Салохеидинова Р.Р., Орлова А.А., Цыганков Ю.М., МIRONENKO В.А., ГОЛУХОВА Е.З.

НМИЦ сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева

E-mail: rrsalokhedinova@bakulev.ru

Ключевые слова: многобраншевый сосудистый протез, тромборезистентность, антимикробность, герметичность, прочность, природные полимеры, полифункциональное биodeградируемое покрытие.

Одним из распространенных и опасных заболеваний сердечно-сосудистой системы является аневризма аорты. Наиболее опасна расслаивающаяся аневризма – патология, которая выявляется в 3–10 случаях на 100 000 населения. Без хирургического вмешательства 50 % больных погибают в первые двое суток, 75 % — в первые две недели и более 90 % — в течение одного года. «Золотым стандартом» лечения расслоения аорты остается открытое протезирование дуги аорты с помощью синтетических трансплантатов из полиэфирного волокна, в том числе сложной конфигурации в случае поражения аорты с сосудистым комплексом.

Сосудистые протезы, как и другие медицинские изделия, контактирующие с кровью, должны обладать комплексом функциональных свойств, основными из которых являются: герметичность, антимикробность, устойчивость к тромбообразованию, оптимальные прочностные и упруго-деформационные характеристики. Выпускаемые в настоящее время сосудистые протезы сложной конфигурации зарубежных фирм не имеют необходимого комплекса свойств, к тому же эти изделия отличаются высокой стоимостью, что ограничивает их доступность.

В НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева разрабатываются технологии получения протезов кровеносных сосудов сложной конфигурации из полиэфирного волокна (трех-, четырехбраншевые и др.), технологии модифицирования поверхности изделий послойными биodeградируемыми покрытиями на основе природных полимеров – желатина, альбумина в сочетании с лекарственными препаратами антикоагулянтного, антиагрегантного, антимикробного действия, в результате чего изделия приобретают комплекс медико-биологических свойств.

Цель работы заключалась в оптимизации технологии получения протезов кровеносных сосудов сложной конфигурации из полиэфирного волокна с комплексом медико-биологических свойств.

Для достижения поставленных задач была изменена техника формирования межсосудистых анастомозов с целью достижения герметичности, отсутствия стенозирования в местах анастомозов, отсутствия швов с внутренней стороны протеза во избежание тромбообразования. Для этого предприняты дополнительные изменения в технологии изготовления: изменена геометрия отверстия на основном протезе для формирования анастомоза с дополнительными браншами протеза; геометрия угла анастомоза приближена к анатомии аорты и ее ветвей; для обеспечения надёжности анастомоза увеличена частота наложения швов. Также оптимизирована технология нанесения полифункционального покрытия на разные модификации многобраншевых протезов кровеносных сосудов с целью усиления герметизирующих свойств в местах анастомозов, обеспечения удовлетворительной жесткости, эластичности, гибкости при минимальной толщине покрытия.

Технологические параметры подбирали таким образом, чтобы срок гидролитической деструкции покрытия составил 30 ± 3 дня, что является достаточным для профилактики осложнений и обеспечения прорастания протеза соединительной тканью; места анастомозов были полностью герметичны. Толщина стенки протеза с покрытием и без покрытия составила в среднем 0,447 мкм и 0,714 мкм соответственно. Данные СЭМ показали, что покрытие равномерное, однородное, не отслаивается от текстильной подложки. Покрытие не оказывало отрицательного влияния на прочность, эластичность образцов изделий. Прочность анастомоза при растяжении составила 32,11 МПа, при разрыве – 15,36 МПа, что более чем в 10 раз превосходит прочность нативной сосудистой ткани. Анастомозы были проходимы, без элементов стенозирования.

В условиях in vitro была подтверждена гемосовместимость образцов. После модификации сохранялась антикоагуляционная активность иммобилизованного гепарина, уменьшалось количество адгезированных на поверхности материала тромбоцитарных масс. При контакте образцов с кровью гемолиз отсутствовал, что свидетельствует об отсутствии цитотоксичности по отношению к клеткам крови.

Таким образом, была оптимизирована технология получения протезов кровеносных сосудов сложной конфигурации из полиэфирного волокна с комплексом медико-биологических свойств.



КРАШЕНИЕ МЕТААРАМИДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Самсонова К.А., Дянкова Т.Ю., Бахтеева К.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: samsonova.krstn@yandex.ru

Ключевые слова: негорючая спецодежда, крашение, метаарамидные ткани и пряжа, метапараарамидные волокна.

Метаарамидные волокна благодаря сочетанию уникальных свойств широко применяются для изготовления материалов технического и бытового назначения. Их высокая огнестойкость, прочность и устойчивость к агрессивным воздействиям определяют востребованность этих волокон, однако их специфическая химическая природа существенно затрудняет процессы отделки, крашения и узорчатой расцветки этой специфической группы текстильного сырья. Ограниченное количество функциональных групп в структуре полимера, а также плотная упаковка макромолекул обуславливают низкую восприимчивость к традиционным методам окрашивания, что требует создания особых способов обработки, не снижающих ценные функциональные характеристики волокна.

На сегодняшний день особенно актуальны исследования, направленные на разработку таких технологий окрашивания, которые позволяли бы расширить цветовую палитру изделий, сохраняя при этом их исходные эксплуатационные свойства или даже улучшая их. Интенсивное развитие производства новых поколений огнестойких волокон требует совершенствования существующих методов колорирования. Известные решения, такие как окрашивание прядельного раствора, позволяют получать ограниченную гамму оттенков и сопровождаются трудностями, включая загрязнение коммуникаций и технологического оборудования при снижении механических свойств окрашенного волокна. Актуальным направлением исследований остается разработка экологически безопасных щадящих методов окрашивания арамидных волокнистых материалов, обеспечивающих высокую равномерность и устойчивость окрасок широкой цветовой гаммы.

В ходе исследования были установлены закономерности, определяющие эффективность процессов окрашивания метаарамидных волокон различного строения. Выявлено, что применение определённых типов текстильно-вспомогательных средств позволяет значительно повысить интенсивность окраски. Использование солибилизирующих агентов показало свою высокую эффективность: добавки соразвителей и нейтральных солей способствуют улучшению взаимодействия красителей с реакционными центрами волокон, повышая степень накрашиваемости.

Спектры поглощения исходного раствора ПАВ и остаточных ванн после обработки волокон MARI, MARIИ и MARIИИ показали снижение оптической плотности, что указывает на частичное связывание ПАВ с волокнами при обработке. ИК-Фурье спектроскопия показала различия в спектральных характеристиках между исходными и окрашенными образцами тканей MARI и MARIИ.

Термогравиметрический анализ образцов MARI, MARIИ и MARIИИ выявил различия в термостойкости между исходными, обработанными ПАВ и окрашенными образцами. Во всех сериях наблюдается смещение температур начала термоокислительной деструкции и изменения в характере тепловых эффектов, что подтверждает влияние обработки на структуру волокна, повышение уровня функциональных свойств и конкурентоспособности российских огнестойких волокнистых материалов и изделий.

Проведённые исследования подтвердили эффективность выбранного подхода к модификации текстильных материалов с использованием ПАВ и катионных красителей. Полученные результаты по оптимизации технологического процесса крашения метаарамидных нитей, пряжи и полотен могут быть распространены на волокнистые материалы-структурные аналоги российских и зарубежных производителей.

Благодарность

Работа проведена в рамках творческого содружества с предприятием ООО «ЛИРСОТ» при финансовой поддержке АО "Новбытхим".



БИОСОВМЕСТИМАЯ ПОЛИПИРРОЛЬНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Санакоева М.О.¹, Мусаев Ю.И.², Мусаева Э.Б.², Кожемова К.Р.²

¹ Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Тибилова

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: maradonna.kbr@mail.ru

Ключевые слова: полипиррол, полиуретан, полимолочная кислота, электропроводность, цитотоксичность, электростимуляция, биомембрана.

Полипиррол наиболее широко изучаемый электропроводящий и биосовместимый материал на сегодняшний день. Однако, из-за своей жёсткости используется только в виде добавок в полимерных композициях или же тонкопленочных покрытиях. В частности, в некоторых работах (Шуцзюнь Цуй, Джифу Мао, М. Руабхиа, С. Элькун, Цзэ Чжан, Унив. Лавалья и Квебека) получена мягкая полипиррольная мембрана, усиленная полиуретановыми волокнами и полимолочной кислоты. Такое введение делает хрупкую мембрану более податливой, а также предотвращает деформацию мембраны в водной среде. В отличие от других проводящих полимеров, таких как полиацетилен, полипиррол практически не является кристаллическим: вместо того, чтобы образовывать плоскую структуру, он наращивает и накапливает слой за слоем, что снижает его прочность на разрыв, пластичность и эластичность, а также ухудшает технологические характеристики.

Благодаря своей электропроводности, устойчивости к воздействию окружающей среды и превосходной биосовместимости, полипиррол интенсивно изучается как перспективный биоматериал. Рассматривается его возможное применение в электростимуляции, в частности в клинической терапии так как, полипиррол интересен, как материал для каркаса или интерфейса для передачи электростимуляции клеткам или тканям, например, при лечении опухолевых заболеваний или регенерации тканей. Однако, все эти возможности основаны на предположении получить наиболее пригодный для обработки каркас из полипиррола с достаточной механической прочностью. Улучшение его механических свойств возможно путём сочетания его с другими полимерными матрицами. Обычно, частицы полипиррола смешивают с поддерживающими полимерами, включая *in situ* полимеризацию в растворе. Важным моментом данного метода является равномерное распределение частиц полипиррола и в то же время формирование полисопряженной системы для проведения электричества.

Поверхность мягкой мембраны РРy имеет два различных рельефа: плоскую сторону с нанотрубками и пористую сторону с пузырьками. Поскольку плоская поверхность после удаления нанотрубок использовалась для культивирования клеток, укрепление выполнялось только со стороны пузырьков. Размер и форма пузырьков варьируются от 1 мм до 0,1 мм. В своей работе исследователи, использовали два типа полимерных волокон, а именно, полиуретановые и полимолочную кислоту. Полиуретановые волокна более мягкие и податливые по сравнению с волокнами из полимолочной кислоты, поэтому они лучше повторяют топографию поверхности пузырьков полипиррола, обеспечивая наибольшую площадь сцепления. Однако полиуретановые волокна могут впитывать небольшое количество воды и слегка набухать в питательной среде, деформируя мягкую полипиррольную мембрану. Поэтому для усиления и стабилизации мембраны РРy, армированной полиуретаном, были добавлены жёсткие волокна полимолочной кислоты. При электроосаждении полиуретана, а затем полимолочной кислоты на мембране композитные волокна демонстрировали прочную адгезию к полипиррольной мембране.

Благодаря гибкости полиуретановых волокон и жёсткости волокон PLLA армированная полипиррольная мембрана показала устойчивость к деформации и давлению. Поверхностная проводимость мембран составляет $2,17 \cdot 10^{-4} \pm 1,73 \cdot 10^{-5}$. Электрические свойства армированных полипиррольных мембран в водной среде, дают возможность понять, как их использовать в биомедицинских целях.

Была исследована пролиферация клеток через 24, 48 и 72 ч. (рис. 1). Количественные данные показывают одинаковое количество клеток через 24 и 48 ч. Однако через 72 ч на мембранах было обнаружено большее количество клеток (0,58 против 0,48, $p < 0,01$), что, вероятно, связано с большей площадью поверхности мембраны РР-Рy/PLA, что обеспечивает больше пространства для пролиферации. Эти результаты демонстрируют, что армированная мембрана обладает превосходной биосовместимостью и может поддерживать рост кератиноцитов, и применяться для обработки раневой поверхности. Таким образом микропористая и гибкая, с большой площадью поверхности и простая в использовании проводящая полипиррольная мембрана полезна для биомедицинского применения, а именно культивирования клеток с электрической стимуляцией.



ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ. ОБЗОР

Сараневич Н.Е., Молоканова О.А.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: nikitasar4@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, метод конечных элементов, микромеханическое моделирование, прогнозирование механических свойств.

Полимерные композиты находят всё более широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря уникальному сочетанию высокой прочности, жёсткости и трещиностойкости при низком весе и технологичности. Прогнозирование их механического поведения – ключевая задача для повышения надёжности и оптимизации конструкций. Однако сложность структуры композитов и множественность факторов (тип матрицы, форма и размер наполнителей, их ориентация, дефекты, условия производства и эксплуатации) затрудняют точное моделирование.

Цель исследования – систематизация и анализ современных методологических подходов к прогнозированию механического поведения полимерных композитов с выявлением преимуществ и ограничений численных и аналитических методов, включая метод конечных элементов (МКЭ) и стохастическое моделирование.

МКЭ заключается в разбиении сложного объекта на множество простых элементов, для которых формулируются уравнения механики, после чего система уравнений решается численно для всего объекта. Это позволяет точно моделировать распределение напряжений, деформаций и других характеристик даже в сложных и неоднородных материалах, таких как полимерные композиты. Метод конечных элементов признан наиболее эффективным для комплексного моделирования механического поведения композитов, особенно при сочетании с экспериментальной верификацией. Многоуровневые подходы (микро-, мезо- и макроуровни) обеспечивают высокую точность прогнозов (соответствие экспериментальным данным до 95%).

Экспериментально-аналитические гибридные методы в исследовании полимерных композитов объединяют изготовление образцов с разными наполнителями и их комплексное изучение с помощью экспериментов и расчетов. Такой подход позволяет не только определить прочностные характеристики композитов, но и верифицировать аналитические и численные модели для прогнозирования поведения материалов в реальных условиях эксплуатации. Экспериментально-аналитические гибридные методы позволяют повысить надёжность моделей за счет итеративного уточнения на основе экспериментальных данных, в том числе с использованием смарт-слоев и встроенных датчиков для мониторинга в реальном времени.

Аналитические методы для полимерных композитов позволяют определить химический состав, структуру и термические свойства материалов. Статистические методы применяются для обработки экспериментальных данных, оценки надёжности и воспроизводимости результатов, а также для моделирования и прогнозирования свойств композитов на основе полученных данных. Аналитические и статистические методы характеризуются меньшими вычислительными затратами и подходят для быстрого прогнозирования на больших масштабах, однако уступают МКЭ по точности в сложных условиях.

Молекулярно-кинетическая теория перспективна для оценки долговечности композитов, но требует сложной реализации и умеренных вычислительных ресурсов. Молекулярно-кинетическая теория объясняет строение и свойства веществ на основе трёх положений: все тела состоят из мельчайших частиц, которые находятся в непрерывном хаотическом движении и взаимодействуют друг с другом силами притяжения и отталкивания.

Методы на базе МКЭ демонстрируют широкую применимость и высокую точность, однако интеграция различных методик – перспективное направление для повышения достоверности прогнозов механического поведения полимерных композитов. Выбор метода зависит от конкретной задачи, характеристик материала и доступных ресурсов. Комбинирование подходов обеспечивает более комплексное и надёжное прогнозирование.



ВЛИЯНИЕ УНТ РАЗЛИЧНОГО ТИПА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ Семенуха О.В.^{1,2}, Воронина С.Ю.²

¹ АО «Информационные спутниковые системы» им. акад. М.Ф. Решетнёва

² Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева

E-mail: semenukha.cool@mail.ru

Ключевые слова: реологические свойства, углеродные нанотрубки, полимерная смесь, ПДМС, УНТ.

Углеродные нанотрубки (УНТ) — перспективные наполнители для модификации полимеров, улучшающие механические, электропроводные и теплопроводные характеристики полимерного композиционного материала (ПКМ). Добавление УНТ приводит к изменению реологических свойств полимерной смеси. Выбор технологии переработки композита напрямую зависит от вязкости наполненного полимера. Поэтому данный параметр влияет на определение метода переработки полимерного композита для получения функционального изделия.

Целью работы являлось определение влияния УНТ различного типа (одностенных и многостенных углеродных нанотрубок) на динамическую вязкость полидиметилсилоксана (ПДМС) для создания электропроводящего ПКМ.

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) произведены компанией «OCSiAl» (г. Новосибирск), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) предоставлены ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Диаметр ОУНТ составлял не более 2 нм. Диаметр МУНТ, состоящих из нескольких графеновых слоев, был равен от 8 до 15 нм. Кроме количества слоев нанонаполнителей, основным морфологическим отличием ОУНТ от МУНТ является удельная поверхность углеродных структур. Определение удельной площади поверхности УНТ осуществлено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с помощью газового анализатора ASAP-2420. Удельная площадь поверхности ОУНТ в два раза превышала этот параметр для МУНТ. В нанокompозитах с ОУНТ увеличенная площадь поверхности способствует более раннему достижению порога перколяции благодаря ускоренному формированию проводящих сетей. Вероятно, при одинаковой массовой доле вероятность контакта между частицами и образования непрерывной проводящей сетки у одностенных нанотрубок выше, чем у многостенных.

Методы диспергирования углеродных наноструктур оказывают большое влияние на реологические свойства полимерной смеси. В данной работе использована комбинация механического и ультразвукового диспергирования УНТ в ПДМС. На первой стадии диспергирования механическое перемешивание смеси ПДМС/УНТ для получения композитов осуществлено с помощью высокоскоростного диспергатора ИКА. Вторая стадия включала ультразвуковое перемешивание УНТ и ПДМС гомогенизатором. Учитывая, что при ультразвуковом диспергировании возможны локальные нагревы смеси свыше 300°C, для предотвращения деградации полимера процесс диспергирования сопровождался контролем температуры при помощи водяного охлаждения.

Реологические исследования смесей ПДМС/УНТ были произведены на реометре ротационного типа Discovery HR-2 производства TA Instruments. Для экспериментального определения вязкости использовалась измерительная система, состоящая из двух окружностей диаметром 25 мм, называемая «плоскость-плоскость».

Для ОУНТ были выбраны концентрации от 0,03 до 1 масс.%. Необходимо отметить, что добавление ОУНТ в количестве более 1 масс.% в ПДМС приводило к получению смеси с высокой вязкостью — около 16 Па·с. Поэтому процесс дальнейшей переработки смеси ПДМС/ОУНТ затруднителен, а количество методов, которыми можно создать образец ПКМ с таким показателем вязкости, ограничено.

Порог перколяции для МУНТ возникает позже вследствие морфологических особенностей и меньшей удельной поверхности нанонаполнителя, поэтому их концентрация в полимере была выше и составила от 0,5 до 4 масс.%. В полученных смесях ПДМС/МУНТ значение вязкости варьировалось от 1,3 до 5,29 Па·с. Таким образом, полученные значения вязкости расширяют возможности переработки ПКМ с МУНТ различными методами (намотка, вакуумное или автоклавное формование), в отличие от композитов с ОУНТ.



САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сербун П.Г.¹, Снетков П.П.¹, Шайкенов Р.О.¹, Морозкина С.Н.^{1,2}

¹ Университет ИТМО

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: polinaserbunkl@gmail.com

Ключевые слова: биополимеры, гиалуроновая кислота, самовосстанавливающиеся гидрогели.

Природный полимер гиалуроновая кислота (ГК) содержится в организме человека и животных, и обладает уникальными свойствами: высокая гидрофильность, биосовместимость и способность к регенерации тканей. ГК - перспективный материал для применения в медицине, например, для создания матриц для клеточных культур, систем доставки лекарств и в качестве раневых покрытий. В настоящее время разрабатываются самовосстанавливающиеся гидрогели на основе ГК, перспективные для использования в биологических средах, где традиционные гидрогели не удовлетворяют всем необходимым требованиям.

Самовосстанавливающиеся гидрогели - материалы, самовосстанавливающие свою структуру при механической деформации, что определяется динамическими связями различной природы. При разрушении одних связей в гидрогеле свободные группы немедленно образуют новые. Механические свойства гидрогеля определяются типом динамических связей. Все связи в таких гидрогелях делятся на несколько групп: 1) химические ковалентные (в гидрогелях первого типа), 2) динамические ковалентные, 3) нековалентные (гидрогелях второго типа). Химические ковалентные связи обеспечивают прочность гидрогеля и постоянство его формы, обладают высокой энергией и стабильны. Структура гидрогеля часто выглядит как сшитая полимерная сеть. Такие гидрогели получают путем образования ковалентной связи (ацилгидразонная связь, основание Шиффа). Однако гидрогели первого типа не обладают самовосстанавливающимися свойствами без дополнительных модификаций, труднее поддаются биodeградации из-за стабильности связей. Динамические ковалентные связи имеют ковалентную химическую природу (боронатные связи, дисульфидные связи, водородные связи), обладают меньшей энергией, чем химические ковалентные связи. Гидрогели второго типа («физические» гидрогели) содержат нековалентные связи между группами (ионные взаимодействия, гидрофобные взаимодействия). Они менее стабильны, чем ковалентные связи, что позволяет им быстрее разрываться и восстанавливаться, обеспечивая эластичность и самовосстановление. Эти взаимодействия могут быть нарушены и восстановлены под воздействием внешних факторов, таких как изменение pH, температуры или ионной силы раствора. Именно природа этих связей влияет на эластичность, прочность, способность к самовосстановлению и биосовместимость гидрогелей. Ковалентные связи увеличивают модуль упругости, что повышает устойчивость гидрогеля к деформации, а нековалентные связи - улучшают эластичность геля и его самовосстанавливающие свойства. Наиболее перспективным является создание комбинированных гидрогелей, сочетающих оба типа связей, и включает несколько этапов: модификация биополимеров, в ходе которой вводятся химические группы, необходимые для образования динамических связей; сшивание модифицированных полимеров друг с другом и образование химических связей; сшивка гидрогеля и удаление оставшегося сшивающего агента.

Самовосстанавливающиеся гидрогели могут использоваться как системы доставки лекарств с контролируемым высвобождением, матрицы для роста клеток и восстановления поврежденных тканей, в качестве имплантов, и позволяют решить проблемы, связанные с использованием традиционных гелей. Их главное отличие - автономная регенерация структуры гидрогеля, то есть отсутствие необходимости в использовании внешних факторов, таких как свет, pH или температура. Такие гидрогели обладают большей прочностью и устойчивостью к деформации, и более экологичны, так как имеют более длительный срок службы, и создаются на основе биосовместимых материалов, таких как ГК, хитозан и целлюлоза, что исключает их токсичность. Несмотря на все преимущества, существует множество проблем, связанных с их производством и применением. Одна из них - технология создания, включающая несколько этапов: модификации ГК и других полимеров с введением химических групп, участвующих в образовании динамических связей. Кроме того, некоторые сшивающие агенты, могут обладать цитотоксичностью, например EDC и НОВТ. Гидрогели на основе ГК не всегда достаточно стабильны в биологических средах, что создает дилемму между механической прочностью и самовосстановлением. Самовосстанавливающиеся гидрогели на основе ГК представляют собой перспективную область исследований с большим потенциалом для применения в медицине, что требует дополнительных исследований для оптимизации свойств этих материалов и расширения их применения в клинической практике.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, номер проекта 25-73-20141.



УДК 667

ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

Сердцелюбова А.С., Зверевич Ю.К.

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

E-mail: lab15@viam.ru

Ключевые слова: авиационные материалы, защитные покрытия, полимерные покрытия, лакокрасочные системы.

Оценка потенциальной потребности в лакокрасочных материалах для внешней окраски отечественных авиалайнеров показывает, что необходимость в таких ЛКМ ежегодно возрастает. Это обусловлено и интенсификацией выпуска магистральных и региональных пассажирских авиалайнеров вплоть до 2030 года.

В течение последних лет ряд авиастроительных предприятий испытывает ограничения в поставках лакокрасочной продукции зарубежного производства – компаний PPG, AkzoNobel, Henkel, Sherwin-Williams, DuPont, Mankiewicz, Mараго. Данное обстоятельство определяет необходимость разработки отечественных аналогов.

С учетом научно-технического задела, в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ впервые разработана лакокрасочная система типа «база/лак» для защитно-декоративной окраски внешней поверхности воздушного судна. Система включает фторполиуретановую базовую эмаль в широком диапазоне цветов и атмосферостойкий лак для внешнего слоя.

Проведены исследования пленкообразующей способности, а также технологических, физико-механических, эксплуатационных и декоративных характеристик разработанной системы покрытий.

Исследования методом дифференциально-сканирующей колориметрии показали, что процесс пленкообразования лака и эмали в условиях температуры помещения характеризуется высокой степенью отверждения (97–99 %). При этом пленка на основе эмали достигает завершенной степени отверждения с высокой интенсивностью на 3 сутки выдержки.

Результаты термогравиметрического анализа образцов в зависимости от температуры в исходном состоянии, а также после воздействия факторов старения позволяют установить, что первая стадия процесса деградации образцов покрытий в исходном состоянии наступает с температурными значениями свыше 150 °С.

Результаты микроструктурных исследований поверхности покрытий с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что образцы по своей микроструктуре характеризуются гетерогенностью. Это обусловлено наличием двух фаз: дисперсионной средой-пленкообразующей системой и дисперсной фазой- частицы пигментов и наполнителей. Воздействующие факторы не оказывают деструктивного влияния на структуру покрытий.

Проведен топографический анализ поверхности покрытий с помощью атомно-силового микроскопа. Установлено, что шероховатость поверхности покрытия по среднеарифметическому отклонению профиля составляет менее 0,1 мкм, что способствует достижению высоких значений блеска покрытия.

Результаты оценки декоративных свойств покрытий после проведения ускоренных испытаний показали, что после испытаний блеск снижается менее чем на 5%, цветовое различие не превышает 1- 2 единицы. В соответствии с ГОСТ 9.407, такой результат говорит об отсутствии изменения внешнего вида.

Установлено, что применение ЛКП для защиты стекло-и углепластика на основе эпоксидного связующего обеспечивает снижение водопоглощения при их экспозиции в воде в течение более 30 сут.

Применение разработанных материалов при выполнении окрасочных работ позволит обеспечить: снижение частоты проведения ремонта ЛКП в 1,4 раза по сравнению с зарубежной системой компании AkzoNobel, сокращение продолжительности цикла окраски более чем в 1,5 раза, снижение привеса от системы ЛКП на 35% по сравнению с зарубежным аналогом.

Разработанная система обладает высоким блеском (79 – 83 ед. блеска), является универсальной для окраски изделий из металла и ПКМ, является ремонтпригодной, вариативной по цветовым характеристикам, обеспечивает импортозамещение.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке ЦКП Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ



ВЛИЯНИЕ ДЕКАБРОМДИФЕНИЛЭТАНА НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ОЛИГОМЕРА

Сивак Т.П., Васинкина Е.Ю., Кадыкова Ю.А., Сивак А.С., Калганова С.Г., Горбачева Е.Ю.

Научно-производственное предприятие «Контакт»

E-mail: nayka@kontakt-saratov.ru

Ключевые слова: кинетика отверждения, декабромдифенилэтан, эпоксидный олигомер, СВЧ-воздействие.

На сегодняшний день актуальной задачей остается создание полимерных материалов с повышенными физико-механическими свойствами, устойчивых к воздействию высоких температур и способствующих повышению уровня пожарной безопасности. Такие требования обусловлены необходимостью повышения надежности и долговечности оборудования, используемого в электроэнергетике, строительстве и других отраслях промышленности.

Перспективным направлением при разработке новых композиционных материалов повышенной огнестойкости, является использование антипиренов, в качестве наполнителей. Одним из наиболее эффективных является декабромдифенилэтан, обладающий высокими показателями огнестойкости и применяющийся при производстве термопластов для изготовления изоляционных и огнезащитных материалов и покрытий.

В данной работе изучено влияние декабромдифенилэтана на процесс отверждения эпоксидного олигомера. Исследование процесса отверждения необходимо при разработке новых рецептур с наполнителями, которые способны оказывать существенное влияние на тепловые и кинетические характеристики реакции отверждения. Понимание этих процессов позволяет не только прогнозировать эксплуатационные характеристики материала, но и повышать его технологическую надёжность и воспроизводимость.

Объектом исследования являлся состав на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА) и пластификатором трикрезилфосфатом (ТКФ) с массовым соотношением компонентов 70:30:15 масс.ч. соответственно. В качестве наполнителя применялся мелкодисперсный наполнитель - декабромдифенилэтан (ДБДФЭ) в количестве 10 и 40 масс.ч.

Для исследования процесса отверждения олигомера использовался метод регистрации температуры в композите с применением контактной термодпары k-типа с диапазоном измерения температуры от - 50 до + 400 °С, что позволяет определить начало экзотермической реакции, максимальную температуру разогрева композиции, а также длительность процесса полимеризации. Также в данной работе в качестве физического метода модификации исследовано влияние СВЧ-воздействия на кинетику отверждения наполненного эпоксидного олигомера в течении 45 с при низком уровне мощности 150 Вт.

Полученные результаты показали, что применение ДБДФЭ ускоряет процесс отверждения эпоксидного компаунда. Так введение 10 масс.ч. ДБДФЭ в олигомер снижает время гелеобразования со 110 до 90 минут и отверждения со 140 минут до 113 минут при повышении температуры с 86 до 113 °С. Аналогичные параметры отверждения наблюдаются и при увеличении содержания ДБДФЭ до 40 масс.ч., где сокращение времени гелеобразования составляет со 110 до 95 минут, а время полной полимеризации со 140 до 127 минут при увеличении температуры до 114 °С.

Влияние СВЧ-воздействия на олигомер отразилось в увеличении времени полимеризации композита до 210 минут, при этом было отмечено, что температура отверждения значительно снижается до 49 °С. Эффективность СВЧ-обработки олигомера заключается в удалении воздушных пузырьков, что повышает качество и однородность отвержденного композита.

Таким образом, установлено влияние декабромдифенилэтана на кинетику отверждения эпоксидного олигомера, проявляющееся в уменьшении времени гелеобразования и отверждения при повышении максимальной температуры отверждения. Применение СВЧ-воздействия на наполненный эпоксидный олигомер значительно снижает максимальную температуру отверждения при повышении продолжительности гелеобразования и отверждения по сравнению с немодифицированным наполненным эпоксидным олигомером при этом значительно снижается количество воздушных включений в отвержденном композите.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00796, <https://rscf.ru/project/24-29-00796>.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РЕЦЕПТУРНО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Сивова О.А.^{1,2}, Ладиллова Н.Ю.¹, Корниенко П.В.¹

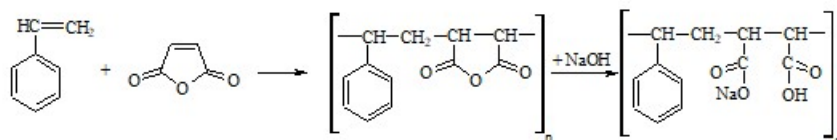
¹ НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом

² Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

E-mail: sivova@nicr.ru

Ключевые слова: суспензионная полимеризация, диспергатор, стиромаль, молекулярно-массовые характеристики.

Суспензионная полимеризация виниловых мономеров представляет собой комплексный технологический процесс, эффективность которого зависит от ряда ключевых факторов: соотношения объемов мономерной и водной фаз, химической природы диспергирующих добавок и их концентрации, интенсивности перемешивания и др. Предотвращение слипания капель мономера, диспергированных в воде, обеспечивается факторами диспергирования - механического (перемешивание) и функционального (добавки). В качестве функциональных диспергаторов используются две группы веществ: нерастворимые в воде неорганические соединения (оксиды и гидроксиды некоторых металлов, каолин, тальк, карбонаты кальция и бария, силикаты) и водорастворимые полимеры. К последним относятся ионогенные высокомолекулярные соединения и полиэлектролиты, среди которых особое место занимают сополимеры на основе малеинового ангидрида. К их числу относится водорастворимая натриевая соль сополимера стирола с малеиновой кислотой известная как «стиромаль», и получаемая омылением продукта сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом.



Поскольку свойства водных растворов стиромали, в частности его стабилизирующая способность, зависят от молекулярно-массовых характеристик сополимера и степени нейтрализации в нем карбоксильных групп малеиновой кислоты, которые, в свою очередь, регулируются рецептурно-технологическими параметрами процесса синтеза, то определение степени их вклада является актуальной задачей.

Условия растворно-высадительной полимеризации стирола с малеиновым ангидридом в различных органических растворителях варьировались изменением химической природы растворителя, концентраций иницирующей добавки - перекиси бензоила (ПБ) и температурно-временного режима процесса (см. рис. 1).

Показано, что максимальный выход стиромали (95-100% масс) достигается при проведении полимеризации при повышенных температурах в течение 2 часов. При этом получение продукта с молекулярной массой в диапазоне 350-700 тыс. г/моль возможно варьированием концентрации иницирующей добавки.

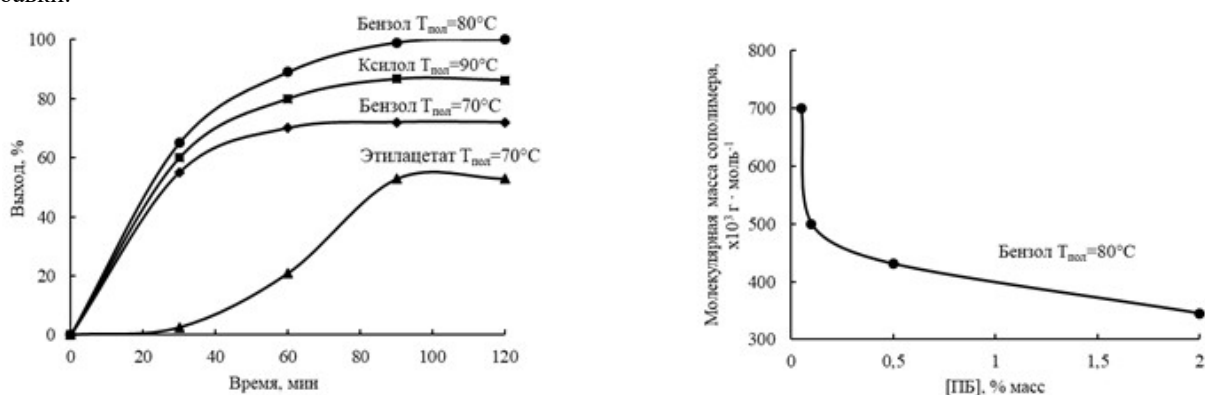


Рисунок 1. Условия полимеризации стирола с малеиновым ангидридом



СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО И НЕМОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Сивцева-Гладкина Н.П., Спиридонов А.М., Охлопкова А.А.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

E-mail: lan41453@gmail.com

Ключевые слова: политетрафторэтилен, полимерные композиты, диоксид кремния, катионы алюминия, адсорбция.

В условиях все более возрастающих требований к эксплуатационным характеристикам материалов, способных выдерживать высокие нагрузки при особо низких температурах в условиях сурового климатического условия, разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) приобретает особую актуальность. Среди различных полимерных материалов, политетрафторэтилен (ПТФЭ) выделяется исключительной низкотемпературной и химической стойкостью, а также низким коэффициентом трения, делающими его привлекательным кандидатом для использования в технике, используемых в криогенных зонах. Однако, несмотря на очевидные преимущества, данный полимер обладает низкой износостойкостью и высокой деформируемостью даже при небольших нагрузках. Для устранения недостатков ПТФЭ широко применяются различные наполнители, например, диоксид кремния (SiO_2). Для повышения сродства наполнителя к полимеру, поверхность SiO_2 модифицировали катионами алюминия.

В данной работе были изучены физико-механические, трибологические и термодинамические свойства ПТФЭ и композитов на его основе. Полученные данные показали, что модифицированный наполнитель благоприятно влияет на эксплуатационные характеристики ПТФЭ по сравнению с немодифицированным SiO_2 . Результаты термодинамических исследований ПТФЭ и композитов показали, что введение в кристаллизующийся полимер сопровождается изменением термодинамического состояния системы.

Таким образом, данные материалы могут применяться в будущем как герметизирующие уплотнители в гидравлических системах и как антифрикционные материалы в различных узлах трения машин и двигателей.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRG-2024-0004).



УДК 541.64:539

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАК НЕОБХОДИМЫЙ ЭТАП НА ПУТИ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ

Сивцов Е.В.¹, Калинин А.В.²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

² Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В.Лебедева

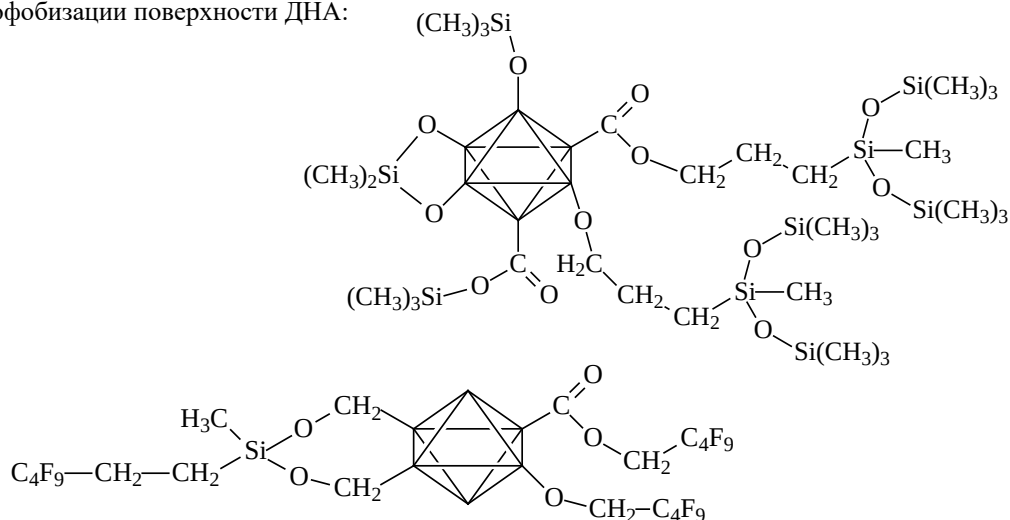
E-mail: rheologyspb@gmail.com

Ключевые слова: полимерный композит, детонационные наноалмазы, гидрофобизация, дисперсные системы.

Детонационные наноалмазы (ДНА) несколько десятилетий находятся под пристальным вниманием ученых как один из видов углеродных наноматериалов со всеми присущими им особенностями. В докладе обсуждается проблема использования ДНА в составе полимерных композитов в качестве наполнителя для модификации или придания новых свойств полимерам. В этой связи разработчики таких материалов сталкиваются с рядом проблем:

1. Диспергирование ДНА в полимерной матрице, тесно связанное со способом их введения. Хорошо известно, что первичные частицы ДНА, имеющие размер 4–6 нм, крайне склонны к образованию агрегатов, размеры которых могут достигать нескольких сотен нм и даже десятков мкм. Очевидно, что при этом роль высокой удельной поверхности наполнителя перестает играть свою роль и сам наполнитель уже нельзя назвать «нано».
2. Совместимость ДНА с полимером. Вопрос природы поверхности ДНА сложен и остается открытым по сей день. Традиционные способы выделения, очистки и обработки ДНА приводят к получению на их поверхности разнообразных кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильных, ангидридных, спиртовых и др.), обуславливающих гидрофильность поверхности. Большинство винильных мономеров и соответствующих им полимеров гидрофобны.
3. Вопрос о том, в каком количестве целесообразно вводить ДНА в полимер. На многочисленных примерах показано, что больше не значит лучше.

Идея, реализованная нами на различных объектах и подтвержденная экспериментально, заключается в том, что получение полимерных композитов с ДНА эффективно может быть реализовано при условии предварительной функционализации поверхности ДНА. Ниже приведены примеры осуществленной гидрофобизации поверхности ДНА:



Такое изменение функционального состава поверхности позволило диспергировать ДНА в ряде винильных мономеров до частиц с размером, близким к размеру первичных частиц, и получить достаточно агрегативно и седиментационно устойчивые золи, а уже их полимеризацией *in situ* получить полимерные композиты, наполненные ДНА. Однако до сих пор сведения о влиянии ДНА на свойства промышленных конструкционных пластиков не являются сильно обнадеживающими. Гораздо интереснее перспективы применения ДНА в гидрофильных матрицах, например, в гидрогелях медико-биологического назначения, особенно, учитывая собственные фармакологические свойства ДНА. В докладе обсуждаются неожиданные результаты, полученные при изучении гелей на основе сополимера акриламида, акриловой кислоты и ее натриевой соли, содержащих ДНА и активный фармацевтический ингредиент – метронидазол.



СОПОЛИМЕРЫ 4-ВИНИЛПИРИДИНА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Силантьева Е.В., Соколова Н.И., Серхачева Н.С., Лобанова Н.А., Погорелый А.М., Прокопов Н.И.

МИРЭА - Российский технологический университет

E-mail: sil.liza02@mail.ru

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, стабилизатор, катионные частицы, стимулчувствительные полимеры.

Сополимеры, содержащие в своем составе звенья винилпиридина, являются важным классом полимеров, востребованных в самых разных областях. В зависимости от своего состава и свойств они могут быть прекрасными стабилизаторами полимерных частиц, полученных гетерофазной полимеризацией. В этом случае полимерные частицы будут иметь на поверхности положительный заряд. Чтобы такой стабилизатор мог принимать участие в формировании полимерно-мономерных частиц, он должен обладать определенным гидрофильно-липофильным балансом и невысокой молекулярной массой. Поэтому для этой цели часто отдают предпочтение сополимерам винилпиридина, содержащим небольшое количество гидрофобных звеньев другого мономера, например, стирола или алкилакрилатов.

В настоящей работе в качестве стабилизатора предложено использовать сополимеры 4-винилпиридина (4ВП) с метилакрилатом (МА). Сополимеры получали полимеризацией в массе по механизму обратимой передачи цепи. Поэтому помимо инициатора, динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (10^{-3} моль/л), реакционная смесь содержала агент обратимой передачи цепи - додецилтретиокарбонат цианопропионовой кислоты (ДДКЦПК) (10^{-2} моль/л). Содержание МА в смеси составило 5 или 10 % мольн. Реакцию проводили при 80 °С в атмосфере азота до полной конверсии. Полученные сополимеры характеризовались статистическим составом, и их молекулярная масса была близка к 6000 г/моль. Несмотря на небольшое содержание алкилакрилатных звеньев и фрагментов ДДКЦПК оба сополимера были растворимы в воде при низких значениях pH. Способность сополимеров 4ВП и МА выступать в качестве стабилизаторов оценивали по изучению изменения поверхностного натяжения водных растворов (pH = 2) от концентрации сополимера. Поверхностное натяжение монотонно уменьшалось с 71 до ~ 43 мН/м, что подтверждает наличие поверхностно-активных свойств.

Поведение сополимеров изучали на примере гетерофазной полимеризации стирола (Ст) в спиртовой и водной среде. Все эксперименты проводили при объемном соотношении Ст : среда, равном 1 : 10, в присутствии ДАК (1 – 2 % масс.). Полимеризацию проводили в круглодонной колбе в атмосфере инертного газа при постоянном перемешивании в течение 3 часов. В качестве спиртовой дисперсионной среды применяли изопропанол или этанол. К раствору сополимера в спирте добавляли раствор инициатора в Ст. Скорость полимеризации в этаноле была значительно выше, конверсия мономера была около 50 %, причем кинетические закономерности реакции не зависели от содержания звеньев МА в сополимере. Через разные промежутки времени методом динамического рассеяния света был определен средний диаметр частиц, который постоянно увеличивался от 8 нм до 120 нм для полимера с 5 % мольн. МА и до 70 нм с 10 % мольн. МА. С увеличением конверсии прозрачная исходная реакционная смесь постепенно мутнела. По-видимому, в данных условиях реакция протекает согласно закономерностям дисперсионной полимеризации. При переходе к водной среде, важным условием было обеспечение нахождения сополимеров в воде в виде отдельных макромолекул. Поэтому предварительно был изучен дисперсный состав сополимеров 4ВП и МА в воде при различных pH. Было показано, при pH < 2, средний диаметр имеет значение в диапазоне от 6 до 9 нм, что соответствует индивидуальным макромолекулам. В водной среде скорость полимеризации была значительно выше, чем в этаноле. Для реакций с обоими сополимерами конверсия Ст была около 85 %. В этих условиях наблюдали аналогичную закономерность изменения дисперсионного состава реакционной смеси, а именно увеличение среднего диаметра с увеличением конверсии. Конечные полимерные суспензии характеризовались диаметром частиц от 280 до 300 нм, что практически в два раза больше по сравнению с частицами, полученными в спиртовой среде. И в этом случае по окончании реакции наблюдали формирование коагулюма, содержание которого не превышало 10 %. Состав сополимера не влиял на результат. Можно предположить, что в водной среде механизм формирования частиц близок к механизму, характерному для эмульсионной полимеризации. Для всех полученных суспензий был определен дзета-потенциал. Полимерные частицы, полученные в этаноле, характеризовались потенциалом примерно + 20 мВ, а частицы, полученные в воде - + 32 мВ. Последние сохраняли устойчивость при хранении на протяжении длительного времени.

Таким образом, было показано, что в процессе гетерофазной полимеризации в присутствии сополимеров 4-винилпиридина и МА природа дисперсионной среды оказывает существенное влияние на формирование полимерных частиц.



УДК 544.476:661.183.123.2

ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Пузынин А.И.

ООО «МЕЗОН»

E-mail: dar.slobodova@gmail.com

Ключевые слова: пектиновые полисахариды, диоксид кремния, системы доставки.

На сегодняшний день системы доставки (СД) приобрели широкую известность не только в фармацевтической промышленности, но и в пищевой, а также в косметической. Разнообразие форм и материалов позволяет создавать системы, подходящие для любого типа инкапсулируемого объекта. Растущая потребность в системах доставки обуславливает необходимость в разработке экономически выгодных технологий производства СД, пригодных для долгого хранения и транспортировки на большие расстояния. В этом аспекте большой интерес представляют гибридные органо-неорганические соединения, сочетающие в себе биологическую активность, нетоксичность, биосовместимость биополимеров, и механические свойства неорганического компонента.

Биополимеры, в частности пектиновые полисахариды (ППс), являются одним из перспективнейших материалов для получения систем доставки. Была доказана эффективность их применения в качестве матриц для инкапсуляции лекарственных веществ, оказывающих пролонгированное воздействие на высвобождение препарата. Благодаря способности к образованию устойчивых комплексов с широким рядом веществ и соединений, ППс широко используются в многокомпонентных системах доставки в комплексе с такими биополимерами как целлюлоза и ее производные, альгинаты, хитозан и его производные, а также растительные и животные белки. Подбор компонентов для комплексообразования с ППс зависит от назначения разрабатываемой системы доставки и свойств, которыми она должна обладать.

При выборе неорганического компонента для гибридной системы доставки, особенно важно учесть соответствие требованиям, предъявляемые к компонентам медицинского назначения. Диоксид кремния широко применяется в фармацевтической промышленности в качестве натурального сорбента. Аэрогели, ксерогели и др. на его основе обладают стабильностью и высокими эксплуатационными характеристиками, что делает существенно повышает их перспективность для крупномасштабного промышленного производства.

Имеющиеся исследования в области получения гибридных материалов на основе пектина и SiO_2 описывают процесс комплексообразования с неоднородными по составу и структуре полисахаридами. Процесс образования комплекса с химически чистыми изолированными фракциями на сегодняшний день не изучен. В связи с этим, исследован процесс формирования гибридных материалов на основе ППс. Установлена взаимосвязь физико-химических характеристик изолированных фракций пектиновых полисахаридов с реакционной способностью по отношению к производным кремния. Показано, что наиболее предпочтительными являются фракции с молекулярной массой 100 – 120 кДа, степенью этерификации более 50 – 65 % и содержанием галактуроновой кислоты более 75 %.

На примере модельных препаратов анальгезирующего, анестезирующего, противомикробного, антигистаминного и др. действия были получены гибридные гидро- и аэрогели перорального и трансдермального применения с различной концентрацией компонентов, изучены степень связывания лекарственного вещества и степень его высвобождения в модельных средах. Установлена взаимосвязь количества связанного лекарственного вещества (ЛВ) от соотношения и физико-химических параметров компонентов, выявлены оптимальные условия формирования гибридных материалов.

Показан выраженный пролонгирующий эффект, как для пероральных, так и для трансдермальных систем доставки лекарственного вещества. Данный факт позволит снизить терапевтическую дозу, что особенно актуально для ЛВ с повышенной токсичностью и побочными эффектами.

Сравнительными исследованиями установлено, что для гибридных СД высвобождение лекарственного вещества носит диффузионный характер, подчиняющийся закону Фика. Для биополимерных систем доставки данный процесс включает в себя диффузию и высокоэластичную релаксацию полимерной системы и протекает по механизму кинетики нулевого порядка, контролируемого набуханием, а не временем.

Установлен факт полной биодegradации с последующим выводом компонентов матрицы из организма биообъекта, что свидетельствует о безопасности разработанной системы доставки.

Полученные результаты дают дополнительную возможность управлять процессом высвобождения лекарственного вещества из гидро- и аэрогелей. Благодаря этому, а также легкому методу получения, разработанный подход дает возможность существенно снизить себестоимость ряда лекарственных препаратов, в том числе и жизненно необходимых, что внесет вклад в укрепление здоровья населения Российской Федерации.

МОДИФИКАЦИЯ БИОПОЛИМЕРА ХИТОЗАН НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Смирнова М.П., Буринская А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: marya.smirnova.2002@yandex.ru

Ключевые слова: хитозан, наночастицы серебра, биокomпозиты, антибактериальные свойства, коллоидные системы.

Наночастицы серебра (НЧ Ag) привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным антимикробным, противогрибковым и противовирусным свойствам. НЧ серебра способны связываться со структурой ДНК, что способствует повреждению ДНК и гибели микробных клеток. Один из механизмов антибактериальной активности заключается в том, что НЧ Ag в клеточном пространстве способствуют образованию активных форм кислорода (АФК), к которым относятся различные свободные радикалы, что также приводит к повреждению ДНК и гибели клетки.

Высокая удельная поверхность и размер обеспечивают наночастицам серебра эффективное взаимодействие с биологическими объектами, что делает их перспективными для создания функциональных антибактериальных покрытий, в том числе для использования в косметических и медицинских целях.

Целью данного исследования является модификация биополимера хитозан посредством осуществления биохимического синтеза наночастиц серебра на поверхности и в структуре биополимера.

Известно, что бифункциональные свойства хитозана определяются наличием первичных амино-(-NH₂) и гидроксильных групп (-OH), которые могут обеспечивать восстановление и стабилизацию наночастиц за счёт координационных взаимодействий с серебром. Кроме того, известна собственная антибактериальная активность хитозана, обусловленная его способностью связываться с компонентами клеточной стенки микроорганизмов, что нарушает их жизненные процессы. Комплексное использование серебра и хитозана позволяет усилить антимикробные свойства модифицированных композитных материалов.

В ходе проведения синтеза зафиксировано постепенное изменение окраски реакционной смеси от бесцветной к жёлтой, что свидетельствует о последовательном формировании наночастиц серебра. Абсорбция полученных коллоидных растворов была зафиксирована с использованием спектрофотометра УФ-6700. Спектрофотометрический анализ выявил наличие экстинкционного максимума в области $\lambda \approx 400\text{--}410$ нм, что указывает на образование наноразмерных частиц. Сканирующая электронная микроскопия (JEOL JSM-6390 LA) позволила получить микрофотографии коллоидных систем, подтверждающие сферическую морфологию наночастиц со средним размером до 10 нм без учета агрегатов, средний размер которых составляет ~ 100 нм. Оценка антибактериальной активности полученных композитов осуществлялась на хлопчатобумажных тканях методом определения зон ингибирования роста микроорганизмов в соответствии с требованиями ГОСТ 9.048–89.

Полученные композиты на основе хитозана и наночастиц серебра возможно использовать для изготовления шовного материала для хирургии, хитозановых пленок и гелей, обеспечивающих защиту от микробного воздействия на раневую поверхность.

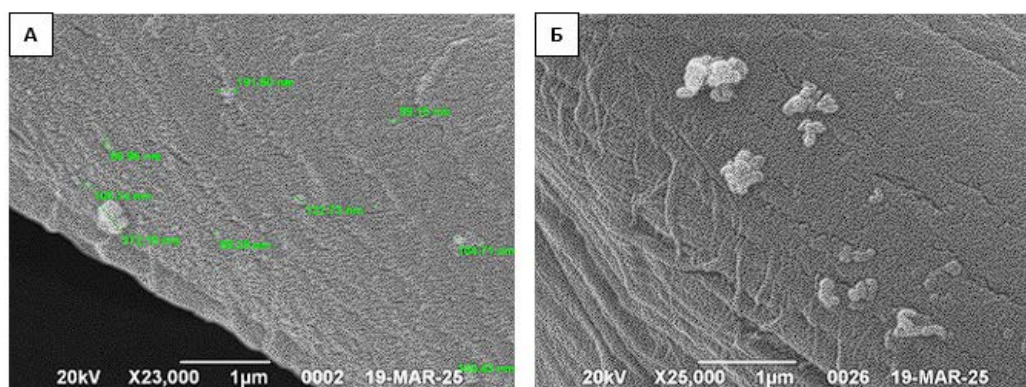


Рисунок 2. СЭМ изображение НЧ серебра: а – AgNO₃ (0,0005 М) и хитозан (1,5 %); б – хитозан (1,25 %) и AgNO₃ (0,0005 М)



УДК 547.995.15

ОЦЕНКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ, СОДЕРЖАЩИХ МАНГИФЕРИН

Шайкенов Р.О.¹, Сербун П.Г.¹, Морозкина С.Н.¹, Краева Л.А.², Снетков П.П.¹

¹ Университет ИТМО

² НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера

E-mail: ppsnetkov@itmo.ru

Ключевые слова: антибактериальная активность, гиалуроновая кислота, мангиферин, полимерная плёнка, полирезистентность.

Бактериальные инфекции, связанные с множественной лекарственной устойчивостью патогенов, представляют серьезную опасность как для людей, так и для сельскохозяйственных животных. В настоящее время многие антибактериальные препараты запрещены (или ограничены) для применения на законодательном уровне, поэтому особо остро стоит задача в поиске новых антимикробных лекарственных агентов широкого спектра действия, которые, ко всему прочему, обладали бы низким уровнем побочных действий. К таким агентам можно отнести природные биологически активные соединения, в частности, полифенолы, такие как куркумин, мангиферин, кардамонин, розмариновую кислоту и другие.

Одним из наиболее интересных представителей природных полифенолов является мангиферин, выделяемый из коры и листьев дерева манго (*Mangifera indica*). Помимо хороших антибактериальных свойств, эта малая молекула обладает широким спектром фармакологической активности: антиоксидантной, противовирусной, противодиабетической, противораковой, иммуномодулирующей, гепатопротекторной, анальгезирующей и антивозрастной. Однако практическое применение мангиферина существенно ограничено из-за его низкой водорастворимости (всего 0,111 мг/мл) и, как следствие, биодоступности. Для повышения растворимости и биодоступности таких малых гидрофобных молекул могут быть использованы биополимерные покрытия (капсулы), в частности, на основе гиалуроновой кислоты.

В данной работе были разработаны и исследованы полимерные матрицы на основе гиалуроновой кислоты (ГК) разной молекулярной массы: 0,09 МДа, 1,30 МДа и 2,48 МДа. Полимерные плёнки были изготовлены методом полива 1,5 масс. % формовочного раствора ГК, в качестве системы растворителей использовалась равнообъёмная смесь дистиллированной воды и диметилсульфоксида. Массовые соотношения биополимера и мангиферина составляли 25:1, 15:1 и 5:1 для каждой марки гиалуроновой кислоты. Оценивали кинетику высвобождения мангиферина в фосфатный буферный раствор (PBS, pH 7.4), подбирали наиболее подходящую математическую модель процесса высвобождения, оценивали механизм диффузии мангиферина из полимерной матрицы. Антибактериальную активность полученных полимерных плёнок против мультирезистентных бактерий группы ESKAPE определялась диско-диффузионным методом (скрининг), методом серийных микроразведений и методом количественного учёта колоний микроорганизмов.

Для анализируемых плёнок на основе гиалуроновой кислоты параметр формы $\beta > 1,0$, что соответствует сигмоидальной форме профиля высвобождения мангиферина. При этом наиболее подходящая математическая модель – Weibull Model. Помимо этого, значение $\beta > 1,26$ для большинства образцов (за исключением образца на основе ГК с молекулярной массой 1,3 МДа и наименьшим содержанием куркумина, далее образец ГК_1_25) свидетельствует о сложном механизме высвобождения биологически активного агента (транспорт типа Super Case II). Для образца ГК_1_25 $\beta = 1,15873$ ($0,65 < \beta < 1,26$) выявлен аномальный характер высвобождения (диффузия не по закону Фика).

Образцы показали высокий уровень антибактериальной активности как против грамположительных (*E. faecium* и *S. aureus*), так и против некоторых грамотрицательных бактерий (*P. aeruginosa*). При этом наибольшую активность показали образцы на основе гиалуроновой кислоты с молекулярной массой 1,3 МДа, что может быть обусловлено как разным биологическим откликом на экзогенную гиалуроновую кислоту разной молекулярной массы, так и различной структурой образующихся комплексов. Предполагается, что такие полимерные материалы, благодаря свойствам самой гиалуроновой кислоты, обладают также антибиоплёночной активностью, которую авторы запланировали детально исследовать в дальнейшем.

Полученные результаты подчеркивают возможность применения разработанных полимерных матриц в качестве новых антибактериальных биомедицинских материалов и покрытий. Полимерные плёнки с мангиферином могут быть использованы в том числе для трансдермальной терапии. При этом, методика внедрения лекарственных средств в матрицу на основе ГК может быть использована и для других биологически активных молекул (как гидрофобных, так и гидрофильных).

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, научный проект № 24-23-00269, <https://rscf.ru/project/24-23-00269>



ОПЫТ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН

Соколова М.Д., Халдеева А.Р.

ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»

E-mail: marsokol@mail.ru

Ключевые слова: резина, каучук, стабилизатор, морозостойкость, противостаритель.

Резины как высокоэластичный материал играют важную роль в производстве герметизирующих материалов и используются для изготовления различных уплотнений. От их качества во многом зависит ресурс работоспособности техники. Основные проблемы с уплотнениями возникают при их использовании в среде смазок и масел, особенно в экстремальных условиях российского Севера. Срок службы резиновых деталей значительно меньше металлических деталей машин, что требует более частой замены. Для изготовления уплотнений используются каучуки специального назначения. В настоящее время в России крупномасштабно выпускаются только бутадиен-нитрильные каучуки (БНК, NBR). В то время как в мировой практике широко используются этиленпропиленовые (СКЭП(Т), EPDM), эпихлоргидриновые (ЭПХГК, ECO, GECO, CO), гидрированные бутадиен-нитрильные (HNBR), полиуретановые и др. каучуки. Кроме того, Россия в 90-е годы практически потеряла производство функциональных ингредиентов резиновых смесей: стабилизаторов, вулканизирующих агентов, ускорителей, пластификаторов. В связи с этим, проблема импортозамещения каучуков и ингредиентов резиновых смесей стоит остро. Российские производители в последнее время начинают выпуск этих веществ.

В работе представлены результаты исследований в рецептурах резиновых смесей для изготовления морозостойких уплотнений тройного этиленпропилендиенового каучука марки СКЭПТ-50, выпуск которого восстанавливается на производстве ПАО «Уфаоргсинтез», пластификатора ДОТФ – нового продукта ПАО «Сибур-холдинг» и стабилизаторов, разработанных в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова (НИОХ) и выпускающихся на опытном малотоннажном химическом производстве этого Института

Сравнение свойств резин на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50 и Keltan 4450 (КНР) показало преимущество каучука СКЭПТ-50 по прочности при растяжении, относительному удлинению при разрыве, агрессивности и морозостойкости. Для улучшения свойств резин на основе СКЭПТ-50 проведена их модификация сверхвысокомолекулярным полиэтиленом, которая позволила улучшить показатели остаточной деформации при сжатии, износо- и морозостойкости.

Одним из важнейших способов повышения морозостойкости резин является пластификация. В отечественной промышленности долгое время самыми распространенными пластификаторами были фталаты. Типичный представитель из этого класса – диоктилфталат (ДОФ). Особое внимание в последние годы уделяется диоктилтерефталату (ДОТФ), как нетоксичному заменителю ДОФ. Следует отметить, что эти два пластификатора являются структурными изомерами. РФ выпуск ДОТФ осуществлен в ПАО «Сибур-холдинг». Результаты исследований показали, что ДОТФ обеспечивает более высокие физико-механические, агрессивностойкие и низкотемпературные свойства резин на основе БНК, чем ДОФ и может быть рекомендован для его замены.

В работе представлены результаты исследования влияния стабилизаторов, разработанных в академическом институте – НИОХ СО РАН. Авторы считают, что при проведении работ по импортозамещению следует особое внимание обращать на разработки российских ученых в области создания новых веществ и проверить их действие в рецептурах композиционных материалов. В представляемой работе показана перспективность использования в резинах пространственно-затрудненных фенольных антиоксидантов: ди-[3-(3,5-ди-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил)пропил]фталат (стафен, фенозан-43); ди-[3-(3,5-ди-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил)пропил]сульфид (СО-3); ди-[3-(3,5-ди-(1,1-диметил-этил)-4-гидроксифенил)пропил]дисульфид (СО-4). Для сравнения свойств использован широко применяемый в резиновой промышленности аминный стабилизатор зарубежного производства 6PPD (CAS 793-24-8) (Китай).

Благодарность

Работа выполнена в рамках ГЗ Министерства науки и высшего образования РФ (рег. № 122011100162-9) с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.



УДК 547.221: 544.6.018.47-036.5

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ АЛЛИЛОВЫЕ ЭФИРЫ С СУЛЬФОНИЛФТОРИДНОЙ ГРУППОЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кулаченков С.А., Соколов Ю.П., Кокотин И.В., Емельянов Г.А.

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева

E-mail: ypsokolov@mail.ru

Ключевые слова: фторполимеры, полимерный электролит, сульфотриидная группа, аллиловые эфиры, мономер.

Материалы с ионообменными свойствами находят разнообразное применение во многих областях, в том числе: топливные элементы, электролитические процессы, аналитическая химия, органический катализ, очистка сточных вод, производство редких и рассеянных элементов и т.д.

Среди огромного разнообразия подобных материалов, относящихся к различным классам соединений, можно выделить перфторированные органические полимеры с сульфокислотными группами, получившие наибольшее распространение в качестве основы для протонпроводящих мембран топливных элементов. Как правило, такие полимеры получают сополимеризацией тетрафторэтилена (ТФЭ) с перфторированными виниловыми эфирами, содержащими сульфонилфторидные группы (ВЭСФ). Путем превращения сульфонилфторидных групп в сульфокислотные образуется полимер, сочетающий высокую химическую стойкость перфторированной полимерной цепи, схожей с политетрафторэтиленом и «суперкислотные» свойства ионогенной группы сомономера. Большое количество фирм выпускают подобные полимеры в основном, различающиеся строением ВЭСФ, на рынке они представлены под торговыми марками Nafion®, Flemion®, Aquivion® и др.

Выбор перфторированных виниловых эфиров в качестве сомономера объясняется в первую очередь их высокой реакционной способностью в сополимеризации с тетрафторэтиленом. Но в тоже время технология их получения сложна, что отражается на конечной стоимости подобных материалов.

В качестве альтернативы с близкой по химическому строению молекулой, но привлекательной с точки зрения цены, рассматриваются перфторированные аллиловые эфиры с сульфотриидной группой (АЭСФ). Для их получения требуется менее сложное технологическое оформление, чем при производстве ВЭСФ, а также сводится к минимуму использование дорогостоящего импортного сырья. Ограниченное использование АЭСФ можно объяснить их меньшей, чем у ВЭСФ реакционной способностью, влияющей на состав сополимера и скорость сополимеризации. Но в условиях возрастающей потребности в протонобменных мембранах и необходимости снижения затрат, всё актуальнее становится использование подобных мономеров. Ранее в нашем институте велись работы по получению полимеров на основе АЭСФ с различными сомономерами (винилиденфторид, этилен), в результате чего были получены низкомолекулярные матрицы для герметиков, покрытий, фторкаучуков, фаз для хроматографии и электрофореза и др.

В данной работе получены высокомолекулярные сополимеры ТФЭ с перфтор-4-оксагексен-сульфонилфторидом с содержанием сульфотриидных групп свыше 20% мол., Эквивалентная масса полученных материалов превосходит эквивалентную массу такого широко распространенного полимера как Nafion®. Сополимеризация протекает с достаточно высокой скоростью и практически 100%-ной конверсией мономеров, что позволяет говорить о возможности промышленного производства. Следует также упомянуть, что синтез исходного мономера (перфтор-4-оксагексен-сульфонилфторида) был осуществлен без использования импортного сырья. Расчет экономической эффективности показал, что стоимость как мономера, так и сополимеров на его основе в разы ниже, чем стоимость импортного материала Nafion®.

Полученные сополимеры имеют высокую термостойкость, функциональные сульфотриидные группы могут быть легко переведены как в солевую, так и в сульфокислотную форму. Показана возможность изготовления из сополимеров протонпроводящих пленок как методом горячего прессования, так и из растворов. Были проведены успешные испытания полученных сополимеров с содержанием сульфокислотных групп 20-22 % мол. в качестве мембран в электрохимических биосенсорах для экспресс-диагностики различных заболеваний.



ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ТРУБЧАТОЙ ФОРМЫ НА ВЕЛИЧИНУ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ

Соловьёва А.И.¹, Пряезников Б.Ю.¹, Стогова А.И.², Молоканова О.А.¹

¹ Балтийский федеральный университет им. И. Канта

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: alinasoloveva223@gmail.com

Ключевые слова: полиамид, графеновые нанотрубки, композитные материалы, ориентационная вытяжка.

Современные химические волокна играют ключевую роль во множестве отраслей, от повседневных товаров до передовых технологий. Их применение критически важно для развития таких высокотехнологичных секторов, как авиация, приборостроение и медицина, где необходимы материалы с высокими прочностными характеристиками.

В данной работе было проведено исследование влияния концентрации наноразмерных наполнителей трубчатой формы на ориентационную вытяжку волокнообразующего термопластичного полимера. В качестве модельной полимерной матрицы в работе использовался полиамид в форме гранул, марки Волгамид ПА 6 34F, производителя ПАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти. В качестве наполнителя использовались ОУНТ УДО 827 серия Б, производства ООО «Универсальные добавки», г. Новосибирск, в составе которых полиамид 6 (96%), сложный эфир полииола (3%) и однослойные углеродные нанотрубки ОУНТ (1%). Образцы волокон с различным содержанием ОУНТ подвергались одноосной ориентационной вытяжке на специальной установке Xplore Fiber Line Conditioning unit. Вытягивались волокна с фильерной вытяжкой от 800 до 1000 %. Концентрации наполнителя составляли: 0,01 масс. %, 0,03 масс. %, 0,1 масс. %.

Процесс ориентационной вытяжки контролировался путем регулирования температуры печи от 180 °C до 205 °C и разницы скоростей между приемным и подающим барабанами в диапазоне от 3,5 до 5,0 раз. При прохождении через туннельную печь длиной 300 мм и диаметром 13 мм волокно растягивалось на заданное значение степени ориентационной вытяжки. Научной группой Р. Шрайбера, С. Вимана, В. Габриэльса и, Дж. Арнаутса (*Macromolecules* 1999, 32, 14, 4647–4657) было установлено, что для полиамида ориентация в жесткой фазе быстро увеличивается при низких степенях вытяжки до $\lambda_1 = 3,5$ и выравнивается при более высоких степенях вытяжки ($\lambda_2 \approx 0,75$). Подвижная аморфная фаза остается неупорядоченной при низких степенях вытяжки, но быстро ориентируется при степенях вытяжки выше $\lambda = 3,5$.

В результате экспериментальных исследований было выявлено, что, по сравнению с ненаполненным полиамидом, температура активации ориентационных процессов в композитном волокне повышается с 180 °C до 200 °C. Ненаполненное полиамидное волокно при одноосной ориентационной вытяжке способно вытянуться в 4,84 раз. С учётом данных научной группы Р. Шрайбера, можно предположить, что в ненаполненном ПА волокне происходит упорядочение как жесткой, так и аморфной фаз. Подобные свойства, но уже в меньшей степени, демонстрируют и полимерные материалы с малой концентрацией наполнителя: композитные волокна с наполнителем ОУНТ в концентрациях 0,01 масс. % и 0,03 масс. % способны предельно вытянуться в 4,07 раз, что на 16% меньше величины ориентационной вытяжки ненаполненного ПА. В то время как при концентрации наполнителя 0,1 масс. % волокно способно предельно вытянуться только в 3,19 раз, что меньше на 35% по сравнению с ненаполненным ПА. Предположительно, значительное увеличение (примерно в 10 раз) концентрации графеновых трубок при одноосной ориентационной вытяжке приводит к упорядочиванию лишь жесткой фазы материала, оставляя аморфную фазу неупорядоченной.

Исходя из полученных данных, было выявлено, что введение малых добавок наноразмерного наполнителя трубчатой формы препятствует протеканию ориентационных процессов в композитном волокне. Для более углубленного анализа запланированы дальнейшие исследования структурно-морфологических особенностей и свойств полиамида 6, модифицированного графеновым наполнителем.



СИНТЕЗ СИЛОКСАНОВЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Солодухин Д.А.¹, Шкинёв П.Д.¹, Дроздов Ф.В.¹

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

E-mail: d.solodukhin@ispm.ru

Ключевые слова: силоксаны, каучуки, перфторалкильные заместители, полимеризация.

Гребнеобразные полимеры – это высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат боковые ответвления. На основе силоксановых гребнеобразных полимеров и молекулярных щеток были получены полимеры, которые используют в таких областях, как генная терапия и 3D биопечать, получение градиентных материалов с помощью, а также они играют огромную роль в химической и медицинской промышленности.

В качестве заместителя в наших гребнеобразных полимеров было решено ввести перфторалкильный заместитель, поскольку при введении перфторалкильных компонентов в силоксаны изменяются их свойства. Они обладают масло- и термостойкостью, а также имеют расширенный диапазон рабочих температур.

В нашем исследовании мы выбрали димер гексафторпропилена так как он является одним из наиболее коммерчески доступных и легко модифицируемых фторорганических соединений. Стоит подчеркнуть, что перфторалкильные производные на основе димера гексафторпропилена не включены в Стокгольмскую конвенцию о пер- и полифторалкильных веществах (PFAS), которые наносят серьезный вред окружающей среде. Поэтому их использование оправдано с точки зрения экологической безопасности.

Таким образом, целью работы является получение силоксановых гребнеобразных полимеров с перфторалкильными заместителями.



ГИБКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ АРМИРОВАННЫЕ ТРУБОПРОВОДЫ: НАЗНАЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКИ, КОНСТРУКЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА, ПРОБЛЕМЫ РАСЧЕТА И ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Степанов С.Г.^{1,2}, Додонов О.А.¹

¹ *Ивановский химический завод АО «ИВХИМПРОМ»*

² *Ивановский государственный политехнический университет*

E-mail: step-sg@mail.ru

Ключевые слова: гибкие полимерные армированные трубопроводы, назначение, характеристики, конструкции, технологии производства, проблемы изготовления, расчет и проектирование.

Полимерные армированные трубы (ПАТ) находят все большее применение в различных отраслях промышленности, но особенно актуальным является их применение в нефтегазовой отрасли, так как они имеют ряд преимуществ по сравнению со стальными трубопроводами, а, именно: более высокая стойкость к коррозионному воздействию; отсутствие сварного шва, который является концентратором напряжений и может быть негерметичным; конструкция обеспечивает демпфирование колебаний давления жидкости, обусловленных работой подающего насоса, вследствие чего снижается вероятность разрушения трубопровода; снижение потерь давления при транспортировке продукта за счет более низкой шероховатости полимера; более низкий вес, быстрота развертывания и свертывания. Одним из видов ПАТ являются гибкие полимерные армированные трубопроводы (ГПАТ), к преимуществам которых относятся их способность сворачивания в бухты, что облегчает хранение, транспортировку, развертывание.

С 2021 по 2023 приказами Росстандарта утверждены национальные стандарты ГОСТ Р 59411-2021, ГОСТ Р 59834-2021, ГОСТ Р 70623-2023 по полимерным армированным трубопроводам, после чего отмечается рост спроса и появление новых отечественных производителей этих изделий.

Наш опыт участия в четырех отраслевых конференциях по ГПАТ, а также консультации с ведущими производителями, проектировщиками и организациями, эксплуатирующими ГПАТ, позволили сделать заключение, что до настоящего времени не разработаны общепризнанные, фундаментальные и достоверные методы их расчета и проектирования. Существующая практика изготовления ГПАТ основывается на затратном методе проб и ошибок – производится опытный образец, который испытывается на разрушающее гидростатическое давление, и если последнее не соответствует заявленным требованиям, то вносятся изменения – применяются армирующие элементы более высокой прочности, увеличивается количество армирующих слоев и т. д., и так до тех пор, пока испытания не подтвердят нужное значение разрушающего давления.

В связи с вышеизложенным актуальными становятся направления, связанные с совершенствованием технологии изготовления, монтажа, эксплуатации, разработкой методов расчета и проектирования полимерных армированных трубопроводов.

В докладе представлена классификация ПАТ и рассмотрены получившие широкое распространение ГПАТ двух видов: мобильные трубопроводные системы (МТС) на основе гибких плоскосворачиваемых рукавов (ГПР), состоящих из тканых армирующих каркасов с сформированными внутренними и наружными слоями термопластичного полиуретана и трехслойные трубопроводы (наиболее востребованный нефтегазовой отраслью дизайн), в которых армирующий слой получен методом намотки высокопрочных армирующих элементов на полимерный лайнер (внутреннюю оболочку) с последующим формированием наружного полимерного защитного слоя. Рассмотрены назначение, характеристики, особенности конструкций, перспективы применения, технологии и проблемы изготовления. Изложены разработанные авторами доклада основы расчета и проектирования каждого из видов ГПАТ с представлением основных расчетных зависимостей для разрывных (разрушающих или критических) внутренних гидростатических давлений в ГПАТ, регламентируемых ГОСТами. Подтвержден высокий уровень соответствия расчетных и экспериментальных значений по разрывным давлениям, что свидетельствует о достоверности разработанных теоретических положений по расчету ГПАТ. Проанализированы пути повышения разрывных давлений в ГПАТ, что важно с точки зрения их рационального проектирования. Пока-зано, что комбинированное влияние времени, давления, повышения температуры, агрессивности транспортируемой среды, геологических (подвижка и усадка, промерзание и размораживание грунта и т.д.) и ряда других факторов приводит к снижению прочностных и жесткостных характеристик как ГПАТ в целом, так и материалов его полимерных и армирующих слоев. Предложена методология учета комбинированного влияния перечисленных факторов при прочностном расчете ГПАТ, и в рамках концептуального подхода построен график длительной прочности ГПАТ с прогнозированием ее значений во всем временном интервале эксплуатации трубопровода, что важно для оценки остаточного ресурса ГПАТ. По результатам проведенных исследований сделаны выводы и даны рекомендации.



ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ПОЛИЛАКТИДА

Бакирова Э.Р., Сунаргулов А.Б., Кулиш Е.И.

Уфимский университет науки и технологий

E-mail: artur.sunargulov.ufa@mail.ru

Ключевые слова: поликапролактон, полилактид, биоразлагаемые полимеры.

Полимерные материалы на основе полиэфиров находят разнообразное применение в биомедицине, например, при создании систем с контролируемым высвобождением лекарственных веществ, тканевой инженерии, при проектировании различных имплантатов. Столь разнообразное применение обусловлено комплексом свойств, присущих полиэфирам, основными из которых являются биосовместимость с тканями организма, способность к биodeградации, низкая иммуногенность и тромбогенность, а также отсутствие токсичности. Поликапролактон (ПКЛ) обладает хорошими адгезивными свойствами к стволовым клеткам и низкой клеточной токсичностью. Продукты деградации ПКЛ также оказывают минимальное токсическое воздействие на ткани организма. Низкая прочность ПКЛ и медленная биodeградация в живом организме ограничивают его использование в медицине в основном производством шовных материалов, термопластичных шин, наполнителей и материалов для производства волокнистых каркасов. Между тем, повышение прочности и улучшение гидрофильных свойств значительно расширили бы сферу биомедицинского применения ПКЛ. Комплекс свойств ПКЛ можно регулировать путем смешивания с другим биоразлагаемым и биосовместимым полиэфиром — полилактидом (ПЛ), который характеризуется лучшими гидрофильными свойствами, повышенной прочностью и более высокой скоростью биodeградации по сравнению с ПКЛ. Среди преимуществ ПЛ также можно выделить: возможность использования ПЛ при разработке самоустанавливающихся имплантатов, поскольку ПЛ обладает выраженным эффектом памяти формы; сырьем для производства ПЛ являются возобновляемые природные ресурсы, такие как кукуруза и сахарная свекла, и, следовательно, производство ПЛ менее затратно, чем других биоразлагаемых полимеров. Неоспоримым преимуществом ПКЛ и ПЛ является их способность перерабатываться практически всеми методами, используемыми для промышленных крупнотоннажных полимеров (экструзия, литье под давлением, термоформование, вытяжка волокон, литье из раствора). Таким образом, цель данной работы - получение смесей ПКЛ и ПЛ путем обработки их совместного расплава с целью регулирования физико-механических и некоторых физико-химических свойств композиции.

В работе использовали ПКЛ марки Экопластик (Китай) со степенью кристалличности 69% и температурой плавления 60°C, а также ПЛ марки Bio-101 (Китай) со степенью кристалличности 7% и температурой плавления 150°C. Процесс получения материала осуществляли путем обработки расплавов на лабораторном пластографе «PlastographEC» (Германия) с последующим прессованием полученного материала. Показатель текучести расплава определяли на экструзионном пластометре π 2.2 (Германия). Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах. Реологические измерения с определением комплексной вязкости проводили на модульном динамическом реометре «Haake Mars III» (Япония). Теплофизические характеристики определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «NETZSCH-Gerätebau» (Германия). Испытания на растяжение полученных материалов определяли на универсальной испытательной машине «Shimadzu AGS-X» (Япония).

В ходе проведенного исследования были оптимизированы условия получения композиций на основе расплавной смеси ПЛ и ПКЛ. Установлено, что минимальные изменения реологических показателей происходят при совместной переработке композиции при температуре в зоне пластикации и прессования 160°C и давлении в прессе 1000 кгс. Установлено, что при совместной переработке расплавов полимерных смесей происходит аморфизация ПЛ и повышение степени кристалличности ПКЛ, что приводит к соответствующему изменению физико-механических и физико-химических показателей. Доказано, что область обращения фаз смещена в область менее вязкого компонента. Добавление ПКЛ к ПЛ в количестве ~30% сопровождается уменьшением плотности композиции, жесткости и увеличением эластичности. Добавление ПЛ к ПКЛ, в свою очередь, приводит к увеличению прочности и степени набухания в парах воды.



ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ: СИНЕРГИЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И КОМПАТИБИЛИЗАТОРОВ

Сутягинский М.А.¹, Мясоедова В.В.¹, Зимин С.М.², Голобоков Д.А.²

¹ АО «ГК «ТИТАН»

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН;

E-mail: myasoedova.vv@titan-group.ru

Ключевые слова: термопласты, композиты, дисперсные наполнители, компатибилизаторы, экструзия.

Актуальность настоящей работы в научном и практическом плане связана с возможностями регулирования физико-механических и термодинамических параметров термопластов различной химической природы и их смесей с сополимерами этилен-октена (СЭО) в качестве компатибилизатора для получения на их основе дисперсно-наполненных композитов. В связи с этим в основе концепции продолжения работ в области модификации таких термопластичных полимеров как полиолефины (полиэтилен, полипропилен), а также применение разработанных ранее подходов к повышению физико-механических параметров, улучшению герметизирующих и термодинамических свойств ПЭТ, полибутилентерефталата и ПЭТ-Г, а также вторичных полимеров и в результате получения композитов на их основе.

Из широкого ассортимента минеральных наполнителей (карбонат кальция, кремнекислотные наполнители, силикаты магния и кальция, оксиды металлов) мел выгодно отличается от других дисперсных наполнителей применительно к полимерам благодаря целому ряду преимуществ.

Ранее нами была осуществлена модификация полипропилена и вторичного полипропилен сополимером этилен-октена и показана совместимость полиолефинов с СЭО, которая (при определенном соотношении компонентов) обеспечила значительное повышение прочности и относительного удлинения при разрыве изделий из этих полимерных смесей. Использование сополимера этилен-октена в качестве добавки к полимерам в количестве 3–7 масс. % позволило устранить негативные эффекты, возникающие при введении, например, гидроксида алюминия, и получить качественные высоконаполненные бесхлорные антипиреновые композиции, что обеспечивает требуемый уровень огнестойкости без ухудшения эксплуатационных свойств композитов. В то же время полимерные композиты с безгалогеновыми антипиренами оказались более эластичными, способными деформироваться при механических нагрузках без хрупкого разрушения, более устойчивыми к ударным нагрузкам и более долговечными. Полимерные смеси, наполненные гидрофобизированным мелом, отличаются высокой пластичностью и хорошими рабочими свойствами, легко каландрируются, шприцуются и заполняют пресс-форму.

Цель настоящей работы – модификация термопластов сополимером этилен-октена и изучение закономерностей влияния природы термопластов и состава смесей на физико-химические свойства наполненных ультрадисперсным и наномелом композитов на физико-механические свойства композитов в широком диапазоне составов на основе этих полимерных смесей, а также сравнение физико-химических и термодинамических параметров изученных систем.

Выбор температурных параметров экструзии проведен с предварительным изучением реологических параметров дисперсно-наполненных полимерных смесей, значений показателей ПТР ПЭНД, смесей ПЭНД и сополимера этилен-октена и дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом полимеров и полимерных смесей, в которых СЭО выполнил функции компатибилизатора. Использование СЭО в качестве компатибилизатора позволило расширить возможности получения полимерных композитов с высоким содержанием мела.

Методами экструзии и термопрессования получены бинарные полимерные смеси ПЭНД (полиэтилен низкого давления)/СЭО, композиты ПЭНД /мел марки МТ-90К, СЭО/мел марки МК-90Т, а также композиты ПЭНД/СЭО дисперсно-наполненные гидрофобизированным мелом марки МК-90Т, наночастицами мела, никеля и меди). При введении 1 масс. % наночастиц Ni или Cu в СЭО разрушающее напряжение при растяжении увеличивается на 40%, а относительное удлинение при разрыве возрастает на 30%. Введение в СЭО 10 масс. % базальтовых чешуек размером 0-50 мкм позволило увеличить разрушающее напряжение при растяжении на 35%.

В бинарных системах полимер/полимер большему значению разрушающего напряжения при растяжении ($\sigma_p=15,3$ МПа) соответствует большая концентрация СЭО в смесях.

Результаты исследования по определению влияния состава полимерных смесей, а также двух- и трех-компонентных композитов на их основе на изменение значений разрушающего напряжения при растяжении и величин относительного удлинения при разрыве свидетельствуют о значительном повышении эластичности изученных композитов, представляющих собой дисперсно-наполненные гидрофобизированным мелом полимеры различной химической природы - благодаря введению в составы компатибилизатора СЭО.



УДК 66.095.26-922.2

ПАВ ДЛЯ БЕЗМЕТАЛЬНОГО ПРОЯВИТЕЛЯ, ИСПОЛЬЗУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ ФОТОЛИТОГРАФИИ

Тарасов А.Е.¹, Курбатов В.Г.¹, Пугачёва Т.А.¹, Варламов Д.А.², Сенченко Н.С.², Давыдова Е.С.¹,
Подвальная Ю.В.¹, Бадамшина Э.Р.¹

¹ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

² Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, катионная полимеризация, поверхностное натяжение.

Фотолитография представляет собой сложный и ресурсоёмкий технологический процесс производства интегральных схем. В рамках развития современной микроэлектроники наблюдается тенденция к уменьшению размеров элементов интегральных схем, которые состоят из ряда функциональных слоёв с рисунком (изоляторы, металлические проводы). Структура каждого слоя переносится с маски с помощью фотолитографического процесса с последующим травлением и ионной имплантацией с получением элементов требуемых размеров. В процессе фотолитографии на функциональный слой подложки наносится тонкая плёнка химически усиленного фоторезиста, представляющего собой композицию на основе полимера с кислотнo-лабильными защитными группами, фотогенераторов кислот (ФГК) и вспомогательных добавок. Под воздействием ультрафиолетового излучения, проходящего через фотошаблон с заданным рисунком, молекулы ФГК подвергаются фотолизу с образованием сильной кислоты, которая инициирует реакцию депротекционирования защитных групп полимерной матрицы. В результате этих процессов полимер становится растворимым в щелочных растворах, что позволяет избирательно удалять экспонированные участки фоторезистивного слоя в процессе проявления.

В процессе мокрого проявления с происходит селективное удаление экспонированных участков фоторезистивного слоя, в результате чего формируется топологический рисунок, состоящий из неэкспонированных фоторезистивных структур. В условиях непрерывной миниатюризации элементов интегральных схем возникает необходимость уменьшения латеральных размеров фоторезистивных структур при сохранении их высоты для обеспечения достаточной стойкости к последующим процессам плазмохимического травления. Это приводит к значительному увеличению аспектного отношения (соотношения высоты линии к её ширине), что негативно сказывается на механической стабильности фоторезистивных структур и может вызывать их коллапс. Коллапс обусловлен действием несбалансированных капиллярных сил между соседними линиями фоторезиста в процессе сушки после стадии проявления. Наиболее эффективным подходом к предотвращению коллапса высокоаспектных фоторезистивных структур является модификация состава проявителя поверхностно-активным веществом (ПАВ). Введение малых концентраций ПАВ в безметалльный щелочной проявитель на основе водного раствора гидроксида тетраметиламмония способствует улучшению смачиваемости гидрофобной поверхности фоторезиста, интенсификации процесса проявления и формированию топологических элементов с повышенной стабильностью геометрических параметров. Это обеспечивает улучшение воспроизводимости размеров элементов, что в производственных условиях приводит к снижению процента брака и повышению технологичности литографического процесса в целом. Известно, что катионные ПАВ могут эффективно выполнять данную функцию, однако их применение в микроэлектронной промышленности ограничено вследствие значительных трудностей, связанных с очисткой от микропримесей ионов металлов. При производстве микросхем с топологическими размерами менее 300 нм предъявляются жёсткие требования к чистоте используемых реагентов: содержание каждой из более чем десяти контролируемых катионных примесей не должно превышать 50 ppb (5×10^{-6} масс. %), а содержание частиц размером более 50 нм должно быть строго регламентировано. В связи с этим перспективным направлением считается использование особо чистых неионогенных ПАВ, в частности блоксополимеров окиси этилена и окиси пропилена. Несмотря на то, что неионогенные ПАВ широко известны и их производство налажено, в том числе в нашей стране, они непригодны для использования в области микроэлектроники, так как не отвечают требованию низкого содержания примесей в своём составе, очистка от которых до требуемого уровня на существующих технологических линиях невозможна.

Разработана технология получения неионогенного поверхностно-активного вещества для безметалльного проявителя, представляющего собой сополимер окиси этилена с окисью пропилена. Подобраны оптимальные количества катализатора, сокатализатора и соотношения компонентов для получения олигомерного ПАВ с необходимыми свойствами (структура, молекулярно-массовые параметры; поверхностное натяжение).

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-91-01015.



ПОЛУЧЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ ВОЛЬФРАМОВЫХ СЛОЕВ

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

¹ *ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

² *Московский физико-технический институт*

E-mail: ktarusina@bk.ru

Ключевые слова: диоксид кремния, химико-механическая планаризация, гель-золь метод, ТЭОС.

Постоянное развитие микроэлектроники, в том числе полупроводниковых технологий, берет курс на минимизацию топологических размеров микросхем, в следствии чего требования к химико-механической планаризации изменяются в сторону более точных показателей. Одним из компонентов, отвечающих за качество планаризации, являются суспензии абразивных материалов. В связи с современными реалиями, актуальной задачей является разработка суспензий для химико-механической планаризации, в прошлом поставляемых из-за рубежа.

Абразивом в большинстве суспензий является диоксид кремния, который обязан соответствовать определенным формам и размерам, чтобы не образовывались дефекты подложки во время планаризации. Проведен синтез диоксида кремния путем гель-золь метода, в качестве прекурсора использовался тетраэтоксисилан (ТЭОС). Структуру образовавшихся частиц исследовали при помощи ИК-спектроскопии и рентген-флуоресцентного анализа, размеры и формы частиц анализировали с использованием динамического светорассеяния и сканирующей электронной спектроскопии. В качестве гидролизующих агентов выступали гидразин гидрат и водный раствор аммиака. Соотношение ТЭОС: гидролизующее вещество варьировалось от 0,125 до 4.

Использование в качестве гидролизующего вещества гидразин гидрата приводит к образованию агрегированных частиц, у которых наблюдается быстрая седиментация частиц при остановке мешалки. Наименьший размер частиц наблюдался при соотношении ТЭОС: гидразин гидрат = 0,25 составлял 571 нм, при этом частицы были представлены в виде смеси правильных и обколотых сфер (единичные случаи). При увеличении соотношения ТЭОС: гидразин гидрат = 1 размер частиц увеличивается до 1000 нм, в системе сохраняется равномерность распределения частиц, однако уменьшается выход продукта с 74,5% до 45,5%. Наиболее благоприятным, с точки зрения количества полученного продукта, является соотношение ТЭОС: гидразин гидрат = 0,17, так как выход продукта составляет 99,5%, частицы получаются сферическими с равномерным размерным распределением порядка 790 нм. В то время, как изменение соотношения ТЭОС: гидразин гидрат = 0,125 привело к получению сферических частиц с равномерным распределением размера 830 нм.

При использовании в качестве гидролизующего вещества водного раствора аммиака, получались седиментационно-устойчивые суспензии, вне зависимости от соотношения ТЭОС: аммиак. Однако с увеличением соотношения ТЭОС: аммиак выше 1, происходит слипание частиц, это подтверждают синтезы с соотношением ТЭОС: аммиак = 1,5; 2; 4, что приводит к невозможности использовать полученные частицы в суспензиях для химико-механической планаризации, где размер и форма частиц играют решающую роль. Размер частиц, полученных таким способом, зависел от количества гидролизующего вещества. Наименьшие частицы были получены при соотношении ТЭОС: аммиак = 2, они составили 74 нм, однако получившиеся сферы были неровными, а имели деформации, выход продукта составил 52,8%. При соотношении ТЭОС: аммиак = 1,5 получаются ровные сферы с равномерным размерным распределением порядка 215 нм, а выход составляет 70%. Когда соотношение ТЭОС: аммиак = 1, получаются ровные сферы с размером частиц 200 нм, выход 69%. Изменение соотношения ТЭОС: аммиак = 0,5 приводит к резкому скачку роста размера частиц до 450 нм, при этом сферы остаются ровными и с одинаковым распределением, однако выход составляет 49%. При соотношении ТЭОС: аммиак = 4, получаются слипшиеся сферы размером 100 нм, выход составил 9,2%.

Так же на ход синтеза влияет количество растворителя, в котором происходит процесс. При уменьшении количества растворителя происходит слипание частиц, а также увеличение размера частиц. При одинаковом соотношении ТЭОС: аммиак = 0,5, были поставлены параллельные опыты, когда уменьшалось количество растворителя в два раза, размер частиц, полученных в наименьшем объеме, составил 700 нм, выход составил 45,5%, в то время как в большем объеме размер частиц составил 450 нм, а выход составил 49,2%. При уменьшении объема еще в два раза произошло слипание частиц, форму и размер частиц определить не представляется возможным, но несмотря на это выход продукта составляет 88,7%.

Параллельные опыты с изменением времени синтеза, показали, что размер частиц и их форма неизменны при 2, 4 и 16 часах синтеза и представляют собой сферы с диаметром 400–450 нм.

Благодарность

Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРИФЕНИЛАМИНА Терещенко М.Д.¹, Живчикова А.Н.^{1,2}, Гапанович М.В.¹, Перепелицына Е.О.¹, Аккуратов А.В.¹, Кузнецов И.Е.¹

¹ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

² Сколковский институт науки и технологий

E-mail: mishater1@yandex.ru

Ключевые слова: органические полупроводники, молекулярный дизайн, сопряженные полимеры, перовскитные солнечные батареи.

Трифениламин является одним из ключевых структурных фрагментов для создания органических полупроводников р-типа благодаря своим электронодонорным свойствам. На его основе разработан один из наиболее широко используемых дырочно-транспортных материалов (ДТМ) – поли(триариламин) (РТАА). РТАА обеспечивает стабильную и достаточно эффективную работу устройств на его основе, однако значение его дырочной подвижности недостаточно высоко, что ограничивает эффективность устройств. В этой работе предпринимается попытка модификации структуры трифениламина с целью увеличения дырочной подвижности. В данной работе, разработаны и синтезированы два новых сопряженных полимера на основе трифениламина с кремнийсодержащими боковыми группами на тиюфеновом кольце и разными π -мостиками: тиюфеном в ТРА(Si)-Т и карбазолом в ТРА(Si)-Сbz. Электронодонорный тиюфен выбран ввиду его способности улучшать проводимость сопряженных полимеров. Карбазол, в свою очередь, обладает жесткой структурой и высоким потенциалом ионизации, что способствует понижению уровня энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). Кроме того, данный фрагмент повышает термическую и фотохимическую стабильность полимеров, что важно для долговечной работы устройств на его основе.

Молекулярная масса для ТРА(Si)-Т составляет 107.2 кДа при $M_w/M_n = 2.7$, а для ТРА(Si)-Сbz — 12.4 кДа при $M_w/M_n = 7.1$. Ширина запрещенной зоны для ТРА(Si)-Т и ТРА(Si)-Сbz составляет 2.5 и 2.9 эВ, соответственно. Уровни энергии ВЗМО для ТРА(Si)-Т, ТРА(Si)-Сbz составляют –5.14 эВ и –5.47 эВ, соответственно. Благодаря высоким уровням энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) (–2.64 эВ и –2.57 эВ) данных материалов, перенос электрона в устройстве на анод будет блокироваться. Оба полимера имеют хорошее согласование энергий граничных орбиталей с валентной зоной перовскита MAPbI_3 (–5.43 эВ), что способствует эффективному транспорту дырок. Материалы обладают достаточной термической стабильностью для использования в ПСБ. Температура разложения (5 % потеря массы) составляет 457 °С для ТРА(Si)-Сbz и 294 °С для ТРА(Si)-Т. Более высокая термическая устойчивость ТРА(Si)-Сbz, вероятно, обусловлена жесткостью карбазольного фрагмента. Дырочная подвижность составляет $8.1 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для ТРА(Si)-Т и $7 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для ТРА(Si)-Сbz. Оба материала были исследованы в качестве ДТМ в составе перовскитных солнечных батарей (ПСБ) с n-i-p архитектурой. Эффективность ПСБ на основе ТРА(Si)-Сbz и ТРА(Si)-Т составляет 15.8% и 17.8 % соответственно, с напряжением холостого хода (V_{oc}) 1060 / 1000 мВ, плотностью тока короткого замыкания (J_{sc}) 21.6 / 22.3 мА/см² и коэффициентом заполнения 67 % / 78 %.

Разработанные полимеры ТРА(Si)-Т и ТРА(Si)-Сbz представляют собой перспективные ДТМ для ПСБ, так как демонстрируют повышенную дырочную подвижность по сравнению с РТАА. ПСБ на основе ТРА(Si)-Т демонстрирует более высокие значения J_{sc} и FF по сравнению с ТРА(Si)-Сbz, что компенсирует некоторое снижение V_{oc} .

Дальнейшие структурные модификации ТРА(Si)-Т и ТРА(Si)-Сbz могут способствовать улучшению электрических характеристик ПСБ.

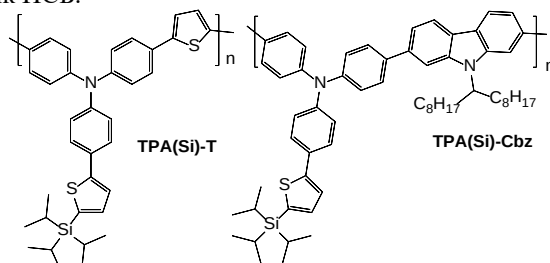


Рисунок 1. Структурные формулы полимеров ТРА(Si)-Т и ТРА(Si)-Сbz

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания (125032604426-5).



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Тимошина Е.А., Кузнецова В.А.

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

E-mail: lab15@viam.ru

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, пленкообразующие вещества, модификаторы, износостойкость, шероховатость, блеск.

В настоящее время развитие науки и техники требует решения целого ряда задач, связанных с разработкой лакокрасочных материалов. В связи с этим возрастает потребность в функциональных покрытиях, одним из видов которых является износостойкие покрытия.

К защитным и декоративным характеристикам лакокрасочных покрытий для окраски элементов кабины и панелей приборов, предъявляется ряд особых требований:

покрытия должны быть матовыми, в кабинах пилотов это особенно важно, так как на глянцевых поверхностях могут возникать блики, ослепляющие пилотов;

покрытия должны обладать повышенной механической стойкостью, это обуславливается износом покрытий в процессе эксплуатации;

так же для окраски кабины пилотов в гражданской авиации покрытие должно быть негорючим.

Одним из факторов, влияющих на износостойкость, является природа пленкообразующего вещества.

Данная работа направлена на исследование влияния природы пленкообразующих веществ и их модификации на износостойкость.

Основным способом определения износостойкости лакокрасочных покрытий является определение потери массы покрытия при истирании в соответствии с ИСО 7784-2. Для проведения испытаний использовались два груза по 500 г, а также абразивные колеса CS-10.

В качестве материалов для исследования были выбраны пленкообразующие вещества с разной химической природой: различные каучуки, эпоксидный олигомер, полиакриловая смола, полиэфир, модифицированные уретановые олигомеры, а также фторопласт с низкой молекулярной массой.

Исследована износостойкость выбранных пленкообразующих веществ. Установлено, что высокой износостойкостью обладают полиэфиры, алкидно-уретановые олигомеры, фторполиуретановые олигомеры и уретановые эпоксикаучуки.

В результате проведенных работ по исследованию влияния модификации полимерного пленкообразующего на износостойкость выявлено, что для повышения износостойкости лакокрасочных покрытий следует использовать двухфазную полимерную матрицу с образованием структуры «сетка в сетке».

Анализ полученных данных позволил установить, что наибольшая износостойкость лакокрасочного покрытия достигается при использовании полиэфира с фторполиуретаном в соотношении 9:1 и полиэфира с алкидно-уретановым олигомером в соотношении 1:1.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке ЦКП Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ



ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ВОЛОКНИСТЫХ АРМИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Тимошина Ю.А.^{1,2}, Гилязиева Э.А.¹

¹ *Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти»*

² *Казанский национальный исследовательский технологический университет*

E-mail: ybuki@mail.ru

Ключевые слова: композиционный материал, адгезия, волокно, газоразрядная обработка.

Для армирования полимерных композиционных материалов широкое применение получили высокопрочные синтетические волокна. Большинство синтетических волокон характеризуется низкой поверхностной энергией, что препятствует получению на их основе композиционных материалов с высокой адгезионной прочностью. Для повышения адгезии синтетических волокнистых материалов используются различные методы, при этом одним из распространенных подходов является пропитка адгезивами. Но в большинстве своем пропитывающие составы содержат токсичные химические реагенты. Поэтому актуальность представляет разработка экологичных методов, которые исключают использование химических реагентов, при этом могут обеспечить требуемое повышение адгезионных свойств армирующих волокнистых компонентов.

Одним из перспективных методов модификации синтетических материалов является применение газоразрядной обработки. Исследовано влияние параметров обработки в высокочастотном газовом разряде на поверхностные свойства и адгезию полиэтиленовых (ПЭ), полипропиленовых (ПП), полиамидных (ПА) и полиэфирных (ПЭФ) волокон. Для газоразрядной модификации использовалась экспериментальная установка на основе высокочастотного генератора на рабочей частоте 13,56 МГц, подающего в разряд 1,4–2,2 кВт при времени обработки 2–10 мин, давлении в рабочей камере 10–30 Па, расходе газа 0,95–0,98 н.см³/мин, в качестве газов использовали аргон и воздух.

При модификации синтетических полимерных волокон в плазмообразующем газе аргоне значения краевого угла смачивания снижаются на 49–68 %, а после модификации в плазмообразующем газе воздухе происходит мгновенное растекание капли по поверхности материала. Наибольшее повышение свободной поверхностной энергии образцов наблюдается при их модификации в плазмообразующем газе воздухе и составляет для ПЭ – 96%, ПП – 97%, ПА – 34%, ПЭФ – 58% по сравнению с контрольными образцами. Увеличение свободной поверхностной энергии исследуемых материалов происходит за счет увеличения кислотно-основной составляющей. Повышение кислотно-основной составляющей связано с повышением полярности макромолекул на поверхности модифицируемых образцов. В результате взаимодействия макромолекул на поверхности синтетических полимерных волокон с реакционноспособными частицами плазмы образуются карбонильные, карбоксильные, альдегидные и аминоксильные группы.

Для оценки влияния газоразрядной обработки на адгезионные свойства синтетических волокон определяли нормированную величину разрушающей нагрузки микрокомпозиций. В качестве модельной матрицы использовали связующее на основе эпоксидной смолы. После газоразрядной обработки волокон в плазмообразующем газе воздухе наблюдается повышение нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозиции на основе модифицированных ПЭ волокон на 96 %, ПП – на 89 %, ПА – на 68 %, ПЭФ – на 71 % по сравнению с контрольными образцами. Адгезионное взаимодействие между синтетическими волокнами и полимерными связующими включает в себя различные механизмы с образованием физических и химических связей. Газоразрядная обработка волокон приводит к образованию на их поверхности полярных функциональных групп, способных взаимодействовать с функциональными группами матричных полимеров. Увеличение свободной поверхностной энергии синтетических волокон обуславливает повышение смачиваемости их поверхности полимерными связующими, обеспечивает повышение адгезионной прочности композиционных материалов, получаемых на их основе.



КАРБОКСИАРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПАРА-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Тихонов Д.А., Пашева Е.Ю., Ключенко М.А., Сокольская И.Б., Биличенко Ю.В.

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

E-mail: dima-tikhonov-2003@bk.ru

Ключевые слова: органоциклотрифосфазены, карбоксиарилоксициклотрифосфазены, модификаторы эпоксидных смол, металлоорганические каркасы.

Карбоксиарилоксициклотрифосфазены (КАрФ) представляют собой особый класс гетероциклических соединений, содержащих в своей структуре чередующиеся атомы фосфора и азота, а также ароматические и карбоксильные фрагменты. КАрФ находят применение в качестве модификаторов и отвердителей, улучшающих физические, тепловые и огнезащитные свойства полимерных связующих. Благодаря наличию кислотных групп КАрФ могут образовывать координационные соединения с переходными металлами такими, как цинк, кальций, барий. Металлоорганические каркасы на основе КАрФ используют в катализе, сорбции и люминесценции. КАрФ находят широкое применение и в медицине в качестве биоактивных агентов – аналогов фармацевтических носителей, адъювантов для материалов микрокапсулирования белка.

Однако данные соединения ограничены в использовании из-за отсутствия единых эффективных методов их синтеза. КАрФ нельзя получить прямым взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с соединениями, уже содержащими карбоксильную группу, поскольку такое взаимодействие может привести к фосфазен-фосфазановой перегруппировке и разрушению фосфазенового цикла. В связи с этим в литературе представлены альтернативные методики синтезов КАрФ. Однако для них характерны сложные многостадийные реакции, относительно низкие выходы продуктов, использование больших избытков реагентов, а также наличие дополнительных стадий, связанных с функционализацией органопроизводных и очисткой.

Омыление сложноэфирных групп в фосфазеновых структурах требует более мягких условий, нежели гидролиз простых органических сложных эфиров, о чем упоминалось выше. Поэтому карбоксильные группы в органоциклотрифосфазенах получали путем щелочного гидролиза в присутствии спирта в среде растворителя хлористого метилена. Методика позволила получить гекса(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазен с высокими выходами и чистотой. Однако такая полифункциональная кислота имеет ограниченное применение, ввиду низкой растворимости в органических растворителях из-за образования большого числа водородных связей. Поэтому целью настоящей работы являлось получение КАрФ пониженной функциональности, которые более востребованы в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов. Получены низкофункциональные КАрФ как на основе только гекса(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена, так и на основе органоциклотрифосфазена со смешанными радикалами. Смешанные арилоксициклотрифосфазены привлекательны тем, что способны сочетать в себе свойства сразу нескольких радикалов одновременно. В качестве дополнительной к 4-метилкарбоксифенокси- группе в структуру фосфазена была введена 4-аллил-2-метоксифенокси- группа путем нуклеофильного замещения атомов хлора в ГХФ на 4-аллил-2-метоксифенол. Выбор данных заместителей обусловлен дальнейшей модификацией содержащихся в них функциональных групп (двойная связь, эфирная группа) для получения желаемых производных (эпокси-, карбокси-группа).

В результате данного исследования были получены КАрФ различной функциональности, а также исследовано влияние соотношения исходных реагентов на данную функциональность. Соединения были исследованы кислотно-основным титрованием, спектроскопией ядерного магнитного резонанса, методом матрично-активированной лазерной десорбционно/ионизационной времяпролётной масс-спектрометрии и методом инфракрасной спектроскопии. КАрФ был использован в качестве модификатора полимерных связующих, влияющего на их термические свойства и огнестойкость.

Благодарность

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.



УДК 678.01:537.311

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФУРАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Токарев Д.В., Катария Я.В., Клушин В.А., Кашпарова В.П.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

E-mail: tokarev23rus@yandex.ru

Ключевые слова: биомасса, топливные элементы, композитные материалы, биполярная пластина.

В связи экологическим кризисом, обусловленным ростом выбросов CO_2 в результате сжигания ископаемого топлива и утилизацией полимерных материалов, произведенных на его основе, растет внимание мирового сообщества к материалам, полученным из возобновляемого сырья растительного происхождения. В этом отношении полимеры, получаемые с использованием 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и других фурановых мономеров, являются достойной альтернативой полимерам, получаемым из нефти и газа. Кроме того, особый интерес представляет использование таких полимеров для создания деталей передовых энергетических устройств, таких как топливные элементы (ТЭ), работающие на экологически чистом топливе – водороде. Следовательно, создание электропроводящих «зеленых» композитов на основе фурансодержащих матриц для биполярных пластин ТЭ является весьма актуальным.

Цель нашей работы – замена традиционных фенолоформальдегидных смол, применяемых в качестве связующих в композитах для биполярных пластин, на полимерные фурановые связующие, полученные на базе возобновляемого растительного сырья. В рамках исследования перед нами стояла задача разработать композиционный материал на основе фурановых смол и электропроводящих наполнителей (природный, коллоидный и окисленный графит), с высокими значениями прочности и электропроводности.

Ранее нами были получены фурансодержащие полимеры, аналогичные мочевино- и меламинаформальдегидным смолам на основе высокочистого 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и меламина или карбамида: 5-ГМФ-меламин (HmfMe) и 5-ГМФ-мочевина (HmfCarb). В рамках этой работы были синтезированы подобные полимеры, но с использованием дешевого 5-ГМФ-сырца, а также отходов его переработки – гуминов. Задачей данного исследования было получение и исследование физико-химических и механических свойств композитов на основе гуминовых олигомеров, меламина (HumMe) и мочевины (HumCarb), и различных графитов. Изготовление композитов было проведено методом прямого прессования матрицы и наполнителей.

Было исследовано влияние содержания и типа связующего (HumMe или HumCarb), а также содержания и типа графита, на электропроводящие и прочностные свойства композиционного материала. Содержание наполнителя варьировали в интервале 30–70 %. Установлено, что электропроводность композита независимо от типа графита растет с уменьшением содержания полимерного связующего, а механическая прочность напротив снижается. Наименьшее контактное сопротивление показали композиты, приготовленные с использованием природного графита ($0,08 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при содержании наполнителя 70 %). Установлено, что межфазное контактное сопротивление для этих композитов увеличивается с $0,08$ до $2,6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Были проведены исследования прочности полученных композитов на сжатие, при помощи разрывной машины РЭМ-20. Наибольшую прочность на сжатие ($55,8 \text{ МПа}$) показали композиты HumMe, содержащие 30 % коллоидного графита. Полученные в результате работы материалы не уступают по прочности и электропроводности композитным материалам, изготовленным на основе фенолоформальдегидной смолы марки СФ-010 и графита.

Благодарность

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».



**ПОСТРОЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ 1D-СТРУКТУРЫ ИЗ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЛОКОН
И КЛАССИФИКАЦИЯ АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ЗАДААННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Трофимов Д.А.¹, Симонов-Емельянов И.Д.²

¹ *НПО Стеклопластик имени Н.Н. Трофимова*

² *Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА*

E-mail: d.trofimov@npotek.ru

Ключевые слова: армированные пластики, структура, параметры, координационное число, 1D-структура, обобщённые параметры, структура полимерной матрицы, классификация АрПКМ.

Рассмотрены теоретические подходы к описанию построения 1D -структуры армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ). Установлены основные зависимости координационного числа при различной упаковке волокон от их содержания в объеме.

Впервые предлагается классификация армированных пластиков 1D – структуры по координационному числу (Z_m и Z_i), которая описывает структурообразование пространственной гетерогенной 1D - структуры в рамках решетчатой модели упаковки волокон в пространстве.

Установлена связь координационного числа (Z) гетерогенной структуры из непрерывного волокна с параметрами полимерной матрицы B и Θ , что позволило предложить классификацию АрПКМ по структурному принципу с использованием параметров Z и Θ , которые определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств.



УДК 678.074

АНАЛИЗ ДИАГРАММ СОСТАВ-СВОЙСТВО НА БАЗЕ СИМПЛЕКС-РЕШЕТЧАТОГО ПЛАНА ШЕФФЕ ДЛЯ ВСПЕНИВАЮЩИХ СИСТЕМ ПОРОФОР-АКТИВАТОР

Толстов А.М., Наумова Ю.А., Трусев А.С.

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

E-mail: TolstovAlex2029@gmail.com

Ключевые слова: синергический эффект, тополого-графовый анализ, порофор, активатор, эластомерный материал.

Современное рецептуростроение эластомерных материалов связано с применением наряду с полимерной основой ряда компонентов, отвечающих за процессы вулканизации, наполнения, пластификации и др. Совместное действие ингредиентов предполагает реализацию синергических эффектов в отношении как технологических, так и технических показателей резиновых смесей и резин. Особое место в вопросах материаловедения и реализуемых технологий производства изделий среди эластомерных материалов занимают вспененные резины. Задачи разработки их составов и выбора технологических параметров переработки осложняются необходимостью управления одновременно двумя процессами – разложения порофоров и формирования вулканизационной сетки для достижения требуемой морфологической структуры материала. Применяемые вулканизирующие системы и вспенивающие системы представляют собой многокомпонентные составы, включающие вулканизирующий агент и вспенивающий агент (порофор) совместно с ингредиентами, ускоряющими и активирующими данные процессы.

Актуальной задачей при формировании состава вспенивающих систем является научно обоснованный выбор природы и содержания порофора и активаторов (кикеров) его разложения, обеспечивающих требуемую морфологическую структуру пор, заданные скорость разложения порофора и глубину его конверсии, что предполагает применение принципов физико-химического анализа и математического аппарата для идентификации и направленного формирования их оптимальных составов.

В представленной работе изучение закономерностей совместного действия во вспенивающих системах проводилось с использованием в качестве порофора азодикарбонамида и активаторов – оксида цинка и стеариновой кислоты в полимерной матрице каучука этилен-пропилен-диенового (СКЭПТ). Выбор данных объектов связан с исключением влияния компонентов вулканизирующей группы на процесс разложения с позиций их химической активности и изменения реологического поведения эластомерного материала при формировании вулканизационной сетки. Выбор в качестве полимерной основы СКЭПТ обусловлен востребованностью материалов на его основе в изделиях уплотнительного назначения.

Установление закономерностей разложения порофора в присутствии кикеров осуществляли с применением методов планирования эксперимента, построения и анализа диаграмм состав-свойство на базе симплекс-решетчатого плана Шеффе $\{3,3^*\}$ для неполного полинома третьего по (X_1) – активатор №1 (X_2) – активатор №2 (X_3) соответствовало условию: $X_1 + X_2 + X_3 = 1$ или 100%. Полученные диаграммы состав-свойство представляли собой равнобедренный треугольник, каждая точка внутри которого отвечает одному определенному составу тройной системы, стороны – бинарным системам, вершины – индивидуальным компонентам. В качестве отклика системы регистрировали показатели конверсии, максимальной скорости процесса разложения порофора, время, когда данный процесс прошел на 50%, и при котором достигнута максимальная скорость разложения азодикарбонамида. Описание закономерностей изменения указанных показателей от соотношения компонентов в системе осуществляли с применением уравнения регрессии следующего вида:

$$y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3,$$

где β – коэффициенты приведенного полинома.

Применение методов планирования эксперимента, построение и анализ диаграмм состав-свойство на базе симплекс-решетчатого плана Шеффе $\{3,3^*\}$ и применением тополого-графовых принципов позволило установить и наглядно продемонстрировать направленность действия активаторов процесса разложения азодикарбонамида: стеариновой кислоты и оксида цинка в диапазоне концентраций порофора от 8 до 16 % мас. в полимерной матрице на основе СКЭПТ. Для бинарных систем порофор-активатор выявлено, что активирующее действие оксида цинка распространяется как на конверсию азодикарбонамида, так и скорость его разложения. Роль стеариновой кислоты, которая является поверхностно-активным веществом, при ее введении, проявляется в увеличении скорости процесса разложения порофора как самостоятельно, так и в сочетании с оксидом цинка.

Применение тройных систем позволяет при сокращении концентрации азодикарбонамида расширить область концентраций, обеспечивающих ярко выраженный синергический эффект в отношении степени выхода газообразных продуктов и скорости процесса их образования.



ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ И КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

Тюбаева П.М.^{1,2}, Варьян И.А.^{1,2}, Романов Р.Р.¹, Попов А.А.^{1,2}

¹ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: polina-tyuabeav@yandex.ru

Ключевые слова: биodeградация, озонирование, поли-3-гидроксibuтират, модификация поверхности.

Биodeградация полимеров – это сложный многоступенчатый процесс, который протекает под влиянием множества факторов. В общем виде, биodeградация – это разрушение органических материалов под действием аэробных или анаэробных микроорганизмов, таких как бактерии и грибы, приводящее к разложению сложной структуры органических соединений на нетоксичные продукты с более низкой молекулярной массой. Поли (3-гидроксibuтират) (ПГБ) является одним из самых распространенных биоразлагаемых полимеров благодаря широкому спектру преимуществ, включая биосовместимость, термостабильность в широком диапазоне температур, удовлетворительные механические свойствами и устойчивость к гидролизу. Кроме того, олигомеры, образующиеся при разложении ПГБ, нетоксичны и легко включаются в метаболические пути живых организмов. Известно большое число работ, посвященных исследованию механизма биodeградации ПГБ в контролируемых условиях и в условиях окружающей среды. Интересно, что в ряде работ было установлено, что УФ-обработка в течение от 160 часов и до 6 недель приводит к увеличению устойчивости ПГБ к биodeградации в почве более чем в два раза. Задержка биоразлагаемости была вызвана тонким поверхностным слоем, имеющим более высокую кристалличность. Такое поведение полимера аналогично структурным изменениям, которые могут быть обнаружены при воздействии окислителей, включая озон, что может быть эффективно использовано для контроля стабильности полимера и модификации его поверхности. Цель данной работы: исследовать перспективы применения озона для модификации и контроля скорости деградации ПГБ в почвенном грунте.

Результаты, полученные в данной работе, позволяют уточнить существующие представления о механизме воздействия озона на ПГБ. Впервые была предложена пошаговая схема процесса модификации поверхности, которая подтверждается результатами ДСК, РСА, ЭПР, а также ИК, СЭМ и ГПХ. А также были продемонстрированы и объяснены причины и последствия затрудненной диффузии деструкторов в структуру ПГБ, которые позволяют снизить скорость фрагментации материала в процессе биodeградации в почве. Таким образом, озон является привлекательным окислителем, который взаимодействует со всей доступной поверхностью образца, а также является эффективным средством для стерилизации. Перспектива использования озона для модификации поверхности, в частности для контроля скорости биodeградации, очень привлекательна из-за простоты и низкой стоимости реализации.

Поверхность пленок ПГБ толщиной 110-150 мкм была обработана озоном в течение 5 часов в озонаторе проточного типа. Сущность воздействия озона на ПГБ заключается в накоплении различных кислородсодержащих функциональных групп, что приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия макроцепей ПГБ и, как следствие, к упрочнению поверхности. Было показано, что обработка поверхности озоном замедляет диффузию деструкторов в объем ПГБ и предотвращает фрагментацию пленки. Кроме того, прочность пленок после 5 часов озонирования увеличилась с 25 до 42 МПа, при этом угол смачивания не изменился, также не было обнаружено никаких существенных изменений в кристаллической структуре ПГБ. Испытание в модельном почвенном грунте показало снижение скорости биоразложения обработанного озоном образца в 1,5 раза. Было продемонстрировано, что морфология поверхности, созданная в результате обработки озоном, сформировала уникальный внешний слой новой морфологии. Модифицированные озоном пленки ПГБ были более устойчивы к фрагментации и сохраняли стабильность в почве в течение 300 дней, в то время как контрольный образец ПГБ полностью разложился за 240 дней. Полученные результаты могут быть использованы для контроля скорости разложения и прогнозирования поведения стерилизованных продуктов в области упаковки, медицинских изделий и изделий с ограниченным сроком службы благодаря пониманию механизма модификации поверхности.



ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Уварова А.А., Черевко С.Э., Мочалова М.С.

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

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

Ключевые слова: хитозан, аэрогель, наночастицы серебра, сверхкритическая сушка.

На данный момент ведется большое количество исследований в области регенеративной медицины, в том числе разработки гемостатических и ранозаживляющих медицинских материалов. В качестве сырья для таких материалов могут выступать природные полисахариды, например, хитозан. Благодаря наличию большого количества свободных амино- и гидроксильных групп в цепях, хитозан обладает уникальными физико-химическими свойствами: способностью легко образовывать поликатионные соединения, пленкообразующей способностью, хорошей адгезией, биосовместимостью, нетоксичностью. Хитозан обладает антибактериальной и противогрибковой активностью. Наночастицы серебра проявляют антибактериальный и антимикробный эффект, обладают магнитными свойствами – что делает их подходящими материалами для применений в биоинженерии и медицине. Поэтому объектом настоящего исследования являются функциональные материалы на основе хитозановых аэрогелей с внедренными наночастицами серебра, которые могут применяться как кровоостанавливающие материалы, обладающие антибактериальным эффектом.

Для получения наночастиц серебра использовались биологические и химические методы. Синтез наночастиц биологическим методом проводился на кафедре биотехнологии РХТУ имени Д.И. Менделеева с использованием бактериального штамма *Methylophilus*. Стабилизация наночастиц осуществляется за счет образования белковой оболочки, которая предотвращает их агрегацию. Для получения наночастиц серебра другим методом использовали «холодный синтез», при котором проведено варьирование концентраций растворов борогидрида натрия и нитрата серебра.

Методика получения хитозановых аэрогелей включала в себя следующие стадии: получение раствора хитозана, гелеобразование с помощью гидроксида натрия, отмывка, замена растворителя и сверхкритическая сушка. В рамках работы были разработаны методики внедрения наночастиц серебра на разных стадиях получения аэрогелей, что позволило оценить эффективность методик, а также исследовать влияние на структуру и свойства конечного материала. При получении образцов функциональных материалов наночастицы серебра, синтезированные биологическим методом, внедряли на стадии отмывки и стадии замены растворителя. Показано, что самой эффективной методикой является внедрение на стадии отмывки, так как в растворах не происходило образование агрегатов наночастиц серебра и отмечено успешное формирование геля. Наночастицы серебра, синтезированные химическим методом, внедряли на стадии получения раствора хитозана, отмывки и замены растворителя. При внедрении наночастиц серебра на стадии получения раствора хитозана было реализовано совмещение нескольких стадий, а именно синтеза наночастиц и стадии гелеобразования раствора хитозана. Показано, что внедрение на стадии получения раствора и отмывки являются перспективными методиками получения функциональных материалов на основе хитозановых аэрогелей с внедренными наночастицами серебра.

После получения образцов проводились комплексные аналитические исследования, направленные на оценку эффективности внедрения наночастиц и оценку привлекательности использования материалов в качестве кровоостанавливающих средств. Была исследована сорбционная емкость полученных функциональных материалов, которая составила от 8 до 14 г/г, что является высоким показателем для материалов на основе аэрогелей. По результатам азотной порометрии показано, что полученные образцы обладают высокими значениями удельной поверхности (от 170 до 250 м²/г), пористости (от 97 до 99%) и объемом пор (от 0,7 до 2 см³/г). Средний диаметр пор составил преимущественно 17-21 нм.

Была исследована кинетика высвобождения наночастиц серебра из функциональных материалов на основе хитозановых аэрогелей. Исследования проводили с помощью двухлучевого спектрофотометра UNICO 2804. Анализируя результаты, можно сделать вывод, что больше 80% наночастиц серебра высвободилось из образца в течение первых 30 минут, что говорит о быстрой кинетике высвобождения.

В ходе проведения экспериментальных исследований были разработаны методики получения функциональных материалов на основе хитозановых аэрогелей с внедренными наночастицами серебра. Полученные результаты позволяют определить оптимальные условия получения функциональных материалов на основе хитозановых аэрогелей с внедренными наночастицами серебра и перспективные направления использования таких материалов в качестве гемостатических и кровоостанавливающих материалов.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-03-2025-355/4.



БИОПОЛИМЕРНЫЕ ГЕМОСОВМЕСТИМЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Торлопов М.А.¹, Дрозд Н.Н.², Шевченко О.Г.³, Удоратина Е.В.¹

¹ Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

² Национальный медицинский центр гематологии Минздрава РФ

³ Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Ключевые слова: модифицированные альгинаты, полиэлектролитные растворы, гемосовместимость, антиоксиданты.

Гидрофильные полисахариды, в том числе альгиновая кислота, чрезвычайно востребованы для создания систем доставки лекарств, материалов и композиций медицинского назначения. Использование альгиновой кислоты в этих областях обусловлено высокой биосовместимостью, доступностью и способностью регулировать реологические свойства растворов. Известны сведения об антиоксидантной активности альгинатов.

С целью модификации химической структуры альгиновой кислоты для создания новых материалов биомедицинского назначения, на основе природного полимера синтезированы смешанные водорастворимые производные. Реакцией амидирования карбоксильных групп альгиновой кислоты с использованием карбодиимидного метода получены производные полисахарида, содержащие ковалентно связанные фрагменты этилендиамина (Альг-ЭДА) со степенью замещения до 0.2. На основе Альг-ЭДА с различной молекулярной массой синтезированы производные Альг-ЭДА-ГБК и Альг-ЭДА-ФК, содержащие фрагменты биологически активных молекул – гидроксibenзойной (до 2.3 масс. %) и феруловой (до 1.7 масс. %) кислот соответственно, присоединённые к полимерной цепи диамидным линкером. Для этого использован общий метод конденсации карбоксильной и аминогрупп, инициируемой карбодиимидом в водной среде. Структура производных альгиновой кислоты подтверждена методами ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии.

Методами динамической и капиллярной вискозиметрии исследованы реологические свойства Альг-ЭДА и показано влияние amino- и амидных групп на структурообразование производных в растворах. Модифицированный полисахарид обладает плёнообразующими свойствами. Гемосовместимость Альг-ЭДА исследована *in vitro* в тестах времени рекальцификации крови (ВРК), активированного частичного тромбопластинового времени (АЧТВ), агрегации тромбоцитов. Выявлено низкое собственное влияние на тромбоциты и высокая гемосовместимость амид-/амино - производного.

Производные Alg-EDA, различающиеся молекулярной массой и степенью замещения фенольными кислотами, также характеризуются высокой гемосовместимостью. Выявлена зависимость антиоксидантной активности от молекулярной массы модифицированных альгинатов, наличия в его структуре фрагментов этилендиамина, фенольных кислот, а также соответствующей степени замещения. Экспериментально показано, что низкомолекулярный амид/амин конъюгат с высоким содержанием феруловой кислоты в неклоточных тест-системах, а также на модели окислительного гемолиза эритроцитов, характеризуется наибольшей антиоксидантной активностью. Таким образом, синтезированные производные альгиновой кислоты могут считаться потенциально безопасными, эффективными полимерными антиоксидантами для биомедицинского применения.

Методом *O*-алкилирования альгиновой кислоты винилбензолсульфонатом синтезированы эфиры полимера (Альг-БС) со степенью замещения до 0.51. Исследовано влияние модифицированных альгинатных полимеров, на коагуляцию крови и плазмы *in vitro* в тестах ВРК и АЧТВ. Показано, что образцы Альг, модифицированного бензолсульфоновыми группами, являются антикоагулянтами и удлиняют время свертывания крови/плазмы. Антитромбиновая активность образцов увеличивается с увеличением степени замещения. Таким образом, альгиновая кислота, содержащая бензолсульфоновые фрагменты, обладает потенциалом применения в области повышения гемосовместимости биомедицинских покрытий и материалов.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках госзадания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 125020501549-2.



УДК 678.8:616-003.8

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ ТРАНСИРЕТИНОВОГО АМИЛОИДОЗА

Элангвз К.Н.^{1,2}, Самуйлова Е.О.¹, Успенская М.В.², Олехнович Р.О.¹

¹ Университет ИТМО

² Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: mv_uspenskaya@mail.ru

Ключевые слова: биополимеры, транстиретиновый амилоидоз, природные вещества.

Хорошо известно, что регулярное употребление фруктов и овощей, богатых природными веществами, может значительно снизить риск возникновения нейродегенеративных, сердечных и хронических заболеваний. Так, применение, например, флавоноидов, куркумина, фенольных кислот и т.д., связывающихся с транстиретином (TTR), могут быть полезны для профилактики амилоидоза. TTR, являясь транспортным белком, который в физиологических условиях переносит тироксин и ретинол в виде тетрамера в плазме и спинномозговой жидкости, обладает амилоидогенной способностью. Одной из важных терапевтических стратегий против TTR амилоидоза является стабилизация нативного тетрамера природными соединениями и малыми молекулами, поскольку при расщеплении тетрамеров может наблюдаться неправильная полимеризация в амилоидные фибриллы, которые, накапливаясь в тканях, приводят к серьезным заболеваниям.

За последние десятилетия были идентифицированы и синтезированы определенное число малых молекул и природных соединений, способных стабилизировать тетрамер, однако, наибольшее распространение получили селективные стабилизаторы транстиретина – тафамидис и дифлунизал. Тафамидис, одобренный Европейской комиссией для лечения транстиретинового амилоидоза, связываясь с двумя тироксинсвязывающими участками ТТ в нативной форме, предотвращает диссоциацию комплекса на мономеры, замедляя амилоидогенез. Природные соединения, используемые при лечении транстиретинового амилоидоза, исходя из их строения, можно разделить на основные классы: полифенолы, дитерпены и сероорганические соединения. Среди них наибольшую группу занимают полифенолы, которые в зависимости от количества фенольных колец и наличия функциональных групп, способны в той или иной степени способны ингибировать самосборку некоторых пептидов и белков, связанных с амилоидными заболеваниями.

Хорошо известно, что большинство природных компонентов достаточно плохо растворимо в воде, поэтому создание систем доставки лекарственных препаратов на основе биополимеров, например, хитозана и гиалуроновой кислоты, обладающие таргетными свойствами, является актуальным способом для замедления прогрессирования транстиретинового амилоидоза.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No 21-74-20093-П).



ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Фазылова Д.И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: dina-fazylova@yandex.ru

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, остеопластический материал, низкомолекулярный силоксановый каучук.

Современная хирургическая медицина нуждается в новых физиологически инертных полимерных композиционных материалах - биоматериалах, служащих для заполнения костных полостей. В настоящее время используются остеопластические материалы, которые создают основу для формирования собственной костной ткани. Применение остеопластических материалов дает возможность ускоренного восстановления утраченного объема костной ткани. Для создания синтетических остеопластических биоматериалов используются передовые современные технологии, применяемые в лабораториях. Уже на протяжении более 40 лет ученые исследуют свойства различных видов, которые могут служить матрицей для формирования новых тканей в организме человека, при этом не вызывая никакого вреда для пациента. Интересно отметить, что первоначально в качестве базового сырья для создания данного вида костнопластики применялись кораллы и водоросли.

Синтетические биоматериалы для остеопластики обладают рядом значительных преимуществ: совместимость с тканями пациента, безопасность в использовании, доступность, низкий риск развития осложнений и экономическая выгодность. Был предпринят шаг к использованию остеопластики вместе с биологическими с целью улучшения совместимости, стимуляции роста новых сосудов и восстановления костной ткани.

Для наших целей в качестве полимерной матрицы для создания остеопластического композиционного материала был использован низкомолекулярный силоксановый каучук, который обладает высокой эластичностью даже при низких температурах, физиологической инертностью и высокой гидрофобностью.

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. В качестве отвердителя холодноотверждаемой системы использовались металлоорганические катализаторы на основе висмута. Согласно современным источникам, 2-этилгексаноат висмута, а также неodeканоат 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.

Опытным путем была определена оптимальная рецептура остеопластических материалов, обладающих однородной структурой с высокой вязкостью и хорошим комплексом физико-механических свойств.

В настоящее время проводятся исследования по определению токсикологических характеристик разрабатываемых полимерных композиций и их биосовместимости. Еще одним направлением исследований является выявление возможности развития и роста числа микроорганизмов на поверхности силоксановых остеопластических композиций.

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 И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ Федотов А.С., Грачёв Д.Ю.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Ключевые слова: пористая керамика, гетерогенный катализ, дегидрирование, водород, мономеры, мембраны.

Непрерывный рост добычи, переработки и потребления ископаемых углеводородов 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 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 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 научными группами ИСМАН и ИНХС РАН в ключе современных взглядов на нефтехимию, гетерогенный катализ и мембранную технологию, 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^2 поверхности до 10^7 открытых извилистых пор диаметром $1 - 5\text{ мкм}$. 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. Кроме того, проведены предварительные испытания по извлечению водорода на полинафтоилбензимидазольной мембране (ПНБИ-σ), установленной в отдельном мембранном модуле на выходе из реактора. 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).



ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Федотова О.В., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.

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

E-mail: fedotova.olga.basic@gmail.com

Ключевые слова: иерархическая структура, пористые материалы, альгинат, сверхкритическая сушка.

В современных исследованиях возрастает спрос на материалы с регулируемыми функциональными свойствами. Перспективным подходом к заданию этих свойств является разработка методов, обеспечивающих формирование иерархических пористых материалов. Аэрогели являются перспективным материалом для реализации данного подхода. Создание в них многоуровневой пористости, объединяющей микропоры, мезопоры и макропоры, открывает возможности для разработки систем контролируемой доставки активных веществ и создания эффективных платформ для тканевой инженерии. Главной особенностью таких материалов является то, что более крупные макропоры обеспечивают быстрый и эффективный транспорт веществ к мезо- и микропорам, где осуществляется дальнейший процесс адсорбции или реакции.

Аэрогели, получаемые с использованием сверхкритической сушки, обладают высокой удельной площадью поверхности (более 200 м²/г), низкой плотностью (0,003-0,2 г/см³) и высокой пористостью (не менее 90%). Формирование иерархической пористой структуры аэрогелей может быть реализовано с использованием мягких и твердых шаблонов или путем вспенивания.

В данной работе представлено исследование двух способов формирования иерархической пористой структуры аэрогелей на основе альгината: (1) с использованием ПАВ (Pluronic F-68), (2) с использованием зеина в качестве порообразующего компонента. Для каждого из методов формирования иерархической пористой структуры исследовалось влияние параметров на структурные характеристики получаемого материала: для метода (1) – концентрация ПАВ (0,25-1,00 масс.%); для метода (2) – соотношение альгинат:зеин (20:1, 10:1, 5:1).

Результаты микро-КТ показали, что каждый из методов способствует формированию макропор внутри структуры получаемых аэрогелей. Были получены кривые распределения макропор по размерам, показывающие наличие макропор размером от 25 до 542 мкм для образцов, полученных с использованием ПАВ, от 10 до 200 мкм для образцов, полученных с использованием зеина. Снимки СЭМ продемонстрировали макро- и мезопористую волокнистую структуру полученных материалов. Результаты азотной порометрии показали, что для полученных образцов характерна высокая удельная площадь поверхности (592-673 м²/г), сопоставимая с удельной площадью поверхности для аэрогеля на основе альгината, полученного без использования порообразующих компонентов. Однако использование разработанных методов формирования иерархической пористой структуры способствует увеличению удельного объема мезопор (до 17,7 см³/г).

Таким образом, в данной работе представлены методы формирования иерархической пористой структуры аэрогелей на основе альгината. Было показано, что выбор способа формирования иерархической пористой структуры позволяет варьировать характеристики получаемых материалов в зависимости от необходимых задач.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках Соглашения №23-13-00368 от 15.05.2023.



УДК 67.02; 620.172

ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ ВНУТРЕННЕГО ЗАПОЛНЕНИЯ ПРИ FDM-ПЕЧАТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ

Потапов А.А.¹, Филин В.А.¹, Грозный А.И.¹, Малахо А.П.^{1,2}

¹ Тульский государственный университет

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: potapov-kristall@mail.ru

Ключевые слова: FDM-печать, параметры печати, физико-механические характеристики.

FDM-печать обеспечивает возможность создания изделий с различной структурой внутреннего заполнения, что позволяет снизить расход материала и оптимизировать массу изделия. Схема заполнения представляет собой шаблон укладки растров внутри изделия и оказывает влияние как на физико-механические характеристики изделий, так и на расход материала и время изготовления. Программное обеспечение для FDM-печати обычно предоставляет широкий выбор схем заполнения, от простых линейных до сложных сотовых структур. Другим параметром печати, тесно связанным со схемой заполнения, является степень заполнения, определяющая процентное содержание материала внутри изделия (от 0 % - полностью пустотелое, до 100 % - полностью твердое). Увеличение плотности заполнения, как правило, ведет к повышению прочности и массы изделия. Угол наклона растра играет определяющую роль в формировании механических свойств и анизотропии изделия. Варьирование угла наклона (обычно от 0° до 90°) позволяет регулировать прочность, ударопрочность и характер разрушения детали. Именно поэтому распространенные шаблоны укладки предусматривают возможность печати с углами наклона 0°, 90° и 45°. Изменение этих параметров позволяет создавать изделия с заданными характеристиками. В совокупности, схема заполнения, степень заполнения и угол наклона растра дают большие возможности для оптимизации свойств готовых изделий.

В работе проведены экспериментальные исследования влияния параметров FDM печати на физико-механические свойства образцов из полиэтилентерефталат-гликоль пластика (ПЭТГ), направленные на уменьшение времени печати при обеспечении требуемой прочности. ПЭТГ является типичным представителем материалов, используемых при FDM-печати, печатается при достаточно низких температурах и не подвержен сильной усадке, что уменьшает риск деформации при печати и упрощает печать крупных и сложных моделей.

Исследования проведены для линейной, треугольной и сетчатой схем заполнения, степенях заполнения 20 %, 40 %, 60 %, 80 %, 100 % и углов наклона растра $\alpha = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$. Результаты исследований показали, что образцы с линейной схемой заполнения при $\alpha = 0^\circ$ и 100 % заполнении демонстрируют максимальные физико-механические характеристики (прочность при растяжении 37,8 МПа, модуль упругости 1415 МПа). Увеличение α до 90° снижает прочность на 25-30 % и модуль упругости на 10-15 %. Изменение схемы заполнения оказывает незначительное влияние (до 5-7 %), а основным фактором является степень заполнения, снижение которой на 55-60 % ухудшает прочностные характеристики. Ухудшение физико-механических характеристик при большем значении угла наклона растра может быть связано с тем, что в точках, где отдельные нити пересекаются под углом, возникают локальные зоны повышенного напряжения, что облегчает зарождение трещин и снижает общую прочность. При малой степени заполнения увеличивается количество пустот и уменьшается прочность связей между слоями, появляются разрывы, что снижает эффективную площадь сечения, сопротивляющуюся нагрузке. В результате исследований было установлено, что при уменьшении плотности заполнения на 35-40 % сокращается время печати и на 50-60 % снижается масса, однако это сопровождается пропорциональным ухудшением физико-механических характеристик материала. В сравнительном исследовании оптимальных параметров FDM-печати для схем заполнения «Линии», «Сетка» и «Треугольник», ориентированном на достижение максимальной прочности при минимизации времени изготовления, было выявлено, что для схемы «Линии» наиболее эффективным решением является использование степени заполнения 80 % при угле наклона растра 0°. Данная конфигурация продемонстрировала оптимальное соотношение прочности и времени печати по сравнению с альтернативными схемами. В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что оптимальная комбинация схемы и степени заполнения, а также угла наклона растра является ключевым фактором для достижения баланса между временем печати и прочностными характеристиками изделия. Полученные данные подтверждают значительное влияние этих параметров на свойства изделия и позволяют оптимизировать процесс FDM-печати.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке комитета Тульской области по науке и инноватике в рамках соглашения №10 от 07.09.2022 и государственного задания по теме FEWG-2024-0002.



ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПКМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-12 ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Говоров И.С., Фомичева И.Н.

Тульский государственный университет

E-mail: eergeek@gmail.com

Ключевые слова: полимерный композиционный материал (ПКМ), полиамид, морозостойкость, полиакрилонитрил, вязкое волокно.

Широкое распространение полимерных композитов в различных отраслях производства ставит перед разработчиками материалов различные требования к свойствам ПКМ. Одним из специфических показателей ПКМ является морозостойкость – способность материала сохранять свои физико-механические характеристики при понижении температуры эксплуатации изделия.

Для полимерных матриц, применяемых в производстве ПКМ, характерно увеличение хрупкости при снижении температуры. Для уменьшения охрупчивания материала при пониженных температурах применяются различные дисперсные и ПАВ добавки, однако, они зачастую не оказывают значительного влияния на физико-механические характеристики.

Среди термопластичных полимеров повышенной морозостойкостью обладают полиамиды, среди которых полиамид-12 имеет наименьшие допустимые температуры эксплуатации – до -60°C (в сравнении с другими марками, эксплуатируемыми до -40°C), что делает его оптимальным вариантом для матрицы морозостойкого ПКМ. Однако большинство марок ненаполненного полиамида-12 при комнатной температуре обладают недостаточной для изготовления нагружаемых изделий жесткостью. В работе для повышения жесткости и прочности матричный полимер полиамид-12 марки Grilamid TR55 (EMS-Grivory, Швейцария) наполняли углеродным волокном на основе полиакрилонитрила (UMATEX, Россия), а также углеродным волокном на основе вискозы (М-Карбо, Россия) с содержанием волокна 15% по массе. Компаундирование производилось на двухшнековом экструдере.

Для исследования зависимости механических характеристик от вида углеродного волокна различного происхождения методом литья под давлением изготавливались стандартные образцы. Испытания образцов производились в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (одноосное растяжение) и ГОСТ 4648-2014 (статический изгиб) для определения прочности при растяжении, максимального напряжения при изгибе и модуля упругости при изгибе при нормальной ($+23^{\circ}\text{C}$) и пониженной (-50°C) температуре.

В целом по результатам механических испытаний наполненные образцы показали прочность, значительно превосходящую прочность исходного полиамида-12. Наибольшее увеличение прочности и модуля упругости при изгибе при нормальной температуре наблюдалось у образцов, наполненных углеродным волокном на основе полиакрилонитрила.

Результаты испытаний на растяжение показали увеличение прочности образцов из наполненного полиамида-12, а также ее увеличение при пониженных температурах для всех типов материалов. Образцы из полиамида-12 без наполнения при комнатной температуре демонстрировали ярко выраженную пластическую деформацию, тогда как при пониженной температуре все образцы подвергались хрупкому разрушению.

Анализ результатов испытаний на изгиб показал, что при пониженных температурах образцы из ненаполненного полиамида-12 приобретают жесткость (растет прочность и модуль упругости). В то же время, для наполненных образцов при пониженной температуре наблюдается снижение модуля упругости при неизменной (полиакрилонитрил) либо возрастающей (вискозное волокно) прочности. Разрушение происходило только при испытаниях образцов, наполненных волокном на основе полиакрилонитрила; остальные образцы не разрушались в результате испытаний ни при нормальной, ни при пониженной температурах.

Снижение модуля упругости при изгибе в наполненных образцах, испытываемых при пониженных температурах, может быть связано со структурными изменениями кристаллического полиамида-12 и изменением межфазного взаимодействия между волокном и матрицей, которое отвечает за реализацию прочностных характеристик волокон. Поскольку испытания на изгиб и растяжение являются косвенными в отношении определения морозостойкости образца, и полученные результаты неоднозначны, необходимо проведение дополнительных испытаний на ударную вязкость, более явно характеризующую изменение механических характеристик материала при пониженных температурах.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке гранта правительства Тульской области в сфере науки и инноватики, договор №176 от 28.12.2024 г.



УДК 678.7

ТЕПЛОСТОЙКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Французова Ю.В., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю.

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева

E-mail: julfran@yandex.ru

Ключевые слова: теплостойкие покрытия, кремнийорганические блок-сополимеры, полидиметилсилоксан, полифенилсилсесквиоксан, малослойный графен.

В связи с необходимостью повышения национальной конкурентоспособности в области высокотехнологичных отраслей промышленности увеличивается востребованность сопутствующих технических изделий и защитных покрытий для оборудования и различных технических устройств, эксплуатируемых в экстремальных условиях. Остро стоит вопрос о создании отечественных термоморозостойких эластичных материалов с сохранением свойств в интервале температур от -70 до 300 °С. Создание термоморозостойких материалов с широким диапазоном рабочих температур возможно только на основе кремнийорганических полимеров.

Варьирование полимерного состава макромолекулы обеспечивает материалы на основе блок-сополимеров, помимо термо- и морозостойкости, рядом других важнейших прикладных свойств. Моделирование полимеров на молекулярном уровне открывает возможность получения материалов, применение которых позволяет расширить температурные и временные границы эксплуатации современных технических устройств и изделий.

Таким образом, весьма актуальным является разработка новых термоморозостойких эластичных композиционных материалов на основе синтезированных кремнийорганических блок-сополимеров.

Концепция объединения в макромолекуле блок-сополимера гибких цепей полидиорганосилоксанов и более жестких трифункциональных цепей полифенилсилсесквиоксана (ПФССО) позволяет обеспечивать существенное улучшение термостойкости материалов с сохранением перерабатываемости материалов на основе соответствующих линейных полимеров.

С другой стороны, подобные блок-сополимеры можно рассматривать как полимерные молекулярные композиты, включающие в свой состав ковалентно связанные полимерную матрицу (полидиорганосилоксан) и функциональный наполнитель (ПФССО), диспергированный на молекулярном уровне, что исключает фазовое разделение. Вследствие сочетания различных по структуре, но близких по природе (оба полимера имеют в своей основе силоксановую связь Si-O-Si) блоков в единой макромолекуле, материалы на основе блок-сополимера обладают высокой термостойкостью и эластичностью.

В настоящей работе в качестве полимерной основы был использован производимый в ФГБУ «НИИСК» блок-сополимер полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан (ПДМС-ПФССО) торговой марки «Термосил-УП». «Термосил» представляет собой каучукоподобную субстанцию, пригодную для вальцевания, что позволяет его применять как основу для термо- и радиационностойких резин. «Термосил» имеет невысокую молекулярную массу по сравнению с традиционными каучуками, благодаря чему хорошо растворим в относительно небольших количествах растворителя (толуол, бутилацетат, хлороформ). Материалы из «Термосила» в зависимости от применяемого способа вулканизации (отверждения) обладают высокой адгезией к различным поверхностям. Возможное применение: сшитые пленки и покрытия из раствора, термостойкое связующее в композиционных материалах, основа клеевого состава. Главные достоинства: термоморозостойкость, доступность прекурсоров на рынке.

Ранее было установлено, что введение небольших количеств (1-4 % мас.) добавок малослойного графена (графеновых нанопластин - ГНП) – продуктов карбонизации различных биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза - в резиновые смеси на основе ПДМС существенно повышает теплостойкость вулканизатов (резин).

Цель представленной работы: исследование теплостойкости пленок на основе «Термосила». Пленки были отлиты из раствора в толуоле и вулканизованы с помощью сшивающего агента – винил трис(метилэтилкетоксимокси)силана («Винокс»). В качестве термостабилизирующей добавки был использован продукт карбонизации микроцеллюлозы (ГНП) в количестве 1 и 2 % мас.

Вулканизация протекала при комнатной температуре по реакции гетерофункциональной поликонденсации с отщеплением метилэтилкетоксима и образованием Si-O-Si связей, обеспечивающих межмолекулярную сшивку блок-сополимера. Затем сформированные и извлеченные из форм пленки были термостатированы при 180 °С в течение 2 часов. На следующий день половины образцов были помещены в термостат и выдержаны при температуре 300 °С в течение 3 часов. Выводы о теплостойкости материалов были сделаны на основании сравнения показателей прочности на разрыв и относительного удлинения до и после термостарения. В результате проведенного исследования было установлено, что модифицированные образцы обладают лучшей теплостойкостью по сравнению с образцами без ГНП.



АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Фролова А.А.¹, Куканова В.С.¹, Ефремов Ю.М.¹, Котова С.Л.¹, Костюк С.В.^{1,2}, Тимашев П.С.^{1,3,4}

¹ ПМГМУ им. И.М. Сеченова

² НИИ ФХП БГУ

³ ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

⁴ Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: frolova_a_a_2@staff.sechenov.ru

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, тонкие пленки, термочувствительные полимеры, фазовый переход, клеточные пласты.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является контактным методом исследования структурных особенностей поверхности различных материалов. Такой метод обладает рядом преимуществ: позволяет оценивать рельеф поверхности материалов в среде близкой к нативным условиям, например в жидкости, а также получать данные о механических свойствах поверхности материалов на нано- и микроуровнях. В процессе оценки механических свойств с помощью метода АСМ - наноиндентирования, происходит физическое воздействие на образец, но благодаря возможности регулирования силы надавливания на образец, данный метод является малоинвазивным и неразрушающим поверхность. Объектом нашего исследования выступали тонкие пленки термочувствительных полимеров, полученных методом спин-коатинга. Умные термочувствительные полимеры давно заинтересовали исследователей как материалы с большим потенциалом для биомедицинских применений. Наиболее важным синтетическим термочувствительным полимером является поли-N-изопропилакриламид (PNIPAM) благодаря своей температуре перехода (LCST) близкой к физиологической. Такие полимеры и сополимеры на их основе перспективны для применения в тканевой инженерии, например, в качестве подложек в технологии клеточных пластов. С помощью метода АСМ мы изучали фазовое поведение поверхности тонких пленок термочувствительных полимеров, который позволяет очень мягко индентировать несшитые 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.

В нашем предыдущем исследовании было установлено, что в тонких пленках PNIPAM и его гидрофобных сополимеров NIPAM с N-tert-бутилакриловым амидом P(NIPAM-NtBA) механизм фазового перехода существенно препятствует растворению и приводит к частичной потере целостности пленки. Мы также исследовали пленки разной толщины из свежих и хранившихся партий привитых сополимеров PNIPAM с PLA (P(NIPAM-g-PLA)) с различными молекулярными массами. Анализ показал, что различия в поведении обусловлены захватом воды из атмосферы, что повлияло на морфологию пленок и их фазовое поведение. Кроме того, мы оценили влияние сорбции белков на набухание и растворение пленок на основе PNIPAM с использованием метода кварцевых микровесов. Полученные результаты могут быть полезны для понимания процессов прикрепления и открепления клеток в технологии клеточных пластов.



УДК 632.125

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Фуфаева М.С., Алтунина Л.К.

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН

E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Ключевые слова: поливиниловый спирт, криогель, реология, модуль упругости.

Создание новых типов полимерных материалов, предназначенных для решения исследовательских и технологических задач, является актуальным направлением современной химии. Замораживание вязкотекучих водных растворов поливинилового спирта, их выдерживание в кристаллическом состоянии на протяжении нескольких часов и последующее оттаивание в области положительных температур приводит к образованию упругих криогелей. Наблюдается переход двухкомпонентных растворов из жидкого агрегатного состояния в твердообразное состояние без использования «сшивающих» химических реагентов, т.е. за счет усиления межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей поливинилового спирта. Криогели, сформированные в условиях кристаллизации растворителя, термообратимы, но они в отличие от низкомолекулярных соединений не имеют фиксированной точки фазового перехода и плавятся они при температуре на несколько десятков градусов выше температуры структурирования исходных водных растворов. Чем больше циклов замораживания – оттаивания, тем лучше становятся механические свойства криогеля: увеличивается его прочность, упругость, усиливается сцепление с породой. Время и температуру гелеобразования можно регулировать добавками электролитов.

Структурными элементами криогелей являются полиэдрические ячейки с толщиной стенок от единиц до десятков нанометров, сформированные из макромолекул поливинилового спирта, которые придают криоструктурам уникальный комплекс физико-механических свойств. Внутренние полости ячеек заполнены водой. Механические свойства такой системы определяются наноразмерной толщиной стенок каркаса криогеля. Деформация при наложении внешнего напряжения, например, изгиб стенки полимерного каркаса, приводит к упругому (энтропийному) изменению формы макромолекул, поскольку толщина стенок соизмерима с величинами подвижных сегментов макромолекул.

Введение в полимерную матрицу двухкомпонентных криогелей на стадии их формирования дополнительных ингредиентов позволяет получать материалы с желаемыми структурно-механическими, теплофизическими и физико-химическими свойствами. Материалы на основе криогелей, применяются в технологических процессах добычи нефти и газа, в строительстве, в почвоведении, медицине, биотехнологии и других отраслях. Криогели устойчивы к различным воздействиям окружающей среды: воде, микроорганизмам, ультрафиолету и высоким перепадам температур, что делает их незаменимыми в борьбе с оползнями, ливневыми движениями почвы, вибрациями различного происхождения и прочими воздействиями по разрушению поверхности земли.

С помощью криогеля решаются такие задачи, как укрепление слабых оснований земляного полотна, возведение насыпей с откосами повышенной крутизны в сложных геофизических условиях, в том числе и районах вечной мерзлоты. Стабилизация грунтов и укрепление откосов и насыпей может осуществляться либо путем закачки криогелеобразующего раствора через скважину непосредственно в грунт, либо путем нанесения криогелеобразующего раствора на поверхность грунта и замораживанием в естественных условиях.

При добыче полезных ископаемых оказывается негативное воздействие на окружающую среду, загрязняет атмосферный воздух и водные объекты, нарушает почвенный слой и является источником образования огромного количества отходов, при перемещении и складировании которых происходит формирование техногенных массивов.

В данной работе представлено новое направление применения композиционных материалов на основе криогелей для консервации и нераспространения твердых токсичных отходов в местах их складирования и последующей рекультивацией почв. Исследованы реологические и физико-химические свойства композиционных материалов на основе криогелей.

Композиционный материал на основе криогеля, формируемый на поверхности твердой породы, создает изоляционный слой, который защищает шлам от разрушающих погодно-климатических воздействий и предотвращает вынос токсичных веществ за территорию отвала. Защитный слой обладает высокой адгезией к породе, влагостойкостью и высокими прочностными характеристиками.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).



ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Хавпачев М.А.^{1,2}, Малык Б.В.^{1,2}, Рябкова О.А.², Иванов П.Л.^{1,2}

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

² Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

E-mail: mukhamed_hav@mail.ru

Ключевые слова: механохимия, сдвиговые деформации, полимераналогичные превращения, хитозан, ненасыщенные органические кислоты.

Модифицирование химической структуры хитозана для получения производных с ценными свойствами является одним из наиболее динамично развивающихся направлений. Наличие реакционноспособных групп в мономерном звене полисахарида (две гидроксильные группы и одна аминогруппа) позволяет проводить разнообразные полимераналогичные реакции и, таким образом, усиливать присущие хитозану свойства или придавать новые. В качестве серьезных проблем, возникающих при проведении модифицирования хитозана, стоит отметить низкую эффективность растворных и расплавных подходов, необходимость использования многостадийных схем синтеза с применением растворителей и катализаторов. Твердофазное модифицирование полисахаридов в условиях реакционного смешения компонентов под действием давления и сдвиговых напряжений в экструдере – это безопасная и экономически целесообразная альтернатива растворным технологиям. Согласно классической теории механохимии, сдвиговая деформация твердых реагентов сопровождается образованием активных состояний в объеме вещества, разупорядочением его структуры и поляризацией молекул, что благоприятствует протеканию химических реакций. Метод позволяет отказаться от использования растворителей, не требует расплавления реакционных смесей и, таким образом, является удобным и эффективным способом целенаправленного химического модифицирования неплавких и малорастворимых полисахаридов.

Цель работы заключалась в получении ацилированных производных хитозана твердофазным способом при взаимодействии полисахарида с ненасыщенными органическими кислотами (коричная и сорбиновая кислоты) в двухшнековом экструдере в условиях совместного воздействия на твердые смеси давления и сдвиговых деформаций.

В работе использовали хитозан со степенью деацетилирования 90% (определяли методом потенциометрического титрования) и средневязкостной молекулярной массой 93 кДа (определяли методом капиллярной вискозиметрии), полученный механохимическим способом в ИСПМ РАН (г. Москва) из хитина краба (Xiamen Fine Chemical Import & Export CO., LTD (Китай), влажность 4.3%, зольность 1.8%). Коричную (Русхим, г. Москва) и сорбиновую (ЛенРеактив, г. Санкт-Петербург) кислоты квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки. Полимераналогичные превращения проводили в экструдере Berstorff ZE-40 с диаметром шнеков 40 мм и контролируемым нагревом зон при различных мольных соотношениях исходных реагентов (хитозан: кислота 1:0.5, 1:1 и 1:1.5) и температурных режимах (60-80 °C). Время прохождения реакционной массы по длине экструдера составляло 3-5 мин, число циклов обработки - 3. На выходе получали смесь, состоящую из образовавшегося продукта и избытка кислоты. От избытка реагента продукт реакции очищали экстракцией этанолом с использованием аппарата Сокслета с последующим высушиванием в вакуумном шкафу в течение 48 ч.

Химическую структуру синтезированных производных хитозана исследовали методами ядерного магнитного резонанса (¹H) и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что твердофазные реакции протекают по смешанному механизму и сопровождаются присоединением кислот или их остатков к аминогруппам полисахарида ионными (солевая форма) и ковалентными (амидными) связями. Степень замещения (СЗ) рассчитывали по данным элементного анализа на основе разницы в мольных соотношениях C/N в продуктах и исходном хитозане, отнесенных к числу атомов углерода в заместителях (6 и 9 соответственно). Согласно расчетам, СЗ в полученных образцах составляет от 0.05 до 0.25 и зависит от исходного соотношения компонентов в реакционных смесях. Также обнаружено, что полученные производные сохраняют высокую растворимость в кислых водных средах (соляная и уксусная кислоты).

Ацилированные производные хитозана, синтезированные в данной работе твердофазным способом, могут представлять интерес в области разработки новых высокоэффективных гемостатических (кровоостанавливающих) материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2024-0001).



УДК 541.64:539.2:547.995.12

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ N-БЕНЗОИЛХИТОЗАНА

Хавпачев М.А.^{1,2}, Малык Б.В.^{1,2}, Беканова М.З.^{1,3}, Поцелеев В.В.¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

² Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: mukhamed_hav@ispm.ru

Ключевые слова: механохимия, сдвиговые напряжения, бензойная кислота, хитозан.

Разработка экологически чистых подходов к синтезу и модифицированию полимеров, а также переход на природные материалы являются одними из основных направлений развития современной полимерной химии. Полимеры природного происхождения, в т.ч. полисахариды, обладают широким спектром физико-химических свойств, биосовместимостью и способностью к биodeградации, что обеспечивает материалам на их основе широкое применение во многих областях. Одним из наиболее распространенных и перспективных с практической точки зрения природных полимеров является хитозан – производное хитина – второго по распространенности в природе полисахарида после целлюлозы. С целью придания новых свойств и расширения области применения хитозана разрабатываются как различные способы его химической модификации, так и новые технологические приемы переработки. В элементарном звене макромолекулы полисахарида содержатся три реакционноспособные функциональные группы: две гидроксильные группы (при атомах C³ и C⁶) и одна первичная аминогруппа (при атоме C²), благодаря чему полимер способен вступать в некоторые химические превращения, характерные для аминов и спиртов, например, реагировать с карбоновыми кислотами. Следует отметить, что модифицирование хитозана с использованием растворных технологий представляет собой трудоемкий, многостадийный процесс. Твердофазное модифицирование полисахаридов в условиях реакционного смешения компонентов под действием давления и сдвиговых напряжений в экструдере – это безопасная и экономически целесообразная альтернатива растворным технологиям. Метод позволяет полностью отказаться от использования растворителей, катализаторов, не требует расплавления реакционных смесей и является удобным и эффективным способом целенаправленного химического модифицирования неплавких и малорастворимых полисахаридов.

Цель работы заключалась в получении ацилированного производного хитозана механохимическим способом путем проведения полимераналогичной реакции взаимодействия полисахарида с бензойной кислотой в двухшнековом экструдере при комбинированном воздействии на твердые смеси давления и сдвиговых напряжений. В работе использовали хитозан со степенью деацетилирования 90% и средневязкостной молекулярной массой 95 кДа, полученный твердофазным способом из хитина (ИСПМ РАН, Москва). Бензойную кислоту (ЛенРеактив, Санкт-Петербург) квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки. Твердофазную реакцию проводили в двухшнековом опытно-промышленном экструдере Berstorff ZE-40 с диаметром шнеков 40 мм и контролируемым нагревом зон при различных мольных соотношениях исходных реагентов (хитозан/бензойная кислота 1/0.5, 1/1 и 1/1.5). Двухкомпонентную физическую смесь загружали в экструдер и обрабатывали при температуре 100 °С. Время прохождения реакционной массы по длине экструдера составляло 3-5 мин, число циклов обработки – 3. На выходе получали смесь, состоящую из образовавшегося продукта и избытка кислоты. От избытка реагента продукт реакции очищали экстракцией хлороформом на аппарате Сокслета с последующим высушиванием в вакуумном шкафу в течение 48 ч.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что твердофазная реакция протекает по смешанному механизму и сопровождается присоединением бензойной кислоты или ее остатков к аминогруппам хитозана ионными и ковалентными связями. Степень замещения, рассчитанная по данным элементного анализа (на основе разницы в мольных соотношениях C/N в продуктах и исходном хитозане, отнесенных к числу атомов углерода в заместителе) составила 0.03-0.18 по ковалентно присоединенным фрагментам бензойной кислоты. Гидрофобизация хитозана ароматической кислотой подтверждается частичной потерей растворимости продуктов их взаимодействия по сравнению с исходным полимером в разбавленных кислотах. Так, растворимость немодифицированного хитозана в 2% уксусной кислоте при комнатной температуре составляет 92%, а для синтезированных производных – 70-83%. Установлено, что в разбавленных растворах модифицированных образцов возникают новые взаимодействия липофильного характера, преимущественно межмолекулярные, а не внутримолекулярные. Об этом свидетельствуют данные динамического светорассеяния, показывающие образование агрегатов существенного большего размера по сравнению с исходным хитозаном.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-23-00416).



СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ АДИАЦИОННОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ (СКТВ) В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВАХ С УВЕЛИЧЕННЫМ СРОКОМ ХРАНЕНИЯ

Соколик В.Н.¹, Матвеев Е.Ю.², Белова Л.О.², Хайбулина Е.Е.², Наумова Ю.А.²

¹ ООО «Пента-91»

² МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: hbek0001@gmail.com

Ключевые слова: силоксановый каучук, резины высокотемпературной вулканизации, гидросилилирование, аддиационная вулканизация.

Эластомерные материалы на основе СКТВ обладают комплексом ценных свойств: теплостойкость, атмосферостойкость, стойкость к озону, сохранение механических свойств в широком интервале температур (от -70°C до +250°C), биологическая и физиологическая инертность. Уникальные характеристики определили высокую востребованность силоксановых композиций в медицинской и пищевой промышленности. Однако двухкомпонентные композиции, отверждаемые при повышенной температуре (НТВ), используемые для этих целей, имеют существенный недостаток - короткий срок хранения после смешения. Это обусловлено высокой активностью стандартных катализаторов, например, таких как катализатор Карстедта, обеспечивающих быструю вулканизацию, но одновременно и быстрое структурирование при хранении. Применение ингибиторов, например, ацетиленовых спиртов, хотя и замедляет процесс, не обеспечивает требуемого срока хранения готовых резиновых смесей. В связи с этим, целью работы являлось исследование влияния природы катализатора аддиационной вулканизации на срок хранения готовых резиновых смесей и комплекс свойств эластомерных материалов.

Объектами исследования стали композиции на основе СКТВ, наполненные пирогенной двуокисью кремния, вулканизуемые олигодиметилметилгидридсилоксаном. Изучаемые композиции отличались компонентами вулканизирующих систем: в качестве ингибиторов были опробованы 1-этинил-1-циклогексанол и 2-метил-3-бутин-2-ол, а в качестве катализаторов были использованы комплекс 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан платины (0) (катализатор Карстедта), тетраakis-(трифенилфосфин)платина (0), трис-(трифенилфосфин)родий хлорид (катализатор Уилкинсона). Концентрации катализаторов были выбраны таким образом, чтобы кинетика вулканизации у всех образцов имела схожий характер.

Анализ резиновых смесей проводили с использованием реометра MonTech Rheometer MDR 3000 Professional (ГОСТ Р 54547-2011), вискозиметра Муни MonTech MV 3000 Basic (ГОСТ Р 54552-2011, $T_{испытания}=30^{\circ}\text{C}$), также были определены физико-механические свойства вулканизатов с помощью разрывной машины AI-3000-U (ГОСТ 270-75) и твердость, используя твердомер НТ 3000 (ГОСТ 263-75).

В ходе исследования резиновых смесей было установлено, что 1-этинил-1-циклогексанол проявляет более высокую ингибирующую способность в сравнении с 2-метил-3-бутин-2-ол, в связи с чем 1-этинил-1-циклогексанол был рекомендован для получения однокомпонентных силоксановых смесей. На основании данных изменения вязкости по Муни резиновых смесей и показателя минимального крутящего момента при анализе реограмм вулканизации в зависимости от длительности хранения резиновых смесей при $T=25^{\circ}\text{C}$ было установлено, что изученные катализаторы по увеличению срока хранения готовых смесей располагаются в следующей последовательности: трис-(трифенилфосфин)родий хлорид (катализатор Уилкинсона) > 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан платины (0) (катализатор Карстедта) > тетраakis-(трифенилфосфин)платина (0).

Предполагается, что данный результат обусловлен различиями в механизмах реакции гидросилилирования, связанных с различной способностью катализаторов к образованию комплексов металлов и активностью образовавшихся π -комплексов как при температурах вулканизации, так и при хранении резиновых смесей.

Независимо от типа катализатора с увеличением длительности хранения резиновых смесей, наблюдалось увеличение величин приращения крутящего момента, сокращение индукционного и главного периодов вулканизации. Наиболее ярко это проявлялось для тетраakis-(трифенилфосфин)платины (0).

Анализ физико-механических показателей вулканизатов продемонстрировал, что, независимо от природы катализатора в рамках изученных составов, эластомерные материалы имеют близкий комплекс технических показателей, удовлетворяющих предъявляемым требованиям.

Таким образом, на основании полученных данных осуществлена корректировка составов эластомерных материалов и разработаны однокомпонентные композиции на основе СКТВ, обеспечивающие срок хранения готовых резиновых смесей не менее 3 месяцев при температурах $\leq +25^{\circ}\text{C}$.



УДК 678.011

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Харламова К.И., Савицкая Ю.А.

МИРЭА – Российский технологический университет

E-mail: juli.ska@mail.ru

Ключевые слова: дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, 3D-печать, FDM-печать, качества точности, плотность изделий

Аддитивные технологии в настоящее время набирают все большую популярность в наукоёмких и высокотехнологичных областях промышленности. FDM-печать – метод переработки пластических масс, заключающийся в послойном наложении материала, получил широкое распространение благодаря таким возможностям как: индивидуализация продукции, быстрое прототипирование, а также возможность вмешательства в процесс производства без необходимости останавливать процесс на долгое время. Особенности FDM-печати позволяют снизить материальные и временные затраты при создании сложных геометрических форм и малотоннажных партий изделий.

Основным недостатком данного метода получения является низкий уровень эксплуатационных характеристик, в связи с образующимися воздушными зазорами между слоями материала в изделии в процессе печати. Повысить монолитность изделий возможно с помощью оптимизации технологических параметров, отвечающих за количество подаваемого материала. Одним из основных подобных параметров является коэффициент потока (k_f), определяемый как отношение фактического объемного потока полимерного материала к аналитически рассчитанному.

С целью снижения затрат и придания специальных свойств в полимеры вводят различные добавки и наполнители. В РТУ МИРЭА на кафедре химии и технологии переработки пластмасс была разработана обобщённая модель для проектирования различных типов структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ). Модель основана на функциональном делении полимерной матрицы на три обобщённых параметра: Θ – доля свободной полимерной части для подвижки частиц в материале; B – доля недоступной полимерной части при максимальном содержании дисперсного наполнителя; M – доля полимерной части в граничном слое. Была предложена классификация ДНПКМ по типам структур: $1,00 \geq \Theta \geq 0,90$ разбавленные системы (РС); $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ низконаполненные (ННС); $0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ средненаполненные (СНС-1 и СНС-2); $\Theta \leq 0,20$ высоконаполненные (ВНС). Показано, что с целью достижения высоких значений прочностных характеристик следует проектировать ДНПКМ с типом дисперсной структуры СНС-1 при $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$.

Таким образом, актуальной задачей является определение влияния коэффициента потока на размерно-массовые характеристики изделий на основе ДНПКМ с типом структуры СНС-1, полученных методом FDM-печати.

В ходе работы было проведено проектирование ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры СНС-1 и рассчитаны составы для получения материала на основе сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом марки General ABS POLYLAC® PA-757 (Chimei corporation, Тайвань) ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) с 28 об. % (8 масс. %) полых стеклянных микросфер (ПСМС) марки MC-BP-A9 (НПО «Стеклопластик», Россия) ($\rho = 0,36 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{ср}} = 40 \text{ мкм}$).

ДНПКМ с заданным типом структуры получали на двухшнековом экструдере LabTech LZ-80 / VS (Labtech Engineering Co. Ltd., Тайланд) при 210-225°C. Филамент для 3D-печати изготовили на экструдере Scientific (Labtech Engineering Co. Ltd., Тайланд) при 220°C. Образцы типа 5 (ГОСТ 11262-2017) для проведения испытаний получили на 3D-принтере Anyform XL250-G3 High-resolution 3D printer (Total Z, Россия) при $T_{\text{стола}} = 110^\circ\text{C}$ и $T_{\text{сопла}} = 230^\circ\text{C}$, скорости печати 45 мм/с, высоте и ширине слоя – 0,2 и 0,4 мм соответственно с коэффициентами потока 0,90-1,20 с шагом в 0,05. Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69). Качества точности определяли в соответствии с ГОСТ 25346-89.

Установлено, что с увеличением коэффициента потока масса возрастает на ~22% до достижения значения $k_f = 1,10$, после чего она остаётся неизменной. Зависимость плотности изделия от коэффициента потока обладает экспоненциально возрастающим характером, достигая теоретической плотности только при достижении $C = 1,10$. Показано, что качество точности по ширине образцов остаётся в отрицательном поле допуска, а по толщине в положительном. Для достижения максимальной размерной точности по ширине следует использовать значения k_f в диапазоне 0,95-1,05, а по толщине – 1,15.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантовой программы в рамках Акселерационной программы «Акселератор РТУ МИРЭА».

ПУТИ СИНТЕЗА И ВЫБОР АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ДЛЯ RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

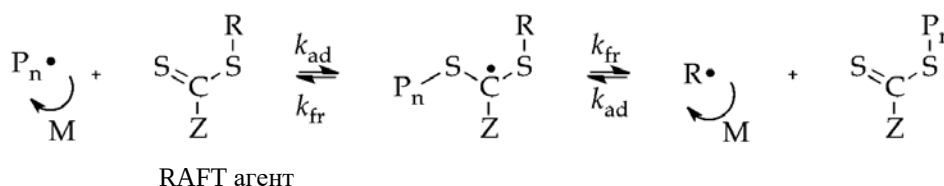
Хиль А.М., Яковлев В.В., Сивцов Е.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

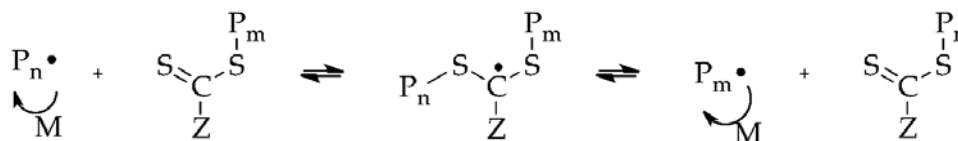
E-mail: hilandrei@yandex.ru

Ключевые слова: контролируемая радикальная сополимеризация, обратимая передача цепи, RAFT агент.

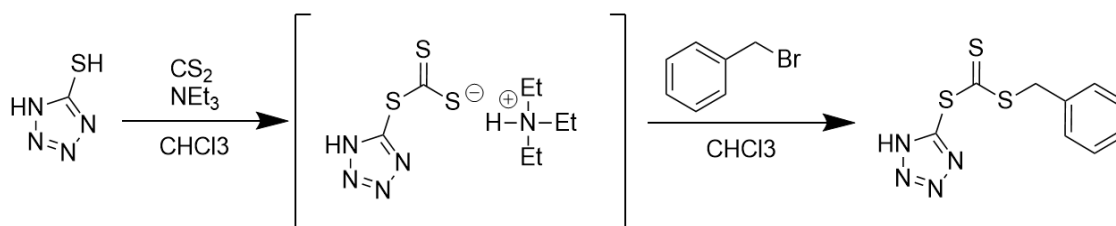
Радикальная полимеризация как основной метод синтеза высокомолекулярных соединений пережила свой ренессанс в конце XX века в связи с развитием различных техник контролируемой радикальной полимеризации (КРП) или полимеризации с обратимой деактивацией цепи. В 1998 г группой австралийских ученых был предложен вид КРП, получивший название RAFT полимеризации (reversible addition-fragmentation chain transfer), в котором временная деактивация цепи происходит за счет обратимой передачи цепи путем присоединения растущего радикала по кратной связи C=S в составе специально вводимого в реакцию массу соединения – агента обратимой передачи цепи или RAFT агента:



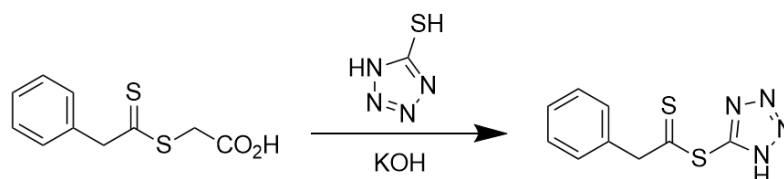
На представленной схеме хорошо видно, что исходный RAFT агент благодаря передачи на него цепи и фрагментации образующегося радикального интермедиата в сторону отщепления хорошо уходящей группы R[•] переходит в полимерную форму и затем участвует в актах передачи цепи, обменивая растущие радикалы:



В докладе обсуждаются принципы выбора RAFT агента для полимеризации мономеров различной реакционной способности. Кроме того, реализация полимеризации по представленной схеме приводит к тому, что большинство цепей образуется благодаря реиницированию с помощью радикалов R[•], а фрагмент Z-C(S)-S- остается в составе макромолекул полимера. Другими словами, на разных концах макромолекулы находятся группы R и Z. Это создает условия для целенаправленной функционализации синтезируемых полимеров. В настоящей работе предлагается несколько способов синтеза RAFT агентов, содержащих тетразольный цикл. Один из них позволяет ввести тетразольный цикл в качестве группы Z:



Другая схема, также базирующаяся на тиоле в качестве источника тетразола, представляет собой «тиоловый обмен» и позволяет получить тетразол в уходящей группе R, например:



В докладе будут представлены и другие стратегии получения тетразолсодержащих RAFT агентов.



УДК 66.095.26

ТЕПЛОСТОЙКИЕ СФЕРОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ Хина А.Г., Локьяева З.А., Булкатов Д.П., Прокопова Е.В., Сторожук И.П.

Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана
E-mail: hinalex@bmstu.ru

Ключевые слова: суперконструкционные термопласты, полиэфиримиды, стеклянные микросферы, композиты, сферопласты, термические свойства, механические свойства.

Полиэфиримиды (ПЭИ) – суперконструкционные термопласты из класса полиимидов (ПИ), содержащие в своей структуре, помимо присущих всем ПИ имидных и ароматических звеньев, «шарнирные» группы, например, простые эфирные, метиленовые и изопропилиденовые, придающие макромолекулам ПЭИ большую гибкость. Благодаря этому, ПЭИ обладают более низкой вязкостью расплава, что позволяет перерабатывать их в изделия классическими методами литья под давлением и экструзии. Данный факт, а также высокие термические и механическими свойства ПЭИ, обусловили их широкое применение в различных высокотехнологичных областях производства, включая авиационную, автомобильную, медицинского оборудования, электронную, приборостроительную и др. Наиболее коммерчески доступным и распространённым является ПЭИ на основе 4,4'-дифталевого диангирида бисфенола А и м-фенилен диамина, выпускаемый, например, корпорацией Sabic (Саудовская Аравия) под коммерческим названием ULTEM®. Целью нашей работы стало получение и исследование свойств данного ПЭИ, модифицированного жесткоцепными теплоустойчивыми звеньями пиромеллитового (ПМДА), бензофенонового (БФДА) и дифенилового (ДФДА) диангидридов. Кроме того, с целью снижения плотности и теплопроводности материалов на основе ПЭИ, нами были получены и исследованы композиционные материалы, представляющие собой наполненные стеклянными микросферами матрицы из ПЭИ.

Синтез со-ПЭИ проводили по двухстадийной методике с получением полиамидокислоты (ПАК) и её дальнейшей имидизацией, используя N-метилпирролидон в качестве растворителя. Экзотермическую реакцию получения ПАК проводили при комнатной температуре в течение 2ч, используя водяную баню для охлаждения. Реакцию имидизации проводили при температуре 150-180°C в течение 8ч с удалением выделяющейся воды методом дистилляции. Полноту протекания реакции циклизации ПАК контролировали методом ИК-спектроскопии. Регулирование молекулярной массы проводили, используя избыток исходного диамина, а «закрытие» концевых аминных групп осуществляли фталевым ангидридом. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) было установлено, что введение 10-30 % моль. звеньев БФДА, ПМДА или ДФДА позволяет увеличить температуру стеклования и термоокислительную стойкость ПЭИ на 10-30°C, сохраняя при этом способность к их переработке через расплав. Однако, дальнейшее увеличение мольной доли жесткоцепных диангидридов приводило к появлению кристаллической фазы с температурой плавления 370-400°C, снижению растворимости ПЭИ, показателей текучести их расплавов и, как следствие, невозможности переработки через расплав.

Сферопласты на основе ПЭИ, получали путём введения 5-20% масс. порошка стеклянных микросфер в раствор ПЭИ в хлороформе, 1,2-дихлорэтаноле или диметилформамиде. Полученный раствор выливали на чашки Петри и сушили от растворителя под вакуумом с постепенным повышением температуры от 20 до 160°C в течение 72ч. Исходные микросферы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, и было обнаружено, что используемые микросферы имеют бимодальное распределение с максимумами на кривой распределения частиц по размерам равными 5-10 мкм и 40-60 мкм. Толщина стенок исследованных микросфер составляла 2-3 мкм. Полученные сферопласты были исследованы методами ДСК, ТГА, динамического-механического анализа (ДМА) и определения плотности методом гидростатического взвешивания. Обнаружено, что введение стеклянных микросфер не оказывает заметного влияния на температуру стеклования ПЭИ, однако увеличивают их термоокислительную стойкость на 5-30°C. Данный факт объясняется снижением доли полимера в композиционном материале (в сравнении с исходным ПЭИ), обладающего меньшей термоокислительной стойкостью в сравнении со стеклянными микросферами, и, возможно, эффектом «клетки», проявляющимся в ряде случаев для наполненных полимерных систем. Изучено влияние объёмной доли микросфер и природы растворителя на механические свойства сферопластов. Подобраны оптимальные массовые доли наполнителя, обеспечивающие наилучшее сочетание термических и механических свойств сферопластов.

Благодарность

Работа выполнена за счёт средств федерального гранта Фонда поддержки проектов национальной технологической инициативы (Фонд НТИ) №70-2021-00307.



РАЗРАБОТКА УДАРОПРОЧНОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, ОБЛАДАЮЩЕГО ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ И ВЯЗКОСТЬЮ РАЗРУШЕНИЯ

Ходева С.И.^{1,2}, Гребенева Т.А.^{1,2}

¹ АО «Препрег – Современные композиционные материалы»

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: s.khodeva@umatex.ru

Ключевые слова: эпоксидное связующее, ударопрочное связующее, теплостойкость, вязкость разрушения.

Одной из главных задач исследования является создание теплостойкого эпоксидного связующего, пригодного для изготовления ПКМ, обладающего повышенной стойкостью к ударным нагрузкам и вязкостью разрушения. Критериями оценки служили теплостойкость, оцениваемая по температуре стеклования, а также комплекс физико-механических свойств: предел прочности при изгибе, модуль упругости и вязкость разрушения связующего.

Широко распространенными эпоксидными смолами с повышенной теплостойкостью и улучшенными физико-механическими свойствами являются смолы на основе аминифенолов, в частности N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилин и N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилин. Известно, что метаизомер является более реакционноспособным и обладает более высоким модулем упругости. Однако триглицидилпроизводные пара-аминофенолы отличаются большей теплостойкостью отвержденного полимера и плотностью поперечных связей.

Используя N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилин и N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилин марок Araldite MY0510 и Araldite MY0610 и ароматический аминный отвердитель 4,4'-диаминофенилсульфон марки Laroх ASH-10 были изготовлены эпоксидные связующие и исследованы их термомеханические и физико-механические характеристики с целью определения оптимального соотношения изомеров. Оптимальное соотношение изомеров на основе аминифенола определяли графическим способом по пересечению зависимостей термомеханических и физико-механических свойств эпоксидных связующих. Проведенные исследования показали, что наиболее оптимальным соотношением азотсодержащих эпоксидных олигомеров на основе пара- и мета-аминофенола для получения состава с наибольшей теплостойкостью (227 °C) и прочностью на изгиб (101 МПа) является соотношение MY0510:MY0610 = 80:20, при этом температура стеклования образца связующего после влагонасыщения в течение 24 ч составляет 217 °C.

На основе связующего с выбранным соотношением олигомеров были созданы составы эпоксидного связующего, модифицированные полиарилсульфоном марки ПСФФ30 и каучуковыми частицами core-shell марки Kane Ace MX125 в различном соотношении с целью определения оптимального содержания модификатора в системе, характеризующего ударные свойства связующего и обеспечивающих возможность его переработки по препреговой технологии. Замечено, что по мере увеличения содержания полиарилсульфона с 3 % до 9 % в составе экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего вязкость разрушения связующего возрастает с $G_{Ic} = 1,13$ кДж/м² до $G_{Ic} = 1,42$ кДж/м². При дальнейшем увеличении содержания полиарилсульфона замечено снижение вязкости разрушения до $G_{Ic} = 1,17$ кДж/м², что может быть связано с возникновением инверсии фаз, в результате которой термопластичная матрица становится преобладающей. По мере увеличения содержания каучуковых частиц core-shell с 4% до 12 % замечено незначительное возрастание вязкости эпоксидного связующего, при этом значительное возрастание вязкости разрушения с $G_{Ic} = 0,98$ кДж/м² до $G_{Ic} = 1,47$ кДж/м². Дальнейшее повышение содержания каучуковых частиц может повлечь за собой снижение теплостойкости.

Таким образом, установлено, что для получения высоких прочностных характеристик оптимально использовать комбинированную модифицирующую систему, состоящую из полиарилсульфона и каучуковых частиц core-shell. С целью повышения пленочных свойств связующего в состав связующего ввели эпоксинолачную смолу марки УП643. По результатам исследования получено связующее с максимальной реализацией термомеханических ($T_{g\ dry}=191$ °C, $T_{g\ wet}=170$ °C) и прочностных свойств ($G_{Ic} = 1,51$ кДж/м²). Разрабатываемое ударопрочное эпоксидное связующее может быть использовано для создания полимерных композиционных материалов в составе несущих конструкций (деталей авиалайнеров: кессон крыла, силовой набор оперения, механизация крыла и оперения для самолетов, лопасти винтов и обтекатели, мотогондолы двигателей и др.).

Благодарность

Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы, выполненной в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-005 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



УДК 547.415.1

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ

Холошенко И.В.^{1,2}, Чепурнова С.Ю.¹, Шкинев П.Д.¹, Струкова Е.Н.³, Дроздов Ф.В.^{1,2}

¹ Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

³ Институт новых антибиотиков им. Г.А. Гаузе

E-mail: i.holoshenko@ispm.ru

Ключевые слова: антибактериальный материал, биоцид, кремнийорганические биоциды, полигексаметиленгуанидин.

На данный момент, несмотря на широкую доступность технологий водоочистки, проблемы очистки воды остаются актуальными. По данным ВОЗ, в 2022 г. во всем мире не менее 1,7 млрд человек использовали микробиологически загрязненную воду. Микробиологическое заражение питьевой воды в результате загрязнения представляет наибольший риск для безопасности питьевого водоснабжения, так как оно является фактором распространения таких заболеваний, как диарея, холера, дизентерия, брюшной тиф и полиомиелит, и, по оценкам, ежегодно приводит к 505 000 случаев смерти от диареи. Необходимость защиты от патогенных микроорганизмов, нехватка питьевой воды и потребность в портативных системах водоочистки требуют разработки новых биоцидных материалов. Традиционные биоциды для обеззараживания воды, такие как хлор и его производные, требуют большого расхода для эффективной очистки, токсичны и требуют особых условий хранения, а наночастицы серебра токсичны для человека, окружающей среды и имеют высокую стоимость. Это стимулирует к поиску экологически безопасных и экономически эффективных альтернатив.

В последние годы внимание исследователей привлекает полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), который имеет широкий спектр биоцидного действия, так как разрушает клеточные мембраны грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов. Модификация частиц диоксида кремния ПГМГ имеет ряд преимуществ: SiO₂ является доступной, дешевой, безопасной матрицей, нетоксичным, экологичным для здоровья человека и окружающей среды, имеет высокую химическую и термическую стабильность.

В данной работе отработан метод модификации частиц полигексаметиленгуанидином через привитые эпоксидные группы с размерами 5-40, 40-100, 100-160 мкм и исследована их антибактериальная активность. Данный способ модификации поверхности частиц диоксида кремния ПГМГ характеризуется экологичностью и простотой реализации.

Для данных соединений была проверена антибактериальная активность при инкубации *E.coli* с модифицированными частицами в различные временные интервалы. Через 4 часа гибель клеток достигла 96,2% для концентрации частиц в бактериальной суспензии 5 мг/мл и 100% для 15 мг/мл. Также были проведены эксперименты по использованию частиц в качестве бактерицидного фильтра, которые показали отсутствие грамположительных и грамотрицательных бактерий в конечном фильтрате.

Создание кремнийорганических материалов, модифицированных полигексаметиленгуанидином, открывает новые перспективы в разработке биоцидных материалов нового поколения. Такие материалы могут найти применение в системах водоочистки, медицинских и промышленных технологиях, обеспечивая надежную защиту от патогенных микроорганизмов и оказывая минимальное воздействие на окружающую среду.

**СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ НА ОСНОВЕ
ОКТАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СПИРОПИРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**
Цегельская А.Ю.¹, Шамсутдинова Р.Н.¹, Баклагин В.Л.², Абрамов И.Г.², Солдатова А.Е.¹, Кузнецов А.А.¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

² Ярославский государственный технический университет

E-mail: pech651@yandex.ru

Ключевые слова: поликонденсация, тетрафталева кислота, диамин, гетеромономер, разветвленные полиимиды.

Комбинирование ценных свойств класса полиимидов таких как химическая, тепло-, термо-, фото- и радиационная стойкость, отличные механические и газоразделительные свойства с возможностями, которые присущи разветвленным структурам: улучшенная растворимость, низкая вязкость растворов и расплавов полимеров, большой свободный внутренний объем, возможность размещения большого количества функциональных групп, является многообещающим направлением синтеза полимеров с новым уникальным комплексом свойств.

В представленной работе для получения олигоимидных разветвленных структур различной топологии была синтезирована октакарбонová кислота – 4,4',4'',4'''-(3,3,3',3'-тетраметил-2,2',3,3'-тетра-гидро-1,1'-спироби [инден]-5,5',6,6'-тераил)тетракис-(окси)тетрафталева кислота (СПТФК), содержащая центральный спиропирановый фрагмент. Такой структурный элемент разворачивает плоскость звена цепи относительно плоскости соседнего фрагмента, что препятствует плотной упаковке цепей и способствует образованию наноразмерных областей свободного объема, а также обеспечивает разнонаправленность лучей в звездообразной структуре. Методом высокотемпературной каталитической поликонденсации СПТФК с мономерами различной структуры в расплаве бензойной кислоты по схемам (A4+AB) и (A4+B2) были синтезированы звездообразные (ЗОИ) и сильноразветвленные олигомеры (СРОИ) с концевыми ангидридными группами (рисунок 1):

Для получения тетралучевых ЗОИ проводили поликонденсацию СПТФК с гетеромономером 3-аминофеноксифталевой кислотой (АФФК). Длину луча варьировали мольным соотношением СПТФК/АФФК. Для синтеза СРОИ в качестве второго мономера использовали диамины различной структуры. Мольное соотношение СПТФК/диамин составляло 1:1. Полимераналогичными реакциями по концевым группам были получены ЗОИ с пропаргиловыми концевыми фрагментами и привиты протяженные линейные олигоимидные фрагменты к СРОИ.

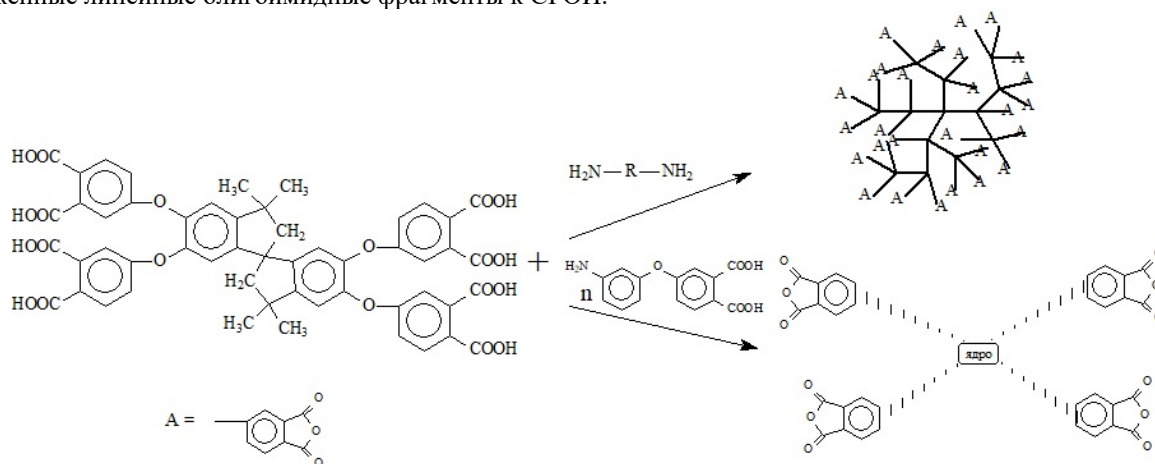


Рисунок 1. Схема синтеза ЗОИ и СРОИ на основе СПТФК

Благодарность

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования, тема FFSM-2024-0005 с использованием научного оборудования ЦКП «Центра исследования полимеров ИСПМ РАН».



УДК 691.175.5/8

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПАЭК

Игашева В.П., Чекалова Т.А., Морозова А.В., Еремкин С.М., Будеева А.В.

ООО «СИБУР-Инновации»

E-mail: chekalovata@innovation.sibur.ru

Ключевые слова: полиарилэфиркетон, полимер, стабильность расплава, комплексная вязкость.

Полиарилэфиркетоны (ПАЭК) являются известным классом инженерных полимеров. Некоторые полиарилэфиркетоны являются высококристаллическими и имеют температуру плавления выше 300 °С. Изделия из подобных термопластов получают методами экструзии, литья и формования при температуре не менее 360 °С, чаще всего для успешной переработки из расплавов требуются температуры в диапазоне 400 °С – 430 °С. Следовательно, для того, чтобы полностью реализовать потенциал этого уникального класса полимеров, расплав полиарилэфиркетона должен быть стабильным при вышеуказанных высоких температурах в течение времени переработки, которое может достигать до 30 минут пребывания в зоне плавления.

Нестабилизированные ПАЭК имеют сильную тенденцию к сшиванию в расплаве. Такое поведение крайне нежелательно, так как приводит к повышению вязкости расплава полимера и, следовательно, к ухудшению эксплуатационных свойств готовых изделий. По мере увеличения времени выдержки нестабильного расплава негативные эффекты усиливаются, что может приводить к сшивкам полимерного материала, а также к поломкам перерабатывающего оборудования.

Целью работы являлось исследование влияния различных типов антиоксидантов различной природы на стабильность ПАЭК при высоких температурах переработки. Также была проведена оценка стабильности свойств термопластов в зависимости от времени выдержки полученного расплава.

В качестве антиоксидантов использовались фенольные и фосфорсодержащие антиоксиданты.

Стабильность расплава оценивали по изменению комплексной вязкости и модулей накопления и потерь на реометре в режиме осцилляции.

По результатам исследований было выявлено, что фенольные антиоксиданты инициируют процесс образования сшивок, что приводит к быстрой потере вязкоупругих свойств полимера.

Ароматические соединения фосфора, а именно фосфиты и фосфониты улучшают стабильность ПАЭК при температурах переработки.

Показано, что сочетание соединений фосфора с органической кислотой приводит к значительному уменьшению роста комплексной вязкости во времени, что свидетельствует о высокой стабильности расплава полимера. Совместное использование фосфонитов и органических кислот приводит к увеличению скорости накопления сшивок и ранней потере вязкоупругих свойств полимера.

В ходе работ по оценке влияния органических кислот также были проведены исследования влияния способа обработки ПАЭК кислотой. Исследования показали, что единственный эффективный способ – прямое введение сухой кислоты и сухого соединения фосфора в расплав полимера. Обработка порошка полимера водным раствором кислоты с последующей сушкой снизило стабильность.

Таким образом, были определены соединения, улучшающие стабильность ПАЭК в расплаве. Фосфорсодержащие вторичные антиоксиданты, а также смесь фосфитного антиоксиданта с кислотой замедляют сшивание полимеров, в то время как фенольные антиоксиданты способствуют структурированию и образованию сшитых макромолекул. Также было показано, что введение кислоты мокрым методом снижает стабильность ПАЭК при температурах переработки.



СИНЕРГИЧЕСКИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ С ФУНКЦИЕЙ ЦВЕСТОСТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ МОНОМЕРОВ

До Тхи Кьеу Лоан, Черезова Е.Н., Петухов А.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: cherezova59@mail.ru

Ключевые слова: мономеры, термоокисление, антиоксиданты, цветостабильность.

При выделении, хранении и транспортировке стирола, изопрена, бутадиена и других мономеров с кратными связями происходит их самопроизвольная полимеризация. Образующийся в ходе выделения мономера полимер откладывается на стенках колонного и теплообменного оборудования, что затрудняет его эксплуатацию и снижает технико-экономические показатели процесса. При хранении и транспортировке мономеров происходят не только процессы полимеризации, но и процессы окисления, приводящие к появлению повышенной цветности, выходящей за норму, определяемую ГОСТ.

В качестве ингибиторов, предотвращающих термоокисление и самопроизвольную полимеризацию мономеров, используют алкилированные фенолы. В частности, ГОСТ 10003-90 рекомендует использовать для предотвращения термополимеризации стирола трет.бутил-пирокатехин (ТБПК). Однако с течением времени фенольные антиоксиданты претерпевают химические превращения, образуя окрашенные соединения. Если цветность мономера превышает заявленную норму, то мономер подвергают дополнительной ректификации, что отрицательно отражается на технико-экономических показателях.

Для решения технической проблемы предложено путь, заключающийся во введении, наряду с фенольным ингибитором, соингибитора, который замедляет появление цветности и одновременно позволяет повысить ингибирующую способность основного стабилизатора.

Авторами изучена эффективность стабилизирующего действия ряда сочетаний «ингибитор – соингибитор» на примере ингибирования термополимеризации стирола. В качестве соингибитора использованы серо-, азотсодержащие соли металлов переменной валентности в количестве 10^{-9} – 10^{-11} мас. % при расходе при расходе фенольного ингибитора 10^{-5} – 10^{-3} мас. %.

В частности, предлагается использовать в качестве ингибитора термополимеризации стирола смесь основного ингибитора ТБПК с соингибитором тетра-азобензопорфирином меди (2+) (ХМ). Было обнаружено, что добавление к стиролу ТБПК совместно с ХМ приводит к повышению эффективности ингибирования полимеризации от 70-73 до 90-92% и сохранению цвета мономера при его хранении и ректификации.

Основной ингибитор ТБПК и соингибитор могут быть введены в стирол в форме концентрированного раствора в соответствующем мономере непосредственно за точкой применения. Рассчитан экономический эффект.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИИШ «ПромХимТех» «Передовые технологии получения эластомеров».



УДК 338.225

ПЕРЕХОД НА НОВУЮ СИСТЕМУ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ В ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Черепанов А.Н., Люсова Л.Р.

МИРЭА - Российский технологический университет

E-mail: arkad.cherepanov@mail.ru

Ключевые слова: высшее образование, бакалавриат, магистратура, аспирантура, базовое и специализированное.

Образовательный процесс для выпуска инженера-технолога по производству изделий из эластомерных материалов должен начинаться на первых двух курсах, когда все студенты по направлению «Химическая технология» должны получить знания по химии, физике, математике и общим инженерным дисциплинам, которые затем дадут возможность инженера. Начиная с третьего курса в программу должны входить как общие для инженера-химика дисциплины, так и специализированные по химии и физике полимеров. Четвертый курс должен включать основные дисциплины для выпуска инженера химика-технолога базового уровня по технологии резины. Пятый и шестой курсы – специализированный курс инженера химика-технолога по технологии резины.

Образовательный процесс подготовки технолога эластомерных материалов (ТЭМ) заключается в получении знаний во всех основных областях технологии эластомеров с упором на разработку рецептур, физико-химические свойства эластомерных материалов, явления и связь между ними. Критерии эффективности образования должны включать знания об использовании каучуков и других ингредиентов в их связи с физико-химическими свойствами эластомеров и технологическим поведением резиновых смесей, знаниями основных технологических процессов и оборудования для производства полуфабрикатов и изделий.

Технология эластомеров сложна, и курсы не могут научить всем деталям в заданные сроки. Тем не менее, студенты должны быть в состоянии разработать рецептуру, технологию смешения, производства полуфабрикатов и конечных изделий.

Курс который в настоящее время преподается на кафедре Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова (РТУ-МИРЭА) может быть основой как базового образования для ТЭМ, содержащего упрощенное содержание, так и специализированного (продвинутого) курса для обучения ТЭМ, содержащего его полное содержание. С точки зрения содержания курса для специализированного (продвинутого) ТЭМ – то он стремится предложить большее разнообразие предметов и тем по сравнению с базовым по новым ингредиентам, новому использованию хорошо известных ингредиентов (например, новым разработкам по применению коллоидного диоксида кремния), математическому моделированию и комплексному инжинирингу разрабатываемых эластомерных материалов, изделий и производств.

Обязательным, как для базового, так и для специализированного курсов, должна быть производственная практика с освоением рабочих профессий: одной для базового и двух для специализированного курса, длительность которых должна быть минимум 4 и 20 недель, соответственно. Для специализированного курса также должна быть организована стажировка на действующем предприятии на инженерной должности. Такая практическая подготовка может быть реализована за счет учебных часов, которые в настоящее время используются при подготовке бакалавров по дисциплинам, не относящимся к технологии эластомеров, например, технология синтеза полимеров, технология пластических масс и технология элементоорганических полимеров.



РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ УЛЬТРА И НАНОФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОЛОЧНУЮ КИСЛОТУ

Черник Д.В., Серебряков Д.Р., Суханова А.А.

Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева

E-mail: dionisu2@mail.ru

Ключевые слова: мембранные технологии, молочная кислота, ультрафильтрация, нанофильтрация.

В связи с ухудшающейся экологической обстановкой, связанной в том числе с выбросом не разлагаемых пластиковых отходов на свалку, все больше возрастает интерес к биоразлагаемым материалам. Полимолочная кислота (PLA) является хорошей альтернативой неразлагаемым полиолефинам. PLA универсален и его применение охватывает как многоразовые, так и одноразовые товары.

Для получения PLA необходимо произвести и очистить молочную кислоту, которую в 90% получают ферментативным способом с применением нейтрализующего агента, как правило это гидроксид кальция или карбонат натрия. Однако, главными недостатками применения нейтрализующего агента являются сложность и дороговизна этапов отделения и очистки молочной кислоты, а также образование большого количества отходов (гипса) в результате осаждения кальция. В этой связи мембранная технология, включающая в себя ультра и нанофильтрацию, выделяется своей привлекательностью на фоне традиционных методов благодаря низкому потреблению энергии, высокой степени экологии и простоте масштабирования.

В данной работе проводилось исследование процессов ультра и нанофильтрации культуральной жидкости, полученной в результате культивирования *Rhizopus oryzae* F-814 традиционным методом без нейтрализации, и модельного раствора с содержанием молочной кислоты и примесями неорганических солей.

Ультрафильтрация проводилась на спроектированной и собранной лабораторной установке на основе мембранного модуля CRH1-12-250mm и керамической мембраны CRM1001-250-50 (TFT, Китай). Параметры ультрафильтрации: метод фильтрации – тангенциальный, тип мембраны – керамическая, площадь фильтрации – 50 см²; размер пор – 50 нм; скорость подачи насоса – 500 мл/мин; давление на входе – 0,02-0,09 МПа; минимальный объем системы – 0,1 л. Нанофильтрация проводилась на лабораторной установке RNF-1820 (TFT, Китай). Параметры нанофильтрации: метод фильтрации – тангенциальный, тип мембраны – полиамидная, площадь фильтрации – 0,34 м²; рейтинг мембраны – 150-300 Да; скорость подачи насоса – 7,5 л/мин; давление на входе – 1,0-3,0 МПа; объем системы – 0,9 л.

Установлено, что при увеличении давления в модуле ультрафильтрационной мембраны от 0,02 до 0,09 МПа проходимость молочной кислоты и глюкозы линейно возрастает в среднем от 92 до 97 %, что позволяет применять процесс ультрафильтрации для отделения ферментационного бульона от биомассы без критических потерь целевого продукта. В связи с этим оптимальными для ультрафильтрационной установки являются околопредельные рабочие параметры системы: давление на входе в мембранный модуль – 0,1 МПа, скорость подачи насоса – 500 мл/мин. Проходимость молочной кислоты, глюкозы и химических элементов через ультрафильтрационную мембрану варьируется от 90 до 99 %; скорость ультрафильтрации с повышением давления от 0,02 до 0,09 МПа возрастает линейно: для модельного раствора от 12,1 до 39,0 мл/мин (или от 0,73 до 2,34 л/час), для культуральной жидкости от 19,9 до 94,2 мл/мин (или от 1,20 до 5,65 л/час).

При увеличении давления в модуле нанофильтрационной мембраны от 1,0 до 3,0 МПа проходимость молочной кислоты линейно возрастает в среднем от 61,6 до 85,3 %, что допустимо для применения в технологическом процессе. Оптимальными для нанофильтрационной установки являются околопредельные рабочие параметры системы: давление на входе в мембранный модуль – 3,0 МПа, скорость подачи насоса – 7,5 л/мин. Проходимость глюкозы через нанофильтрационную мембрану составляет от 2,18 до 19,5 %. В процессе нанофильтрации хорошо задерживаются: кальций, магний и цинк, проходимость которых варьируется от 0,36 до 15 %. Процент прохождения калия, фосфора и натрия варьируется от 13,4 до 77,5 %; скорость нанофильтрации с повышением давления от 1,0 до 3,0 МПа линейно возрастает: для модельного раствора от 45,9 до 167,7 мл/мин, что соответствует 2,72-10,06 л/час, для культуральной жидкости от 312,5 до 833,3 мл/мин, что соответствует 18,75-50,0 л/час.

Таким образом подобранные условия ультра и нанофильтрации очистки молочной кислоты, позволяют обеспечить её стабильное получение и сократить потери (до 20%), повторно использовать углеводы и заменить традиционную технологию при условии достижения сопоставимой продуктивности производства молочной кислоты на технологию без нейтрализующего агента.

Благодарность

Работа поддержана Минобрнауки России в рамках реализации государственного задания FEFE-2024-2027.



УДК 678.762

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНА И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Чернышов С.В.¹, Люсова Л.Р.¹, Жарылганова М.Б.¹, Корнев Ю.В.²

¹ МИИРЭА - Российский технологический университет

² Институт прикладной механики РАН

E-mail: chernyshov.9898@mail.ru

Ключевые слова: смеси полимеров, синтетический полиизопрен, линейный полиэтилен низкой плотности, резина, когезионная прочность.

Многие десятилетия в резиновой промышленности страны существует проблема замены натурального каучука (НК) в резиновых изделиях на синтетические аналоги. Она особенно актуальна для изделий, в которых при технологических процессах их производства требуется высокая когезионная прочность резиновых смесей. Известно, что в России с 60-х годов XX века существует производство синтетического аналога НК – синтетического изопренового каучука марки СКИ-3. Одним из основных его недостатков по сравнению с НК является низкая когезионная прочность резиновых смесей на его основе, которая важна при заготовительно-сборочных операциях.

В результате анализа литературных данных было установлено, что существующая проблема может быть решена путем совмещения отечественного синтетического полиизопрена с небольшим количеством кристаллизующегося термопласта, в частности, полиэтилена. Совмещение синтетического полиизопрена с полиэтиленом может позволить увеличить когезионную прочность, что в свою очередь позволит заменить натуральный каучук в производстве резиновых изделий, где требуется высокая когезионная прочность резиновых смесей.

Целью данной работы являлось разработка эластомерных материалов на основе синтетического изопренового каучука с повышенной когезионной прочностью и улучшенными усталостными характеристиками путем совмещения каучука марки СКИ-3 с небольшими добавками функционализированного полиэтилена.

В качестве синтетического полиизопрена был использован каучук марки СКИ-3 производства ООО «Тольяттикаучук».

Изготовление модельных резиновых смесей проводили в резиносмесителе в течение 9 минут с последующей доработкой на вальцах в течение 1,5 минут. Начальная температура смешения в резиносмесителе составляла 130 °С.

Структура поверхности резины, содержащей полиэтилен, изучалась на атомно-силовом микроскопе АСМ EasyScan (Nanosurf, Швейцария). Микроскоп работал в полу-контактном режиме на воздухе при комнатной температуре в режиме модуляции силы.

С помощью атомно-силовой микроскопии была изучена морфология получаемых эластомерных материалов. Установлено распределение и размер

Было установлено, что используемый полиэтилен значительно повышает когезионную прочность резиновых смесей (до уровня натурального каучука и выше). Для достижения уровня натурального каучука требуется введения 7 мас.%. функционализированного полиэтилена.

Совмещение синтетического полиизопрена с данным полиэтиленом позволяет повысить не только когезионную прочность резиновой смеси, но и физико-механические свойства резин. С повышением содержания используемого полиэтилена возрастает модуль 100% резины (условное напряжение при удлинении 100 %) и сопротивление раздиру. Помимо физико-механических свойств улучшаются и эксплуатационные свойства, а именно усталостная выносливость при многократном растяжении (увеличивается в два раза).

С помощью АСМ были получены минимальные, максимальные и средние значения размеров полиэтиленовых включений, определены кривые распределения частиц полиэтилена по размерам. Данные были получены для резины, содержащей полиэтилен в количестве 7 мас. %.

Таким образом, показано, что введение полиэтилена с функциональными группами в резиновую смесь на основе СКИ-3 позволяет повысить когезионную прочность до уровня резиновой смеси на основе натурального каучука и даже выше. При этом уровень физико-механических и эксплуатационных свойств не снижается. Применение метода АСМ позволило визуализировать структуру полиэтиленовых включений, образующихся в резине. А также количественно оценить размеры включений и расстояний между ними.



КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ КИССИНДЖЕРА ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ НИТРАТОВ α -, β - и γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИТРАТНЫХ ГРУПП

Михайлов Ю.М., Даровских А.В., Черняев Д.А., Рахимова М.А., Баринаева Л.С., Лукьянова А.А.,
Ворожейкин М.И., Бороздин И.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: chernyayevda@icp.ac.ru

Ключевые слова: нитраты циклодекстринов, термогравиметрия, метод Киссинджера.

Актуальной проблемой энергетических систем был и остается поиск и исследование новых ранее не изученных соединений. Так, в последние годы в ФИЦ ПХФ и МХ РАН под руководством академика Ю. М. Михайлова активно исследуются нитраты циклодекстринов (НЦД), обладающие рядом особенностей строения и тем самым вызывающие огромный интерес. Исходными материалами для них служат циклодекстрины (ЦД), представляющие собой олигомеры глюкозы, в которых глюкопиранозные звенья объединены в цикл. По составу ЦД напоминают целлюлозу и крахмал, однако в результате стабилизации α -гликозидными и водородными связями молекула приобретает специфичную форму полого усеченного конуса. Наибольшее распространение среди циклодекстринов получили молекулы, состоящие из 6, 7, и 8 глюкопиранозных звеньев, α -, β - и γ -ЦД соответственно.

Исследование закономерностей реакции нитрования α -, β - и γ -ЦД позволяет подбором условий проведения процесса добиться получения НЦД с определенной топологией замещения, что открывает широкие возможности по использованию полученных соединений.

Ранее установлено, что степень замещения (СЗ) гидроксильных групп в ЦД на нитратные заметно влияет на их свойства. С увеличением СЗ в НЦД наблюдается аморфизация структуры. Содержание азота в НЦД оказывает влияние и на физико-химические и энергетические свойства. Так, при СЗ ниже 40% НЦД малочувствительны к удару и к трению, однако чувствительность сильно возрастает при повышении СЗ. Полностью нитрованные НЦД сопоставимы по характеристикам с нитратами целлюлозы.

Исследование термического разложения НЦД с различной СЗ является важной задачей, поскольку в дальнейшем позволит определить температурные параметры для безопасного использования исследуемых соединений. Таким образом, целью данной работы является определение термодеструкционных характеристик для образцов нитрованных циклодекстринов с различной степенью замещения.

В работе анализ термогравиметрических данных для НЦД с различной СЗ проводили с использованием метода Киссинджера, который является наиболее популярным способом оценки энергии активации термического разложения. Он использует сдвиги пиков термических эффектов на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, снятых при разных скоростях нагрева, и после построения зависимости в аррениусовских координатах энергия активации исследуемого процесса будет являться угловым коэффициентом этой зависимости.

Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН (<https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp>) при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00288.



УДК 7642

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КВАТЕРНИЗИРОВАННЫХ АММОНИЙНЫХ ОСНОВАНИЙ

Шагиданова М.И., Шкинёв П.Д., Дроздов Ф.В., Музафаров А.М.

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

E-mail: shagidanova.marina@bk.ru

Ключевые слова: антибактериальные покрытия, четвертичные соли аммония, антиобрастающие покрытия.

В настоящий момент остро стоит проблема бактериальной колонизации поверхностей и последующим образованием бактериальных пленок. Такие биопленки очень устойчивые, благодаря крепкому сцеплению с поверхностью. Биопленки возможно удалить с поверхности лишь при использовании средств на основе антибиотиков. А чрезмерное использование антибиотиков привело к тому, что многие микроорганизмы приобрели гены, устойчивые к антибиотикам.

Одним из наиболее эффективных решений для этих проблем будет создание антибактериальных покрытий. Кроме того, покрытия из антибактериальных материалов благодаря антикоррозийным свойствам также могут решить серьезную инженерную проблему биообрастания на поверхностях морской инфраструктуры.

В настоящее время всё больше внимания привлекают полимерные покрытия на основе четвертичных солей аммония, поскольку они обладают антибактериальными свойствами. При использовании таких покрытий не происходит выщелачивания ядовитых веществ, что делает их более безопасными для человека и окружающей среды.

Нами были разработаны методики синтеза кремнийорганических производных тетраметилэтилендиамина с различной длиной углеводородного радикала (ТМЭДА-С16, ТМЭДА-С10). Были изучены антибактериальные свойства полученного соединения. Полученные данные указывают на то, что синтезированные соединения обладают отличными антибактериальными свойствами. Была разработана методика нанесения покрытий на основе синтезированного вещества. Покрытия наносились на стекло, металл и керамику. Исследования полученных образцов на антибактериальные свойства установили, что покрытия на основе ТМЭДА-С16 подавляют рост как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.



ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ БАРАБАННОЙ ПЕРЕПОНКИ

Шайкенов Р.О.¹, Сербун П.Г.¹, Снетков П.П.¹, Морозкина С.Н.^{1,2}

¹ Университет ИТМО

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: roshaikenov@itmo.ru

Ключевые слова: барабанная перепонка, регенерация, природные полимеры.

Барабанная перепонка (БП) — это тонкая мембрана, расположенная между наружным и средним ухом, которая играет ключевую роль в восприятии звуковых колебаний и защите полости среднего уха. Анатомически БП состоит из трех слоев: эпидермального наружного слоя, фиброзного среднего слоя и слизистого внутреннего слоя, состоящего в основном из кератиноцитов, фибробластов и коллагена. Нарушение целостности БП представляет собой серьезную клиническую проблему, поскольку может возникать по разным причинам, включая механическую травму, инфекцию или изменение давления, что приводит к ухудшению слуха или его полной потере. Хронический средний отит — одна из основных причин перфорации БП. Отит возникает из-за многократного инфицирования и хронического воспаления тканей среднего уха. Ежегодно по всему миру фиксируется 700 миллионов случаев среднего отита.

Традиционно БП восстанавливают хирургически с использованием различных трансплантатов, включая аутологичные ткани (фасцию, хрящ) и синтетические материалы. Однако эти традиционные методы имеют ограничения: трансплантат вызывает болезненные ощущения, синтетический трансплантат не всегда доступен и существуют проблемы с его биосовместимостью.

Природные полимеры привлекли значительное внимание в этой области благодаря присущим им полезным свойствам. Так, например, ателоколлаген (коллаген, частично гидролизированный протеазами) служит подходящим каркасом для делящихся клеток и со временем поглощается окружающими тканями, на его месте образуется новая перепонка. Также гиалуроновая кислота может использоваться в отологической хирургии, не вызывая побочных реакций, так как является естественным компонентом тела человека и расщепляется организмом без образования токсичных продуктов. Хитозан, природный полисахарид, получаемый из хитина, используется в форме скаффолдов с включением факторов роста. Среди природных полимеров особо перспективным для регенерации БП считается фиброин шелка. Исследования показали, что скаффолды из фиброина шелка успешно поддерживают рост и адгезию кератиноцитов барабанной перепонки. На животных моделях скаффолды из фиброина шелка ускоряют закрытие перфорации БП и улучшают восстановление слуха по сравнению с традиционными материалами. Кроме того, эти скаффолды демонстрируют хорошую биосовместимость с минимальной воспалительной реакцией.

Формы использования природных полимеров для регенерации барабанной перепонки различны. Так, например, композит из полиэтиленimina и хитозана, с включением эпителиального фактора роста, усиливал пролиферацию, адгезию и миграционную способность клеток БП. Композитные материалы, сочетающие несколько природных полимеров, обладают улучшенными свойствами для регенерации БП. Были разработаны биокомпозиты коллаген-хитозан-глицерин с повышенной механической прочностью и биоразлагаемостью для регенерации барабанных перепонки. Эти композиты могут быть модифицированы для достижения оптимальных акустических свойств при модификации молекул полимеров. В другом исследовании фиброин шелка был объединен с поликапролактоном, для создания инновационных имплантатов БП. Эти скаффолды, созданные методом электроспиннинга, обеспечивают механическую прочность при сохранении биосовместимости, необходимой для успешной регенерации БП.

В будущем ожидается не только широкое использование природных полимеров для регенерации БП, но и их внедрение в новейшие терапевтические технологии. Так, системы доставки лекарств представляют собой новое направление в отологической имплантологии. Исследования показывают, что последовательное высвобождение лекарств может быть более эффективным в преодолении специфических патологий заживления БП и может решить одну из фундаментальных проблем регенерации БП — сложную временную последовательность процессов заживления, требующих применения различных биологически активных веществ на разных этапах. Также такие технологии, как 3D-биопринтинг с использованием стволовых клеток, обещают стать перспективным методом для регенерации БП.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, номер проекта 25-73-20141. Ссылка на проект: <https://rscf.ru/project/25-73-20141/>



УДК 533.9

ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ТУГОПЛАВКИХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ С УПРАВЛЯЕМОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

Шалыгина Т.А., Руденко М.С., Свисленок А.Е.

Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева

E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Ключевые слова: плазмохимическая модификация.

Современные требования к функциональным материалам в аэрокосмической отрасли, энергетике и биомедицине стимулируют разработку новых подходов к модификации тугоплавких дисперсных наполнителей. Особый интерес представляют карбид кремния (SiC) и магнитотвердый сплав NdFeB, обработка которых традиционными методами затруднена из-за высокой температуры плавления ($>1000^{\circ}\text{C}$) и специфических химических свойств. Для SiC основной проблемой является химическая инертность, ограничивающая возможности поверхностной функционализации, тогда как для NdFeB критически важно предотвратить окисление и сохранить магнитные характеристики при обработке. Плазмохимический метод демонстрирует уникальные возможности для решения этих задач, предлагая комплексный подход к управлению морфологией поверхности частиц.

При модификации NdFeB ключевыми механизмами являются сфероидизация в плазменной струе, защита от окисления и контроль магнитных свойств. Полное или частичное плавление частиц в высокотемпературной плазме (до 14000 К) с последующей быстрой закалкой в воде ($\sim 10^6\text{--}10^7$ К/с) обеспечивает формирование идеальной сферической формы и нанокристаллической структуры. Эффект Лейденфроста при контакте с водой создает паровую рубашку, изолирующую частицы от кислорода и способствующую образованию тонкого (~ 5 нм) защитного оксидного слоя. Это позволяет сохранить стехиометрию $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, предотвратить распад на $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ и оптимизировать доменную структуру, минимизируя размагничивающие поля. Обнаружено, что последующий отжиг при температуре 560°C в течение 1 часа способствует перекристаллизации аморфных областей, образовавшихся в результате быстрой заковки в воду, и улучшению магнитных свойств частиц.

При плазмохимической модификации SiC, варьируя соотношением плазмообразующего (Ar) и дополнительного (H) газов, удается контролируемо изменять морфологию поверхности. В результате формируются частицы с развитой поверхностью (увеличение удельной площади $S_{\text{вет}}$ с 3 до $45\text{ м}^2/\text{г}$) за счет образования углеродной оболочки, декорированной кремниевыми наночастицами или нановолокнами. Такой подход преодолевает химическую инертность SiC, открывая новые возможности его функционального применения.

Полученные модифицированные наполнители находят широкое применение в создании функциональных материалов. Частицы SiC используются в полимерных композитах с улучшенными теплопроводящими свойствами, а также в качестве носителей катализаторов и прекурсоров для высокопрочной керамики. Сферические частицы NdFeB востребованы в аддитивном производстве магнитных систем и биомедицинских приложениях, таких как магнитоуправляемая доставка лекарств и контрастирование в МРТ. Таким образом, плазмохимическая модификация представляет собой универсальный инструмент для создания нового поколения материалов с заданными свойствами, отвечающих вызовам современных высокотехнологичных отраслей.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

СИНТЕЗ НОВЫХ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИНДАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ Шамсутдинова Р.Н.¹, Солдатов А.Е.¹, Цегельская А.Ю.¹, Лисенков К.В.^{1,2}, Зиновьев А.В.¹, Кузнецов А.А.¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

² Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

E-mail: rshamsutdinova2001@gmail.com

Ключевые слова: полиимиды, поликонденсация в активной среде, мембраны, газоразделение.

В настоящее время мембранное газоразделение является одним из наиболее быстро развивающихся направлений в мембранной технологии. Особенно важными являются следующие задачи газоразделения: разделение компонентов воздуха, разделение смеси азота и метана, выделение углекислого газа, водорода и гелия из природных и промышленных газовых смесей. В зависимости от задач газоразделения к мембранам могут предъявлять разные требования, например, термостойкость, химическая стойкость, механическая прочность.

Ароматические полиимиды (ПИ), благодаря сочетанию комплекса уникальных свойств, таких как термо-, теплостойкость, высокие механические свойства, радиационная стойкость и др., активно используются в изготовлении газоразделительных мембран. ПИ также используются в микроэлектронике, в качестве изоляционного слоя, в виде лакокрасочных покрытий, в авиастроении, машиностроении и т.д. Поиск новых полимерных материалов для разделения смесей газов с повышенной селективностью и проницаемостью является актуальной задачей.

Мономер 5(6)-амино-1-(4'-аминофенил)-1,3-триметиллиндан (PIDA) является ключевым мономером для получения известной серии полиимидов коммерческой марки Matrimid™, применяющихся для получения газоразделительных мембран. Он используется в виде смеси 5- и 6-изомеров. Наиболее популярным является полиимид на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ-PIDA) (рисунок 1).

С целью получения отечественных растворимых аналогов полиимидов марки Matrimid™ в данной работе была синтезирована и исследована серия ароматических полиимидов на основе диамина 5(6)-амино-1-(4'-аминофенил)-1,3-триметиллиндана и диангидридов различного строения. Использование такого диамина способствует получению хорошо растворимых ПИ даже с крайне «жесткими» диангидридами. Для синтеза полиимидов был использован метод одностадийной каталитической высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты. Такой метод имеет ряд преимуществ, среди которых: высокая скорость процесса, за счёт каталитической активности БК, (процесс длится 2 часа), относительно низкая температура синтеза (140 °С), экологичность (не используются токсичные высококипящие растворители), а также возможность регенерации бензойной кислоты.

Полученные полиимиды характеризуются высокими температурами стеклования (T_g от 250 до 350 °С), высокой термической стойкостью в атмосфере воздуха (T_d от 454 до 528 °С), также полиимиды демонстрируют высокие значения деформации при растяжении (до 158 %) и при этом обладают высокой растворимостью в органических растворителях, в том числе в низкокипящих (хлороформ, ТГФ).

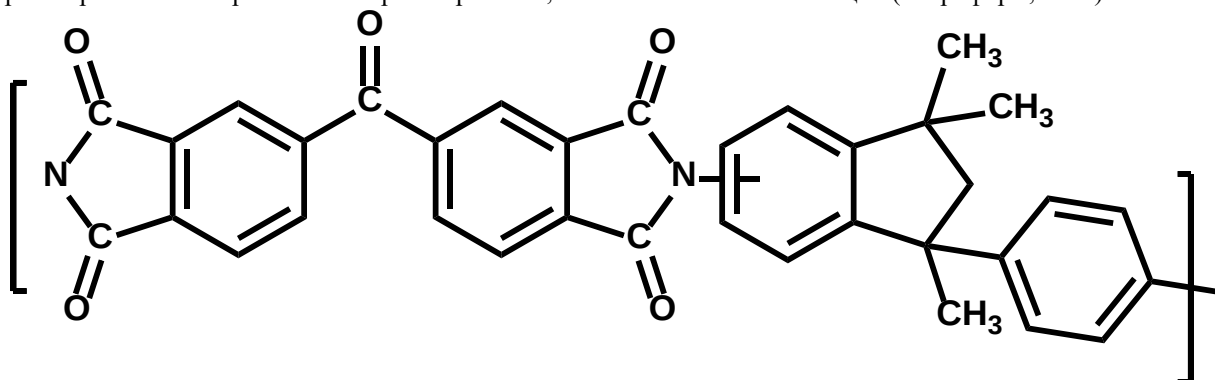


Рисунок 1. Структурная формула ПИ БЗФ-PIDA

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, тема FFSM-2024-0005.



ВЛИЯНИЕ ОЛИГОФОСФОНАТОВ НА ПЛОТНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЭВП

Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Бесланеева А.Н., Шустов Г.Б., Теуважукова А.А.

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

E-mail: ah_shaov@mail.ru

Ключевые слова: олигофосфонаты, плотность, композиция, полиэтилен высокой плотности.

Пластические массы практически незаменимы для комфортного существования современного человека. Многие физико-механические характеристики полимерных материалов и изделий на их основе определяются физической величиной, которая называется плотностью. Она зависит от химической структуры исходного полимера, наличия в ней кристаллических областей, а также содержания различных функциональных добавок.

Полиэтилен высокой плотности является одним из широко применяемых материалов в различных областях жизнедеятельности человеческого общества. Из научной литературы известно, что средняя плотность полиэтилена составляет 0,92-0,96 г/см³.

В настоящей работе в качестве функциональной добавки к ПЭВП были использованы олигомерные органические соединения четырехкоординационного фосфора с различными приведенными вязкостями.

Плотность определяли флотационным методом с использованием смеси двух жидкостей – дистиллированной воды и этилового спирта.

Использованные олигофосфонаты имеют общую формулу $[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-(-O-P(O)-O-C_6H_4-C(O)-C_6H_4)_n-O-C(O)-C_6H_4-C(O)-]$, где $n = 1; 5$.

Фосфорсодержащие олигомеры были обозначены следующим образом: ОФ-1 с $n=1$; ОФ-1* – та же структура но с другой приведенной вязкостью; ОФ-2 – исходные бисфенолы состоят из эквимольных частей дифенилолпропана и фосфорсодержащего блока с $n=1$; ОФ-3 – исходные бисфенолы состоят из эквимольной смеси фенолфталеина и дианового фосфорсодержащего блока с $n=1$; ОФ-4 – олигомер с $n=5$.

Приведенные вязкости (дл/г) олигофосфонатов равны: ОФ-1 = 0,4; ОФ-1* = 0,7; ОФ-2 = 0,7; ОФ-3 = 0,7; ОФ-4 = 0,2. Установлено, что плотности изученных составов имеют значения соответственно для: ПЭВП – 0,951, ПЭВП + 0,05 % ОФ-1 – 0,958, ПЭВП + 0,1 % ОФ-1 – 0,959, ПЭВП + 0,3 % ОФ-1 – 0,956, ПЭВП + 0,5 % ОФ-1 – 0,960 (для сравнения с нашими добавками приводим влияние на плотность полиэтилена известного промышленного стабилизатора Ирганокса-1010 в концентрации 0,1 % - 0,958); ПЭВП + 0,05 % ОФ-1* - 0,955, ПЭВП + 0,1 % ОФ-1* - 0,958, ПЭВП + 0,3 % ОФ-1* - 0,953, ПЭВП + 0,5 % ОФ-1* - 0,951; ПЭВП + 0,05 % ОФ-2 - 0,954, ПЭВП + 0,1 % ОФ-2 - 0,950, ПЭВП + 0,3 % ОФ-2 - 0,956, ПЭВП + 0,5 % ОФ-2 - 0,951; ПЭВП + 0,05 % ОФ-3 - 0,949, ПЭВП + 0,1 % ОФ-3 - 0,953, ПЭВП + 0,3 % ОФ-3 - 0,954, ПЭВП + 0,5 % ОФ-3 - 0,954; ПЭВП + 0,05 % ОФ-4 - 0,957, ПЭВП + 0,1 % ОФ-4 - 0,938, ПЭВП + 0,3 % ОФ-4 - 0,940, ПЭВП + 0,5 % ОФ-4 - 0,9558.

Образцы композиций на основе ПЭВП готовились экструдированием однородной смеси компонентов при температуре 230-240 °С с последующим прессованием на пресс-автомате при тех же температурах. Температуры размягчения олигофосфонатов находится в пределах 155-230 °С, т.е. они практически совпадают с температурой переработки полиэтилена.

При термообработке полиолефинов (термоокислительные процессы), в том числе и полиэтилена, образуются различные полярные группировки, например, гидроксильные, карбонильные, гидропероксидные, альдегидные и др. Сами олигофосфонаты также содержат полярные фосфорильные ($-P=O$) и карбонильные группы.

С учетом вышесказанного можно проанализировать полученные результаты по определению плотности образцов на основе ПЭВП и олигофосфонатов с различными степенями поликонденсации, а также приведенной вязкости, т.е. молекулярной массы, следующим образом:

при добавлении в полиэтилен олигофосфонатов с низкими степенями конденсации и приведенной вязкостью плотность композиции немного повышается, т.к. полярные группы полимерной матрицы и добавок за счет электростатических сил будут притягиваться, а силы межмолекулярного притяжения действуют только на расстоянии 3-4 Å (литературные данные).

Повышение степени конденсации и приведенной вязкости олигофосфонатов, а также их концентраций, могут увеличить расстояние между макроцепями полиэтилена (больше 3-4 Å), что естественно увеличит разрыхленность полимерного материала, плотность.

С такой точки зрения можно объяснить неравномерное изменение значений плотности исследованных образцов на основе полиэтилена высокой плотности и олигофосфонатов.



ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА МЕДИ И ЦИНКА

Шарапова А.А., Буринская А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: sharapova.2@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, оксид цинка, оксид меди (I), полиэтиленгликоль.

Антропогенная нагрузка на экосистему, в том числе вследствие загрязнения водоемов, становится актуальной проблемой, требующей оперативного решения. Одним из наиболее серьезных источников загрязнения являются сточные воды, содержащие органические загрязнители и микроорганизмы. Эти загрязнители, в том числе токсичные химические вещества и патогенные микроорганизмы, оказывают негативное воздействие на водные ресурсы, нарушая экосистемы, снижая качество воды и угрожая здоровью человека. В связи с этим необходимы эффективные методы очистки сточных вод, способные устранять широкий спектр загрязняющих веществ, что позволит значительно снизить антропогенное воздействие на окружающую среду.

Наночастицы оксидов, такие как: оксид меди и оксид цинка, обладают уникальными фотокаталитическими свойствами. Наночастицы оксидов обладают высокой поверхностной активностью и стабильностью, способны генерировать реактивные формы кислорода (РФК) под воздействием ультрафиолетового света, что позволяет разрушать органические соединения и патогенные микроорганизмы, это делает наночастицы оксидов металлов перспективными материалами для применения в очистке воды.

В настоящей работе проведен синтез стабильных коллоидных растворов наночастиц оксида меди (I) и оксида цинка с использованием стабилизатора ПЭГ-1500 и восстановителя — аскорбиновой кислоты. В качестве прекурсоров использовались сульфат меди и сульфат цинка, для поддержания необходимого уровня pH использовался гидроксид натрия. Полученные коллоидные растворы сохраняют свою стабильность в течение шести месяцев и более. Размеры синтезированных наночастиц составили 40-50 нм, что оптимально для их эффективного использования в фотокаталитических процессах.

Полученные растворы могут использоваться в очистке сточных вод. Для повышения эффективности очистки воды с помощью полученных коллоидных растворов наночастиц оксида меди и оксида цинка проведена модификация углеродного волокна и активированного угля. Процесс модификации осуществлялся с использованием метода кипячения субстрата в растворе, содержащем коллоидные растворы наночастиц, с последующей термофиксацией. Этот процесс способствовал устойчивому закреплению наночастиц на поверхности углеродных материалов, что значительно повышает их долговечность при использовании в процессе очистки воды.

Для оценки фотокаталитических свойств модифицированных углеродных материалов проводилась очистка загрязненной воды с использованием непрерывного и периодического способов. В качестве загрязняющих агентов использовались органические загрязнители, такие как краситель метиленовый синий и ПАВ, что позволяет имитировать реальные условия загрязнения воды. В качестве патогенных микроорганизмов использовались плесневые грибы *Penicillium chrysogenum*. Результаты показали, что модифицированные материалы обладают высокой фотокаталитической активностью, что подтверждается значительным снижением концентрации загрязняющих веществ в результате очистки.

Фотокаталитическая активность и фунгицидные свойства модифицированных углеродных материалов показали, что эффективность удаления органических загрязнителей и плесневых грибов составляет более 95%. Проведенные исследования подтверждают высокую эффективность модифицированных углеродных материалов на основе наночастиц оксида меди и оксида цинка для очистки воды и борьбы с микробиологическим загрязнением.



УДК 665.45

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОГО ПОЛИМЕРА И КЫЗЫЛДЖИНСКОГО ПЕСКА

Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Ибрагимов К.Е., Гасанов С.Л.

Институт экологии и природных ресурсов МОН Азербайджана

E-mail: sharifova54@mail.ru

Ключевые слова: композиционный материал, переработка, отходы, наполнитель, матрица.

Полимерно-песчаные композиты представляют собой эффективное решение для переработки бытовых полимерных отходов и производства долговечных строительных материалов. Они обладают улучшенными механическими свойствами, высокой стойкостью к воздействию внешних факторов (влажности, температурных изменений и агрессивных химических веществ), а также хорошими эксплуатационными свойствами. В связи с ускоренным развитием научно-технического прогресса потребность в полимерах и полученных на их основе композиционных материалах постоянно растёт. В этой связи количество полимерных отходов как в промышленности, так и в быту с каждым днём увеличивается. Таким образом в окружающей среде образуются дополнительные источники загрязнения, которые оказывают негативное воздействие на окружающую среду, нарушают экологическое равновесие, отрицательно влияют на здоровье населения. В решении этих проблем важной задачей является широкое внедрение в производство безотходных или малоотходных технологических процессов, что способствует экономному и целенаправленному использованию природных ресурсов.

Целью настоящего исследования является получение композиционного материала на основе отработанного бытового полиэтилена (матрица) и Кызылджинского песка (наполнитель) при различных их соотношениях. Предварительно изучены фракционный и химический состав, физико-механические свойства наполнителя.

Внедрение дисперсных минеральных наполнителей различной природы в полимерную фазу преследует цель изменение физико-механических и других свойств композиций, особенно, повышение их деформационно-прочностных свойств.

Изучена зависимость прочностных свойств полученной композиции от соотношения компонентов в исходной смеси. Наилучшие показатели композиции соответствуют составу: 40 % масс отработанного полимера: 60 % масс наполнителя.

В результате проведенных исследований было выявлено, что, наряду с прочими факторами, при создании полимерной композиции молекулярная масса матрицы в эксплуатационных условиях, а также дисперсность частиц наполнителя, их природа и количество влияют на изменения их деформационно-прочностных свойств. Изделия, полученные на основе предложенной композиции могут применяться в различных областях промышленности, в том числе в быту для технических целей.

Данная научная работа является ещё одним шагом на пути оздоровления окружающей среды в регионе.



САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЙСЯ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Шеломенцев И.В.^{1,2}, Гребенева Т.А.^{1,2}

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

² *АО «Препрег-современные композиционные материалы»*

E-mail: i.shelomentsev@umatex.ru

Ключевые слова: микрокапсулирование, эпоксидная смола, самовосстановление, поликарбамид-формальдегид, композиционные материалы, вакуумная инфузия.

На сегодняшний день ученые и инженеры все чаще уделяют внимание на создание полимерных материалов с увеличенным сроком эксплуатации или возможностью дальнейшей переработки. Новейшие разработки направлены на изучение современных методов для повышения срока эксплуатации изделий на основе ПКМ, путем модификации матрицы, созданием ремонтных систем для устранения повреждений на изделиях различного назначения. Замещение области с дефектом новой тканью с помощью терморезактивного клея холодного отверждения является одним из наиболее популярных подходов. Однако, такой метод не позволяет в полной мере восстановить изделие и вернуть ему эксплуатационные характеристики близкие к исходным. Исследуются подходы, при которых разрастание дефекта в композиционном материале останавливается на этапе образования микротрещин. По сравнению с другими подходами к самовосстановлению, композиционные материалы, содержащие микрокапсулы в матрице, обладают следующими преимуществами: высокой эффективностью заживления, низкими требованиями к структуре и относительно простыми методами синтеза.

Настоящая работа посвящена созданию микрокапсул из поликарбамидформальдегида, наполненных эпоксидиановой смолой, которые будут находиться в эпоксидной матрице композиционных материалов и продлевать срок эксплуатации благодаря механизму самовосстановления. Данный механизм основан на разрушении капсул при образовании микротрещин с дальнейшим высвобождением эпоксидиановой смолы в место повреждения с последующим отверждением, благодаря изначальному избытку отвердителя в матрице. В результате достигается самозалечивание образовавшегося дефекта. Такой подход является перспективным и позволяет продлить срок эксплуатации для изделий, получаемых за один технологический цикл методом вакуумной инфузии. Свойство самовосстановления является актуальным для особо ответственных областей применений, а также при отсутствии возможности для ремонта изделий.

Микрокапсулирование проводили поликонденсацией на поверхности микрокапель эпоксидной смолы. В зависимости от метода приготовления эмульсии, получены капсулы с размерами от 10 до 40 мкм и от 50 до 100 мкм для серий, полученных озвучиванием и диспергированием соответственно. Затем продукт синтеза переносили в эпоксидную смолу, получали супербатч с содержанием 40 масс. % и изучали влияние содержания введенных частиц на основные свойства: вязкость, температура стеклования и прочность на изгиб. При максимальном содержании капсул в 40 масс. % вязкость выросла в 2 раза по сравнению с исходной эпоксидной смолой. На температуру стеклования введение капсул в матрицу не оказало значительного влияния и значение находилось в диапазоне 95-105 °С. Показатель прочности на изгиб незначительно уменьшился при высоком содержании частиц.

Свойство самовосстановления проверяли с помощью экспресс метода – упрощенного варианта испытания на коррозионную стойкость, и испытания на трещиностойкость. На металлическую подложку наносили самозалечивающееся покрытие, делали царапины, дополнительно отверждали и помещали в агрессивную среду. На образцах, содержащих капсулы, образование ржавчины было меньше или полностью отсутствовало по сравнению с покрытием без них. Показатель трещиностойкости у отвержденного связующего увеличился в 2 раза при оптимальном содержании капсул.

Также методом вакуумной инфузии были изготовлены стеклопластики с матрицей, в которой находились микрокапсулы. Эффект самовосстановления в полученных ПКМ экспериментально исследован и доказан испытаниями на межслоевую трещиностойкость и на прочность при сжатии после удара.



УДК 678.7

СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ КАУЧУКОВ И ТЕРМОПЛАСТОВ

Шибряева Л.С.

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

E-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru

Ключевые слова: старение, стабилизации, полимер, эластомер, термопласт.

Старение полимеров как область фундаментальных исследований представляет собой химию и физику сопряженных радикально — цепных, ионных и молекулярных превращений, протекающих в конденсированной фазе в сложных многокомпонентных системах. Два главных направления работ в этой области связаны с изучением кинетических закономерностей и изучением механизма старения и стабилизации полимеров. Что касается смесей или сложных композиций, состоящих из термопластов и эластомеров, теоретические аспекты их старения и стабилизации затрагивают целый ряд проблем, среди которых такие как:

особенности структуры композиций каучуков и термопластов и их влияние на кинетику окисления; особенности кинетики и механизма термо- и термоокислительной деструкции эластомеров, а также композиций на их основе;

особенности кинетики и механизма термо- и термоокислительной деструкции смесей термопластов в присутствии процесса сшивания и структурирования эластомеров;

стимулирование эффектов инициирования или ингибирования окислительных процессов в термопласте эластомером или наоборот.

При рассмотрении кинетических особенностей реакций, протекающих в композициях полимер — эластомер как в жидком, так и в твердой фазе, необходимо учесть особенность механизмов и направленность химических реакций, их активность протекающих в разных по химическому составу и структуре компонентах. Наличие двойных связей в эластомерах приводит к процессу окислительного структурирования. В пластических фазах преобладают механизмы разрушения связей основной цепи. В таких соединениях большое значение имеют продукты вторичных реакций.

Ряд специфических особенностей на кинетические закономерности реакций, протекающих в твердой композиции полимер — эластомер, накладывает фазовая структура, твердая фаза полимерной составляющей, высокоэластичная — каучука. Для объяснения этих особенностей привлекаются представления о влиянии быстроты структурной перестройки реагентов (перегибридизации реакционного центра) на энергию активации реакции. В целом ряде экспериментальных работ рассмотрены вопросы связи интенсивности молекулярных движений в кинетике реакций, протекающих в композиции или смеси.

Проблему особой важности представляет стабилизация термостойких материалов. Введение каучука в термопласт можно рассматривать в качестве вещества, стабилизирующего, окисление полимера, благодаря наличию двойных связей, реагирующих с кислородом с константой скорости, близкой к диффузионной. При этом вводимая добавка каучука является также ингибитором термической деструкции. В этом случае при высокой концентрации добавки и низкой скорости инициирования время жизни полимера будет определяться только скоростью диффузии кислорода в образец и концентрацией каучука: $t_t^* = Kt^* [Z]$.

Таким образом, использование приема введения каучука в полимер может продлевать срок «жизни» композиции.

СИНТЕЗ ДИЦЕТИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА

Шмелева И.А., Николашкина П.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.

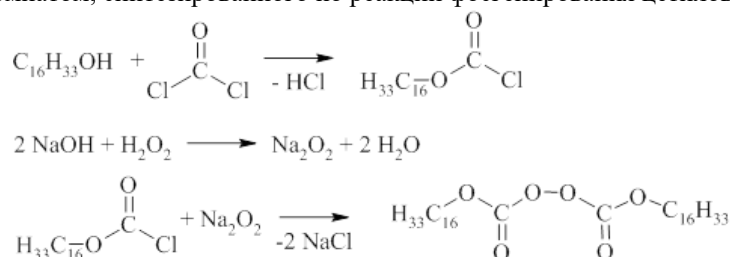
НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом

E-mail: ladilova@nicp.ru

Ключевые слова: низкотемпературный инициатор, дицетилпероксидикарбонат, синтез.

Способность перкарбонатных соединений образовывать свободные радикалы в широком интервале температур позволяет их применять в качестве инициаторов свободно-радикальной полимеризации мономеров винилового ряда. Значительный интерес представляют инициаторы, образующие свободные радикалы в диапазоне температур 20-60 °С, но удобных в обращении, стабильных при хранении при комнатной температуре и безопасных для человека. К числу таких инициаторов радикального типа можно отнести дицетилпероксидикарбонат (ДПК).

ДПК получают через ряд последовательных превращений, а именно взаимодействием пероксида натрия с цетилхлорформиатом, синтезированного по реакции фосгенирования цетилового спирта.



Наличие примесей в целевом продукте в виде следов хлорформиата существенно снижают его потребительские качества. Чистота получаемого инициатора напрямую связана с селективностью превращения цетилхлорформиата, которая в свою очередь зависит от мольного соотношения исходных реагентов, температурно-временных параметров реакции и способа его очистки. Выявление степени вклада перечисленных рецептурно-технологических факторов синтеза ДПК является актуальной задачей.

Исследование кинетики лимитирующей реакции проводили при мольном соотношении цетилхлорформиата и пероксида натрия, равном 1:1,1 и температуре синтеза 10-15°С (применение большего избытка пероксида натрия и повышение температуры небезопасно из-за риска возникновения неконтролируемого тепловыделения). Влияние продолжительности времени реакции на выход ДПК представлено на рис. 1.

Таким образом, максимальная конверсия цетилхлорформиата в ДПК достигается при проведении реакции в течение 2,5-3,0 часов, что обеспечивает не только получение инициатора высоким выходом, но и существенно минимизировать затраты на его очистку методом перекристаллизацией углеводородным растворителем.

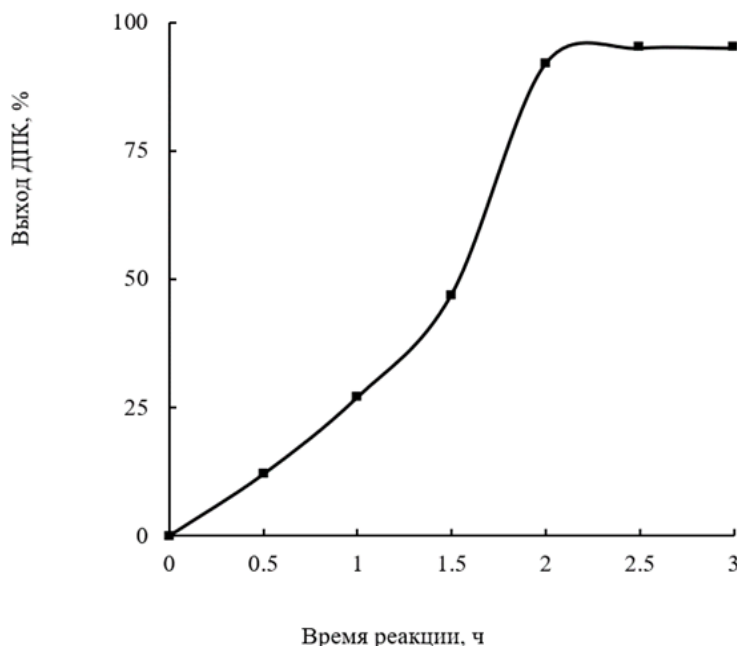


Рисунок 1. Влияние времени реакции на выход ДПК



УДК 691.175.3; 691.175.5/8

ЦИАНАТЭФИРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шмойлов Е.Е.¹, Чурсова Л.В.¹, Кордюкова А.П.^{1,2}

¹ АО «Препрег – современные композиционные материалы»

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: e.shmoylov@umatex.ru

Ключевые слова: циановый эфир, цианатэфирное связующее, термостойкие связующие, политриазины, олигомер, полимерный композиционный материал.

Развитие перспективной техники, в особенности авиационно-космической, требует создания материалов, отличающихся повышенными физико-механическими характеристиками и высокими температурами эксплуатации при их максимальной легкости. Это становится возможным при использовании полимерных композиционных материалов, обладающих высокими эксплуатационными и технологическими характеристиками, способностью сохранять свойства в широком диапазоне внешних условий. Так, например, для обеспечения потребностей предприятий авиакосмической отрасли необходимы термостойкие материалы с повышенной огнестойкостью, пониженным влагопоглощением, высокими прочностными свойствами, а также с высокой размеростабильностью и хорошей сопротивляемостью ионизирующему излучению.

Для создания термостойких ПКМ традиционно используются полимерные термостойкие матрицы и волокнистые армирующие наполнители различной химической природы. Особое внимание уделяется полимерным композитам на основе циановых эфиров. Термин «цианановые эфиры» используется для описания семейства мономеров с реакционноспособной концевой цианатной группой $-O-C\equiv N$ в ароматическом кольце. Термореактивные связующие на их основе также могут называться цианатэфирными олигомерами или триазиновыми олигомерами. При повышенных температурах такие олигомеры способны к образованию высоксетчатых отвержденных материалов (полициануратов).

Стоит отметить, что спрос на цианатэфирные связующие неуклонно растет, однако импортные материалы недоступны для применения в связи с санкциями. Поэтому целью нашей работы стала разработка технологий получения цианатэфирных преполимеров и олигомеров на их основе, свойства которых сопоставимы с уже имеющимися европейскими аналогами. В качестве основ для цианатэфирных связующих были выбраны бисфенол А (для получения конструкционного связующего) и новолачная смола (для получения высокотемпературного связующего).

Основной областью применения создаваемых связующих для композиционных материалов является их использование в силовых и размеростабильных конструкциях авиакосмического назначения с высокой весовой эффективностью по сравнению с конструкциями из металлов.

В ходе выполнения работы были подобраны оптимальные условия синтеза, позволяющие получать цианатэфирное связующее на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана с температурой стеклования не менее 260 °C и цианатэфирное связующее на основе новолачной смолы с температурой стеклования не менее 390 °C, а также масштабировать процессы синтеза для получения опытно-промышленных партий. Были разработаны эффективные технологии получения цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М (конструкционное) и цианатэфирного связующего на основе новолачной смолы (термостойкое) и исследованы их физико-химические, а также технологические свойства. Для оценки реализации свойств созданного связующего и армирующего волокнистого наполнителя в ПКМ были получены экспериментальные партии однонаправленных углеродных препрегов с использованием цианатэфирных связующих АСМ1414М и АСМ300 и исследованы их свойства.

Следует отметить, что цианатэфирные связующие на основе дицианата бисфенола А и новолачной смолы, ввиду своих исключительных свойств, находят широкое применение для получения термостойких материалов, используемых для создания: размеростабильных изделий космического назначения, таких как, корпусные элементы телескопов и обтекателей, конструкционных изделий авиационного назначения, в частности, для изготовления легких и прочных трехслойных композитных конструкций, которые могут применяться в конструкциях лопастей вертолетов, винтов и корпусных деталей самолетов. Высокотермостойкое цианатэфирное связующее на основе новолачной смолы, обладающее высокой рабочей температурой, находит применение в изделиях, работающих в условиях экстремально высоких температур, таких как система кондиционирования самолетов, выхлопные системы, за счет высокой огнестойкости в интересах гражданских судов.

Благодарность

Настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-001 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации».

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ДИОЛОВ И 4,4'-ДИФТОРБЕНЗОФЕНОНА

Шокумова М.У.¹, Беев А.А.¹, Хаширова С.Ю.¹, Беева Д.А.¹, Кодзокова М.Х.²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

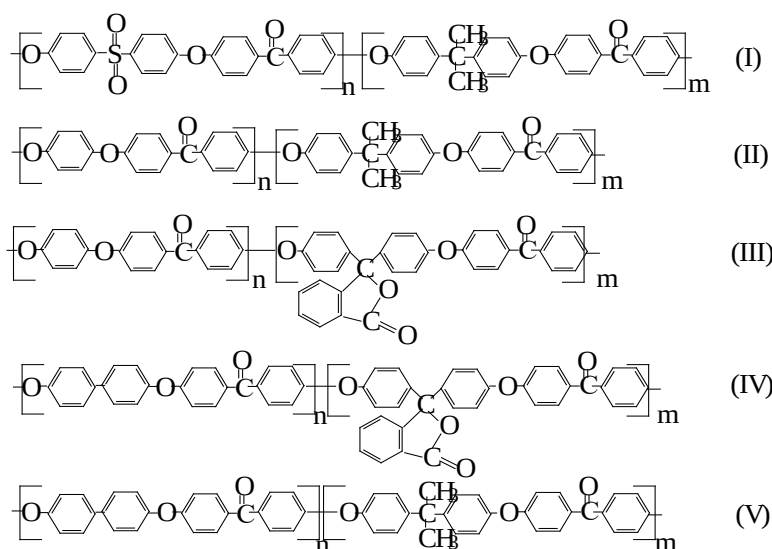
² Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: ароматические полиэфирэфиркетоны, синтез, дифенол, сополиконденсация.

Современные высокотехнологичные отрасли техники испытывают острую потребность в новых органических материалах и композитах, обладающих повышенными значениями механических и теплофизических показателей. К ним, можно отнести ароматические полиэфир- и сополиэфирэфиркетоны, производство которых благодаря эксплуатационным характеристикам является в экономическом отношении оправданным. Разработка и синтез ароматических сополиариленэфиркетонов (СПАЭК) представляет значительный теоретический и прикладной интерес. Связано это с тем, что в сополиэфирах часто удается реализовать положительное действие используемых мономеров на свойства получаемых высокомолекулярных материалов. Применение смеси мономеров (например, дифенолов) позволяет оптимизировать и упрощать сам процесс синтеза в сравнении со способами получения гомополимеров.

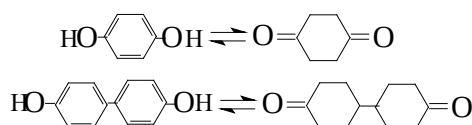
В результате проведенных исследований в данной работе проведен синтез ароматических СПАЭК на основе 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида, 4,4'-дигидроксифенила, 1,4-дигидроксифенола и 4,4'-дифторбензофенона:



представляющих практический интерес в качестве термо-, и термостойких конструкционных полимерных материалов. СПАЭК получены при мольных соотношениях диолов от 0,1 до 0,9 и от 0,9 до 0,1.

Исследования показали, что увеличение мольной доли 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида и 1,4-дигидроксифенола приводит к снижению молекулярной массы полимера, которую оценивали из показателей значений приведенной вязкости. Данное явление противоречит известному факту, что мономеры с более объемными радикалами обладают более высоким экранирующим эффектом, что приводит к снижению молекулярной массы полимера. Приведенные вязкости определены для 0,5 %-ных растворов СПАЭК в дихлоруксусной кислоте.

Наблюдаемой устойчивое снижение приведенной вязкости сополиэфиров при увеличении молярной концентрации диолов, не содержащего в структуре заместителей, видимо объясняется повышением скорости реакции окисления диоксисоединений в хиноидную форму, при котором их реакционная способность снижается:





УДК 541.64:542.954

НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ

Шокумова М.У.¹, Беев А.А.¹, Хаширова С.Ю.¹, Беева Д.А.¹, Кодзокова М.Х.²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон микроволны, препрег, подшипник.

Полиэфирэфиркетоны (РЕЕК) применяются в аэрокосмической промышленности, в основном заменяют алюминий и другие металлические материалы для изготовления различных деталей самолетов, тем самым снижая степень пожарной опасности самолетов. РЕЕК можно использовать для изготовления топливных фильтров, болтов, гаек и катушек. Компания Imperial Chemical Industries Ltd (ICI) выпустила на рынок препрег РЕЕК APC-2, который впоследствии использовался для изготовления передовых аэрокосмических термопластичных композитов с наиболее практичными свойствами. РЕЕК обладает хорошими радиолокационной и диэлектрической проницаемостью. Этот материал обладает превосходными свойствами поглощения микроволн, которые могут ослаблять импульсы с частотами от 0,1 МГц до 50 ГГц, поэтому композитные материалы на основе РЕЕК частично используются во многих современных самолетах-истребителях.

К настоящему времени, 40 % производимой на международном рынке смолы РЕЕК используется в автомобильной промышленности, где используются хорошие показатели стойкости к трению и механические свойства РЕЕК. Он может заменить нержавеющую сталь и титановые сплавы при производстве компонентов, таких как внутренние крышки двигателя, подшипники, прокладки, уплотнения и втулки подшипников подвески, юбки поршней и кольца сцепления, его также можно использовать в автомобильных трансмиссиях, тормозах, системах кондиционирования воздуха и поршневых блоках двигателя.

Устойчивость РЕЕК к высоким температурам, негидролизу и радиационной стойкости позволяет использовать в качестве высокоэффективного материала в ядерных реакторах, военных кораблях и других областях, требующих интенсивного воздействия на окружающую среду, таких как электромагнитные провода, кабели, катушки, соединители и клапаны. При разведке нефти и в производственной промышленности РЕЕК может использоваться для изготовления зондов со специальной геометрией, соединителей для извлечения масла.

Также РЕЕК обладает хорошими механическими свойствами и хорошими показателями химической стойкости, стойкости к истиранию и высокой термостойкости, которые выдерживают давление до 2,5 МПа и температуру до 260 °С. РЕЕК нерастворим во всех растворителях, кроме концентрированной серной кислоты. В химической промышленности и других перерабатывающих производствах РЕЕК-смолы обычно используются для изготовления клапаны компрессора, поршневые кольца, уплотнения, а также различные химические насосы и компоненты клапанов. Замена нержавеющей стали на такой материал для изготовления рабочего колеса вихревого насоса значительно снижает уровень износа и шума, тем самым продлевая срок службы.

Смола РЕЕК выдерживает до 3000 циклов автоклавирования при температуре 134 °С, что делает ее пригодной для использования в хирургии и стоматологическом оборудовании; в условиях воздействия горячей воды, пара, растворителей и химических реагентов она может демонстрировать превосходные показатели высокой механической прочности, хорошей стойкости к нагрузкам и гидролитической стабильности, таким образом, это позволяет использовать его для изготовления различных медицинских устройств, требующих высокотемпературная стерилизация паром; его можно использовать во втулках клапанов медицинских реакторов; преимущества которого заключаются в легком весе, нетоксичности, коррозионной стойкости и т.д.; также это материал, который наиболее близок к кости человеческого тела и может органично сочетаться с телом. Использование РЕЕК -смолы вместо металла для изготовления человеческих костей является еще одним важным применением в области медицинского лечения, достигая, таким образом, далеко идущего значения и ценности, а также очень привлекательных потенциальных перспектив применения.

С помощью электростатического распыления, распыления в псевдооживленном слое и плазменного покрытия на металлическую поверхность можно нанести сверхтонкий порошок РЕЕК-смолы, что может значительно улучшить показатели коррозионной стойкости, износостойкости, изоляции и теплозащиты металлических деталей и компонентов. Он подходит для оборудования и труб для очистки воды, медицинских приборов, компонентов пищевой промышленности, днища электрических утюгов и кухонных плит и т.д.



РАЗРАБОТКИ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - ВИАМ В ОБЛАСТИ ТЕРМОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ И КЛЕЕВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПКМ

Шошева А.Л., Ахмадиева К.Р., Долгова Е.В.

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

E-mail: shosheva_96@mail.ru

Ключевые слова: термореактивные связующие, высокотемпературные полимерные композиционные материалы, термостойкие связующие, термостойкие клеи.

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений развития авиационного материаловедения является разработка конструкционных пластиков, предназначенных для длительной эксплуатации в условиях воздействия высоких температур. Это требует создания новых видов термостойких полимерных связующих, способных удовлетворять неуклонно возрастающие требования по тепло-, термо- и огнестойкости, механическим характеристикам и технологичности. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ обладает многолетним опытом в разработке термостойких связующих для получения высокотемпературных ПКМ.

Одним из перспективных классов термореактивных связующих, обеспечивающих высокие технологические и эксплуатационные свойства, являются цианэфирные связующие. Доступность исходного сырья, безопасность работы с ним, относительно низкая температура плавления делает циановые эфиры перспективным классом для создания конструкционных ПКМ. В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработана серия цианэфирных связующих, перерабатываемых по современным и традиционным технологиям. Разработано связующее марки ВСТ-1208 с рабочей температурой до 170 °С, перерабатываемое по препреговой технологии, для прессования и автоклавного формования. Цианэфирные связующие марок ВСТ-1210 и ВСТ-60 с рабочей температурой 200 °С и 250 °С, соответственно, используются для получения ПКМ методами вакуумной инфузии и пропитки под давлением. Материалы на их основе могут использоваться как в аэрокосмической промышленности в обтекателях и подложках антенн, благодаря низким значениям диэлектрической проницаемости, так и при производстве деталей теплонагруженных элементов различных конструкций. Также разработан цианэфирный клей марки ВК-97, который обеспечивает прочность клеевых соединений при сдвиге при склеивании металлических материалов на уровне 17-21 МПа при температурах испытания 20 °С и 200 °С.

К классу термостойких также относятся бисмалеимидные и полиимидные связующие, в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработано бисмалеимидное связующее марки ВСТ-71, перерабатываемое по препреговой технологии. Связующее марки ВСТ-71 имеет температуру начала термоокислительной деструкции не менее 400 °С и температуру стеклования не менее 270 °С, что позволяет эксплуатировать композиционные материалы на его основе до 220 °С. Помимо термостойкости, ПКМ на основе бисмалеимидного связующего марки ВСТ-71 имеют высокие показатели механических свойств. Разработанное полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51, позволяет получать угле- и стеклопластики методом автоклавного или прессового формования с рабочей температурой до 300 °С. Преимуществом ПКМ на основе полиимидного связующего марки ВС-51 являются более высокие физико-механические свойства по сравнению с ПКМ на основе растворных полиимидных связующих. Для создания комплекса высокотемпературных материалов был разработан полиимидный пленочный клей марки ВК-103 с температурой эксплуатации до 300 °С. Клей марки ВК-103 рекомендуется для склеивания стали, титановых сплавов и многослойных конструкций из углепластика и стеклопластика на основе полиимидного связующего марки ВС-51. Клеевые соединения на основе клея марки ВК-103 стойки к воздействию влаги, тропического климата, химических сред и прочностные характеристики после воздействия составляют не менее 68 % от исходных значений. ПКМ на основе бисмалеимидных и полиимидных связующих являются перспективными материалами для изготовления теплонагруженных элементов конструкций авиационно-космической техники.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ



УДК 677.494+519.711.2

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕПЕНИ ФИЛЬЕРНОЙ ВЫТЯЖКИ ПРИ ЭКСТРУЗИИ ПКМ НА ОСНОВЕ ПА6 И ПА66

Шульгин А.В., Молоканов Г.О., Селякова Д.Ю., Молоканова О.О., Молоканова О.А.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: ashulgin@kantiana.ru

Ключевые слова: полиамид, мастербатч, одностенные углеродные нанотрубки, фильерная вытяжка, механические свойства, линейная регрессия, корреляционный анализ.

Полиамиды широко применяются в промышленности благодаря балансу прочности, термостойкости и технологичности. Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) используются как функциональная добавка для улучшения свойств полимерных композитов. Их применение может преследовать несколько целей: электропроводность, теплопроводность, механическое упрочнение, барьерные свойства, функционализация и совместимость. Эмпирический подбор оптимальных концентраций наполнителя требует значительных ресурсов. Математическое моделирование позволяет оптимизировать состав и параметры обработки, сокращая число экспериментов.

В качестве модельной полимерной матрицы в работе использовался полиамид двух марок: ПА6 Волгамид (производства ПАО «КуйбышевАзот», Россия) и ПА66Л Гродномид (производства ОАО «Гродно Азот», Беларусь). В качестве наполнителя в работе использовался мастербатч с одностенными углеродными нанотрубками марки ОУНТ УДО 827 серия Б (производства ООО «Универсальные добавки»).

Для отработки технологических режимов экструзии и выявления оптимальных режимов приемного-тянущего устройства (ПТУ) использовался лабораторный двухшнековый компаундер Xplore MC 15 HT с объемом загрузки 15 мл в комплекте с Xplore Fiber Line Winder Unit. Экструзия проводилась через фильеру диаметром 1,5 мм, скорость вращения шнеков от 2 до 10 об/мин. Скорость ПТУ составляла от 25 до 100 м/мин. Деформационно-прочностные характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ) при растяжении определялись с использованием универсальной испытательной машины Instron 34-TM10 по ГОСТ 6611.2-73. Зажимная длина – 100 мм, скорость растяжения – 200 мм/мин.

Методами исследования являлись: линейная регрессия, корреляционный анализ и сравнение характеристик ПКМ, полученных на основе двух марок полиамидов. Набор данных включает в себя следующие переменные: прочности при разрыве, удлинение при разрыве, скорость приемно-тянущего устройства, кратность фильерной вытяжки и концентрация мастербатча. Прочность при разрыве характеризует способность материала выдерживать механические нагрузки при разрушении, удлинение отражает степень растяжимости материала перед разрушением. Скорость ПТУ связана с технологическими условиями переработки полимера, а показатель кратности фильерной вытяжки — это соотношения диаметра фильеры и диаметров, полученных ПКМ.

При высокой скорости ПТУ и повышении кратности фильерной вытяжки для ПКМ на основе ПА6 наблюдается повышение прочности при разрыве до 470 МПа, низкое удлинение при разрыве от 40 до 70 %. При низкой скорости ПТУ и меньшей кратности фильерной вытяжки наблюдается обратный эффект – прочность падает до 40 МПа, а удлинение при разрыве возрастает до 390 %. При низкой скорости ПТУ ПКМ на основе ПА66 показывает более высокое удлинение при разрыве до 452 % при схожей прочности при разрыве до 110 МПа.

Проведенное исследование показало, что физико-механические свойства ПКМ на основе двух марок ПА, содержащих мастербатч с ОСУНТ, зависят от кратности фильерной вытяжки, обеспечивающейся регулированием скорости ПТУ, и концентрации высокодисперсного наполнителя. Повышение кратности фильерной вытяжки способствует увеличению прочности при разрыве, особенно для ПА6, однако снижает удлинение при разрыве. Введение наполнителя оказывает негативное влияние на прочность ПА6, но положительно сказывается на характеристиках ПА66 при малой концентрации. Оптимизация состава и условий обработки позволит повысить эффективность производства композитных материалов с заданными свойствами.

Благодарность

Работа выполнена в НОЦ «Полимерные и композиционные материалы SmartTextiles» БФУ им. И. Канта в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИДНЫЕ ГРУППЫ

Шурпик Д.Н.¹, Махмутова Л.И.¹, Назарова А.А.¹, Лодочникова О.А.², Стойков И.И.¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазанЦ РАН

E-mail: limakhmutova@kpfu.ru

Ключевые слова: супрамолекулярные полимеры, макроциклы, пилларарены.

Современная супрамолекулярная химия неразрывно связана с процессами молекулярного распознавания, самоорганизации и самосборки. Ключевую роль в данных процессах играют способности макроциклических соединений к образованию комплексов «гость-хозяин», что приводит к формированию различных структурных ансамблей. С каждым годом супрамолекулярная химия делает всё больше новых, перспективных открытий и делает большой шаг в своем развитии.

Сочетание достижений супрамолекулярной химии и традиционной химии полимеров привело к появлению нового класса наноматериалов, называемого супрамолекулярными полимерами. К отличительным особенностям супрамолекулярных полимеров можно отнести способность варьирования их свойств в зависимости от различных внешних стимулов (таких как изменение pH среды, температуры, излучения и т.д.). На сегодняшний день «умные» супрамолекулярные системы находят широкое применение в различных областях от электроники до медицины и фармацевтики. В последние годы, среди большого разнообразия макроциклических платформ, бурное развитие получили представители класса парациклофанов, называемые пиллар[n]арены. Интересно отметить, что пиллар[5]арены, функционализированные только по одной гидроксильной группе, обладают способностью образовывать комплексы самовключения, так и комплексы включения фрагментов заместителей в полость соседней молекулы макроцикла по принципу псевдотаксанов. Образующиеся по такому принципу агрегаты и самоассоциаты относят к супрамолекулярным полимерам. Начиная с первых работ изучения монозамещённых пиллар[n]аренов прослеживается тенденция, что введение одного алкильного или ароматического заместителя приводит к формированию супрамолекулярных полимеров, тогда как введение одного сложноэфирного фрагмента приводит к формированию комплексов самовключения. Введение же более объёмных заместителей не приводит к формированию надмолекулярных структур.

В связи с вышеизложенными, в ходе проведённого исследования нами была сформулирована и реализована концепция влияния одного амидного заместителя, введённого в макроциклическую платформу пиллар[5]арена, на процессы самоассоциации и агрегации. Впервые получены и охарактеризованы монозамещённые пиллар[5]арены, содержащие относительно короткие (до 5 атомов углерода) алкиламидные фрагменты. Комплексом физических методов показана способность синтезированных пиллар[5]аренов образовывать супрамолекулярные ассоциаты по принципу псевдотаксанов в растворах и в кристаллическом состоянии. В случае введения в структуру пиллар[5]арена линейных N,N-диэтилэтан-1,2-диамидного, N,N-диметилпропан-1,3-диамидного и N-аминоэтилморфолидного фрагментов не наблюдается формирование макроциклами комплексов самовключения. Данный факт подтверждён данными РСА.

Полученные при помощи динамического рассеяния света, двумерной DOSY ЯМР-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии экспериментальные данные указывают, что в случае макроциклов с циклическими фрагментами происходит формирование супрамолекулярных полимеров в растворе. Образование супрамолекулярных полимеров зафиксировано в кристаллическом состоянии. Продemonстрировано, что ключевую роль в формировании надмолекулярных архитектур синтезированных монозамещённых пиллар[n]аренов играют именно амидные NHR и -NR₂ фрагменты. В случае замены фрагментов -NHR и -NR₂ на метильную группу образование надмолекулярных архитектур зафиксировано не было. Полученные результаты открывают возможность использовать алкиламидные фрагменты в структуре пиллар[5]аренов в качестве настраиваемых универсальных строительных боков для формирования супрамолекулярных архитектур.

Благодарность

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан»



ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ХИТОЗАНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Шуршина А.С., Кулиш Е.И.

Уфимский университет науки и технологий

E-mail: onlyalena@mail.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, хитозан, медицина, поливиниловый спирт, смеси полимеров.

Перспективной основой для создания пленочных материалов, предназначенных для защиты ран различной этиологии, являются физиологически активные полимеры, например, хитозан (ХТЗ) и его производные. Материалы на основе ХТЗ отвечают практически всем требованиям, предъявляемым к защитным материалам. При этом одно из главных его достоинств – способность к биоразложению под действием ферментов, выделяемых раневой поверхностью. Вместе с тем способность к ферментативному разложению, как показали эксперименты, стала в некотором роде проблемой для защитного пленочного материала на основе ХТЗ, поскольку он разлагается на ране слишком быстро и за два-три дня полностью лизируется. В связи с этим ХТЗ, используемый для создания защитного пленочного материала, нуждается в модификации, цель которой – увеличение сроков службы защитного материала на ране посредством уменьшения скорости ферментативного разложения. В качестве модификаторов ХТЗ могут выступать коллоидные частицы, низкомолекулярные электролиты, спирты, а также другие полимеры. Так, например, смешение друг с другом растворов двух полимеров приводит к усилению агрегационных процессов. Однако, характер формирующихся надмолекулярных структур в случае растворов смесей полимеров, не однозначен. Этот факт определяется, в первую очередь, типом возможных межмолекулярных взаимодействий между полимерами – предпочтительностью контактов полимер1-полимер1 (гомоагрегаты) или полимер1-полимер2 (гетероагрегаты). Именно в полимерных смесях велика вероятность образования надмолекулярных структур, представляющих собой гомоагрегаты обоих полимеров, для которых характерна повышенная плотность упаковки и замедленная скорость химических превращений.

Данная работа посвящена экспериментальной оценке структурообразования в растворах индивидуальных полимеров ХТЗ и его смесей с поливиниловым спиртом. Для исследования были взяты: хитозан (ХТЗ) с M_{sd} 113 кДа и поливиниловый спирт (ПВС) марки 11/2 с M_w 35 кДа. В качестве растворителей использовали 1% уксусную кислоту (УК) и буферные растворы с $pH=3.80$, $pH=4.25$ и $pH=4.75$. Характеристическую вязкость и значение показателя агрегированности полимеров в растворе определяли с помощью вискозиметра Уббелюде при температуре 25 °С, используя подход Баранова. Для определения типа образуемых смесями полимеров агрегатов (гомоагрегаты или гетероагрегаты) использовали метод обработки вискозиметрических данных Кригбаума. Согласно Кригбауму значения параметра межмолекулярной агрегации первого полимера со вторым (Δb_{12}) могут иметь как положительные (в случае формирования гетероагрегатов) и отрицательные (в случае формирования гомоагрегатов) значения. Пленки из индивидуальных полимеров или их смесей получали методом полива 1%-ного раствора на поверхность стекла в чашке Петри. Толщина пленок контролировалась толщиномером с точностью до 0.01 мм.

В ходе работы методом вискозиметрии были определены важнейшие физико-химические параметры, характеризующие полимер-полимерную систему в растворе – характеристическая вязкость, константа Хаггинса K_h и показатель δ , характеризующий протекание агрегационных процессов. Показано, что ухудшение термодинамического качества растворителя, используемого при приготовлении пленки, сопровождается уменьшением степени ферментативного гидролиза ХТЗ в пленочном материале, т.е. приводит к увеличению сроков службы материала на раневой поверхности.

Установлено, что для изученных полимерных смесей имеет место образование агрегатов из макромолекул даже в области больших разбавлений. При этом тип образуемых агрегатов (гомо- или гетеро-) определяется природой используемого растворителя и концентрацией полимеров в исходном растворе. Установлена корреляция между характером образуемых в растворах агрегатов и некоторыми физико-химическими свойствами пленочных материалов, полученными из растворов. Показано, что в том случае, когда в растворе смесей полимеров формируются гетероагрегаты, степень ферментативного гидролиза ХТЗ, а также скорость и степень сорбции пленочными материалами паров воды больше, нежели для пленок из индивидуального полимера. В том случае, когда в растворах смесей полимеров формируются гомоагрегаты, степень ферментативного гидролиза, скорость и степень сорбции пленочными материалами паров воды, напротив, меньше.



БЛОК-СОПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОФОРМАЛЕЙ И РАЗЛИЧНЫХ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ

Шустов Г.Б.¹, Темираев К.Б.², Машуков Н.И.¹, Гринева Л.Г.¹, Шетов Р.А.¹, Хакяшева Э.В.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

²Северо-Кавказский горно-металлургический институт

E-mail: alla_7583@mail.ru

Ключевые слова: ароматические олигоформали, дихлорангидриды, блок-сополиэфиры, поликонденсация, свойства.

Методами высокотемпературной и низкотемпературной поликонденсации синтезированы блок-сополиэфиры различного состава и строения.

Синтез ароматических олигоформалей осуществляли в среде ДМСО в инертной среде путем взаимодействия избытка бисфенолята (диана или фенолфталеина) с дигалогидметилом. Для синтезированных ароматических олигоформалей определены некоторые характеристики: степень конденсации ($n = 1-20$), молекулярная масса (470-6900), содержание гидроксильных групп (0,5-7,2 %), температура размягчения (318-423 К).

В качестве дихлорангидридов использованы: дихлорангидриды фталевых кислот (терефталевой, изофталевой), дихлорангидрид терефталойл-ди-(p -оксибензойной) кислоты и дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-карбоксифенил) этилена.

Для получения блок-сополиэфиров была использована акцепторно-каталитическая поликонденсация олигоформалей с соответствующими дихлорангидридами кислот. Образование и состав полученных блок-сополиэфиров подтверждены элементным анализом, ИК-спектроскопией, турбидиметрическим титрованием.

Синтезированные блок-сополиэфиры – аморфные полимеры, растворимые в ДМСО, ДМФА, ТГФ, хлорированных углеводородах, из которых методом полива образуют прозрачные прочные и гибкие пленки.

Наибольшей температурой стеклования и термостойкостью обладают блок-сополиэфиры на основе олигоформалей фенолфталеина и дихлорангидрида терефталойл-ди-(p -оксибензойной) кислоты (468-480 К; 653-682 К). Увеличение степени конденсации олигоформала сдвигает температуру начала термоокислительной деструкции и потери 10 % массы в сторону более высоких температур. Такое повышение обусловлено уменьшением содержания термически менее стабильных сложноэфирных связей. При этом блок-сополиэфиры на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты обладают более высокой термостойкостью. Потеря 10 % массы на воздухе для однородных блок-сополиэфиров в зависимости от строения и состава находится в интервале 662-713 К.

Использование дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-карбоксифенил) этилена повышает огнестойкость синтезированных блок-сополиэфиров (КИ = 28-37), а также позволяет регулировать их растворимость в органических растворителях.

Это связано с возможностью термического структурирования ненасыщенных блок-сополиэфиров по месту двойной связи в дихлорэтиленовой группе. Процесс структурирования контролировали по интенсивности полос поглощения в области 980 см^{-1} , соответствующей двойной связи в дихлорэтиленовой группе. В качестве стандарта использовали полосу поглощения в области 900 см^{-1} , относящуюся к двойной связи ароматического ядра.

Установлена корреляция между составом, строением и физико-химическими свойствами блок-сополиэфиров. В целом полученные блок-сополиэфиры обладают прочностью и эластичностью, сохраняющимися в широком интервале температур, высокой химической стойкостью при длительном контакте с растворами минеральных кислот и щелочей, высокими диэлектрическими характеристиками в широком интервале температур, самогаснущими свойствами.

Показано, что добавление синтезированных олигоформалей в количестве 0,1 масс. % положительно влияет на физико-механические свойства ароматических полиэфиров и ПЭВП, улучшает их переработку. Синтезированные блок-сополиэфиры перспективны для промышленности пластмасс, их можно использовать в качестве пленочных и конструкционных материалов в различных отраслях техники и в быту.



БЛОК-СОПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ БИСХЛОРФОРМИАТА 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛПРОПАНА

Шустов Г.Б.¹, Темираев К.Б.², Машуков Н.И.¹, Гринева Л.Г.¹, Шетов Р.А.¹, Хакаяшева Э.В.¹

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

² Северо-Кавказский горно-металлургический институт

E-mail: alla_7583@mail.ru

Ключевые слова: блок-сополиэфиры, бисхлорформат, олигоэфиры, поликонденсация, свойства.

Синтез и исследование свойств поликонденсационных блок-сополимеров, состоящих из близких по химическому строению блоков, остается малоизученной областью и представляет научный и практический интерес. В настоящей работе для синтеза олигоэфиров использован метод высокотемпературной поликонденсации динатриевой соли 4,4'-диоксидифенилпропана (диана) или 3,3'-ди(4-оксифенил)фталата (фенолфталеина) с 4,4'-диоксидифенилсульфоном или метиленхлоридом.

Синтез олигоэфиров осуществляли по реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре в среде безводного диполярного апротонного растворителя – диметилсульфоксида в атмосфере азота (аргона).

Среднюю степень поликонденсации n олигомеров рассчитывали по уравнениям:

$$n = \frac{1}{q} \text{ и } q = \frac{N_1}{N_2} - 1,$$

где N_1 – число молей дифенола; N_2 – число молей дигалоидсоединения; q – избыток дифенола.

Для синтеза блок-сополиэфиров были использованы олигоэфирформаль на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и метиленхлорида и олигоэфирсульфон на основе фенолфталеина и 4,4'-дихлордифенилсульфона со степенью поликонденсации 10. Синтез блок-сополиэфиров проводили методом низкотемпературной поликонденсации в среде дихлорэтана с использованием триэтиламина в качестве акцептора-катализатора. Возможна также межфазная поликонденсация. В качестве кислотного компонента использовали бисхлорформат 4,4'-диоксидифенилпропана. По мере увеличения содержания блоков олигоэфирформала температура стеклования блок-сополиэфиров снижается, что, вероятно, связано с повышением гибкости цепи макромолекулы и одновременно с ослаблением межцепного взаимодействия за счет снижения содержания сильнополярных остатков фенолфталеина и бифенилсульфоновых фрагментов. Блок-сополиэфиры обладают высокими диэлектрическими характеристиками ($\tan \delta = 0,005-0,008$; $\epsilon' = 2,8-2,9$ при частоте 1 МГц; $\tan \delta = 0,0075-0,026$; $\epsilon' = 2,72-2,9$ при частоте 1 кГц) и остаются стабильными до температуры стеклования (в интервале 383-493 К) в зависимости от состава блок-сополиэфира.

Полученные блок-сополиэфиры хорошо растворимы в амидных растворителях, 1,4-диоксане, хлорированных углеводородах и образуют прозрачные и прочные пленки методом полива из раствора. Температуры стеклования блок-сополиэфиров на основе диана, олигоэфирформала и бисхлорформата находятся в области 383-423 К в зависимости от состава. Потеря 10 % массы на воздухе у блок-сополиэфиров происходит при 628-668 К в зависимости от состава; значения температуры потери 10 % массы равно или на 25-40 градусов выше по сравнению с поликарбонатом на основе диана. Обращает на себя внимание высокий индекс расплава блок-сополиэфира, содержащего 10 масс. % олигоэфирформала, что выше соответствующей величины блок-сополиэфиров другого состава. Наиболее термостабильными являются блок-сополиэфиры, содержащие 5 и 70 масс. % олигоэфирформала.

В пленочных образцах блок-сополиэфира в области содержания 10 масс. % олигоэфирформала наблюдается понижение плотности. При содержании 5 масс. % олигоэфирформала наблюдается явление, подобное антипластификации. Дальнейшее увеличение содержания олигоэфирформала приводит к появлению эффектов, обычных для внутримолекулярной пластификации – снижению температуры стеклования и увеличению содержания гибкого фрагмента – олигоэфирформала (с 423 до 383 К в зависимости от состава). Увеличение содержания олигоэфирформала до 30 и более масс. % приводит к повышению устойчивости блок-сополиэфиров к воздействию 40%-ного раствора гидроксида калия, а блок-сополиэфир, содержащий 70 масс. % олигоэфирформала, имеет минимальную величину падения приведенной вязкости (4 %). Блок-сополиэфиры обладают высокими значениями индекса расплава и могут легко перерабатываться литьем под давлением и экструзией. Возможна их вторичная переработка из расплава.



ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГАЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Щербакова Л.А., Петрикова Е.А., Гордиенко М.Г.

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

E-mail: shcherbakova.l.a@muctr.ru

Ключевые слова: биополимеры, распылительная сушка, ингаляционные композиции, пролонгированное высвобождение.

Ингаляционная доставка лекарственных средств с использованием полимерных микрочастиц представляет собой перспективную стратегию повышения эффективности терапии туберкулеза. Данный подход позволяет увеличить биодоступность лекарственных веществ в легочной ткани, обеспечить пролонгированное высвобождение активного фармацевтического ингредиента (АФИ), а также снизить системные побочные эффекты. Для получения полимерных микрочастиц могут использоваться различные биоразлагаемые и биосовместимые полимеры.

В рамках данного исследования были разработаны ингаляционные композиции с пролонгированным высвобождением изониазида, в которых в качестве полимерной матрицы использовались полимолочная кислота (ПМК), полимолочная-со-гликолевая кислота (ПМГК) и поликапролактон (ПКЛ). Порошковые ингаляционные композиции были получены в два этапа, путем формирования двойной эмульсии (вода/масло/вода) с последующей распылительной сушкой.

С целью повышения эффективности проведения экспериментальной работы и обеспечения достоверности результатов исследования был разработан сложный план, совмещенный с двумя латинскими квадратами. В соответствии с матрицей планирования, а также количественными составами исходных компонентов было наработано 16 образцов, в которых варьировали: концентрация порообразователя (0,5; 1; 1,5; 2%); тип полимера (ПМК; ПМГК; ПКЛ; ПКЛ:ПМК); отношение водной и масляной фаз в первичной эмульсии (1/5; 1/10 масс/масс); время обработки первичной эмульсии ультразвуком (60; 30 с); интенсивность гомогенизации вторичной эмульсии (6000; 3000 об/мин); длительность гомогенизации вторичной эмульсии (60; 30 с); температура сушильного агента на входе в камеру (150; 180 °С); расход сжатого воздуха, подаваемого на форсунку (601; 473 л/ч).

Для водной фазы первичной эмульсии готовился на ледяной бане раствор карбоната аммония с изониазидом. Для масляной фазы растворяли необходимый полимер в хлористом метиле. В объем масляной фазы с полимером тонкой струйкой вливалась водная фаза с порообразователем и изониазидом и обрабатывалась погружным ультразвуковым гомогенизатором. Для формирования вторичной эмульсии в стакан с раствором ПВС 1% тонкой струйкой вливалась первичная эмульсия, смесь гомогенизировалась с помощью смесителя типа «ротатор-статор». Ёмкость с образцом оставляли на магнитной мешалке на 2 часа при перемешивании для испарения органического растворителя. Полученная суспензия высушивалась с помощью распылительной сушки.

Аналитические исследования полученных порошковых композиций были проведены непосредственно после завершения процесса распылительной сушки, а также через 2 недели, 6 и 12 месяцев хранения в стрессовых условиях ($T = 40\text{ °C}$; $\omega = 70\%$).

На основании полученных данных, было установлено, что наилучшими характеристиками обладает образец, полученный при условиях: тип полимера ПКЛ:ПМК; первичная эмульсия: отношение М/В – 1/10 масс/масс; порообразователь – 2%; время обработки ультразвуком – 60 с; интенсивность гомогенизации и время обработки вторичной эмульсии – 3000 об/мин и 30 с; температура сушильного агента на входе в камеру – 150 °С; расход сжатого воздуха на форсунку – 601 л/ч. Характеристики образца: выход продукта 70,81 %; насыпная плотность менее 0,3 г/см³; медианный размер 2,5 мкм; остаточное влагосодержание 5 %. Хранение ингаляционной композиции в стрессовых условиях не привело к значимому изменению размеров частиц, что свидетельствует о стабильности полученного материала.

Определение профиля высвобождения изониазида из ингаляционной композиции проведено методом диализного мешка. Диализный мешок, содержащий 50 мг ингаляционной композиции, погружали в фосфатно-буферный солевой раствор, с поддержанием температуры в системе 37 °С. Высвобождение АФИ оценивали путем отбора аликвоты через 15, 30, 45, 60 и 300 минут с последующим спектрофотометрическим определением концентрации изониазида. Экспериментально установлено, что высвобождение изониазида характеризуется линейным профилем, достигая спустя 5 часов максимального значения $89 \pm 9\%$.

Благодарность

Исследование выполнялось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0003.



УДК 66.017

САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ, АНТИМИКРОБНЫЕ И АДГЕЗИВНЫЕ К ТКАНЯМ ГИДРОГЕЛИ ХИТОЗАНА И ОКИСЛЕННОГО ПУЛЛУЛАНА, НАПОЛНЕННЫЕ ГЕНТАМИЦИНОМ, ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Элангвэ К.Н.^{1,2}, Успенская М.В.^{2,3}, Олехнович Р.О.^{2,3}

¹ Университет ИТМО

² Санкт-Петербургский государственный университет

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

E-mail: collinselangwe@gmail.com

Ключевые слова: инъекционный гидрогель, адгезия тканей, самовосстановление, хитозан, альдегид пуллулана, антибактериальная активность.

Гидрогели, предназначенные для эффективного заживления ран, должны демонстрировать надежную адгезию к динамическим тканям, сохраняя при этом структурную целостность. Однако многие разработанные гидрогели не обладают достаточной адгезией к тканям, что ограничивает их защитные и регенеративные возможности. Гидрогели, обладающие как адгезивными, так и самовосстанавливающимися свойствами, представляют собой многообещающий материал, позволяющий обеспечить конформное покрытие ран и устойчивую функциональность при механическом напряжении. В этом исследовании изучалось влияние соотношения полимеров на адгезивные, антибактериальные и реологические свойства гидрогелей хитозана (CS)/окисленного пуллулана (APUL). Химическая модификация пуллулана была подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Оценка гидрогелей включала реологический анализ, характер набухания и антибактериальную активность.

Результаты показали прочность адгезии к тканям (16–30 кПа), при этом адгезия была обоснована образованием основания Шиффа между альдегидными и аминогруппами. Гидрогели обладали быстрым самовосстановлением и регулируемыми механическими свойствами, которые коррелировали с концентрацией полимера. Антибактериальная активность, оцененная с помощью диско-диффузионного метода, значительно проявилась против *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) как для гидрогелей с гентамицином, так и для гидрогелей без него, в то время как ингибирование *Escherichia coli* (*E. coli*) требовало включения гентамицина. Эти результаты подчеркивают потенциал гидрогелей CS/APUL как многофункциональных биоматериалов для раневых повязок, тканевых клеев и локализованной доставки лекарств, особенно в динамических и подверженных инфекциям раневых средах.



СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТАКРИЛАТА ОКМ-2 С ДОБАВКОЙ ИЗОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА

Юдин В.В., Храмова Д.В., Ковылин Р.С., Чесноков С.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

E-mail: yudin@iomc.ras.ru

Ключевые слова: фотополимеризация, композиционные материалы, радикальная полимеризация.

Получение полимеров с заданными характеристиками — важная задача современной химии. В настоящее время множество исследований направлено на разработку способов получения пористых, монолитных и композиционных материалов, применяемых в электронике, медицине, биоинженерии, хранении газов и создании мембран. Композиционные материалы (КМ) могут быть получены путём введения наполнителя (порошок, волокна) в расплав полимера или полимеризацией мономера в присутствии наполнителя. Особое внимание привлекают КМ на основе пористых полимеров. Один из методов получения мезо- и макропористых полимеров — радикальная полимеризация. Этот метод включает отверждение гомогенной смеси мономера и порообразующего растворителя. Для эффективного порообразования необходимо, чтобы порообразующий растворитель образовывал гомогенную смесь с исходными компонентами и был термодинамически плохим растворителем для синтезируемого полимера. Пористая структура формируется за счёт фазового разделения полимера и порообразователя. Далее, объём пор полимерного материала может быть заполнен другим составом, который затем отверждается, образуя КМ в две стадии. Эффективность процессов фазового разделения определяется термодинамической совместимостью полимера и порообразователя. Величину термодинамического сродства можно оценить с помощью параметров растворимости Гильдебранда (δ) для полимера и порообразователя. Чем больше разница между δ_n (параметр растворимости полимера) и δ_p (параметр растворимости порообразующего растворителя), тем меньше их термодинамическое сродство, и эффект фазового разделения проявляется сильнее. Ранее было показано, что полимеризация диметакрилата этиленгликоля в присутствии алифатических спиртов и олигокарбонатдиметакрилата (ОКМ-2) в присутствии диалкилфталатов приводит к порообразованию при условии $\Delta\delta = |\delta_n - \delta_p| > 3 \text{ МПа}^{1/2}$.

Мы предлагаем метод получения КМ, основанный на совместной фотополимеризации ди- и монометакрилата, в котором, при выполнении условий порообразования ($\Delta\delta > 3$) и существенной разнице в активности компонентов, происходит микрофазовое разделение полимеризующейся системы, с вытеснением менее активного мономера в отдельную фазу и его последующей полимеризацией. В ходе такого процесса формируется трёхмерный каркас из одного полимера, внутри которого образуется каркас второго полимера. Факт формирования пористой структуры на начальном этапе фотополимеризации композиции, состоящей из двух мономеров, может быть зарегистрирован различными методами и служит однозначным свидетельством возможности реализации описанного процесса. Для исследования возможности реализации этого способа проведены сравнительные кинетические исследования фотополимеризации диметакрилатов и ряда виниловых мономеров под действием инициаторов хинонового типа. Объектами исследования выбраны один из наиболее активных диметакрилатов ОКМ-2 и монометакрилат с относительно низкой реакционной способностью изо-децилметакрилат (ИДМА). Была синтезирована серия композиционных материалов из ОКМ-2 с различным содержанием ИДМА.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке российского научного фонда, грант РНФ № 25-23-00702.



УДК 66.081.63

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕТУЧИХ СОРАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ РАЗМЕРА ПОР МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Юшкин А.А., Небеская А.П., Балынин А.В., Шворобей Ю.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: halex@ips.ac.ru

Ключевые слова: мембрана, ультрафильтрация, нефть, растворитель, асфальтены, разделение, полиакрилонитрил, размер пор.

В качестве полимерного материала для приготовления ультрафильтрационных мембран широкое применение нашел полиакрилонитрил (ПАН) из-за его стабильности в органических растворителях, хороших механических и пленкообразующих свойств и устойчивости к засорению. ПАН является более гидрофильным материалом по сравнению с другими часто используемыми мембранными полимерами, и как следствие меньше подвержен засорению органическими веществами. Это делает мембраны из ПАН наиболее подходящим для применения в процессах нефтехимии. Разделительные задачи в нефтехимии часто связаны с необходимостью отделения соединений с молекулярным весом 1000-5000 г/моль, например, асфальтенов или гомогенных катализаторов. В то же время, достижение молекулярного веса отсека ниже 5000 г/моль при получении мембран из ПАН является нетривиальной задачей.

Размер поверхностных пор и пористость мембраны зависят от относительной скорости диффузии растворителя и осадителя. Состав формовочного раствора, условия осаждения и состав коагуляционной ванны влияют на параметры фазового распада, и как следствие на характеристики получаемых мембран. Для изготовления нанофильтрационных мембран в формовочный раствор могут быть добавлены летучие соединения, такие как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран (ТГФ), однако данные соединения являются мягкими осадителями для ПАН.

В данной работе были проанализированы параметры растворимости Хансена для широкого спектра соединений, рассчитаны величины радиусов взаимодействия в пространстве Хансена по отношению к ПАН. Были отобраны 4 наиболее подходящих мягких осадителя: ацетон, ТГФ, 1,4-диоксан и этилацетат. Для данных соединений были построены фрагменты диаграмм фазового состояния псевдотрехкомпонентных смесей, содержащих полимер, воду и растворитель. Показано, что добавление выбранных соединений во всех случаях смещает бинадаль влево, что свидетельствует об ухудшении качества соразтворителя по отношению к полимеру. Ухудшение качества растворителя за счет добавления осадителя изменяется в ряду 1,4-диоксан < ацетон $\approx$ ТГФ < этилацетат, что хорошо согласуется с наблюдениями сделанными при анализе параметров Хансена.

Исследована кинетика осаждения полимерных растворов различного состава. Для всех исследуемых систем наблюдался рост пальцевидных пустот с постепенным их прорастанием в глубь образца по мере движения фронта структурообразования, связанного с постепенной диффузией воды вглубь полимерного раствора. На основе полученных данных были построены кинетические кривые, показывающие разницу между различными соединениями. Была оценена скорость движения фронта структурообразования которая изменяется в ряду ДМСО (14.6 мкм/сек) = ДМСО + 40% ацетон (14.1 мкм/сек) < ДМСО + 30% ЭА (11 мкм/сек) < ДМСО + 40% 1,4-диоксан (6.1 мкм/сек) = ДМСО + 40% ТГФ (5.3 мкм/сек).

Получены образцы плоских мембран из ПАН. Анализ СЭМ изображений полученных мембран, показал, что увеличение доли содержания мягкого соразтворителя при неизменной концентрации ПАН в растворе приводит к образованию губчатой структуры в случае ДМСО, при этом в случае НМП структура макропустот практически не менялась. По мере увеличения доли мягких осадителей размер пор существенно снижался причём эффект зависел от используемого осадителя и изменялся в ряду 1,4-диоксан < ацетон = ТГФ < ЭА. Причём в случае НМП снижение размера пор было более выраженным. Проницаемость полученных мембран по воде изменялась аналогичным образом снижаясь с 91 и 143 л/(м²·ч·атм) для мембран из растворов ДМСО и НМП соответственно до 32 и 66 л/(м²·ч·атм) при добавлении 1,4-диоксана, 9.3 и 26.5 л/(м²·ч·атм) в случае ТГФ, 10.8 и 27.8 л/(м²·ч·атм) в случае ацетона и 3.6 и 15.5 л/(м²·ч·атм) в случае этилацетата.

Для выбранных мембран исследован процесс фильтрации нефти. При фильтрации нефти мембраны задерживали около 99% асфальтенов. Наряду с асфальтенами снижалось содержание тяжёлых металлов. Были исследованы процессы засорения и последующей регенерации мембран. Показано, что засорение мембран имеет в основном обратимый характер. Исследование поверхности мембран до и после фильтрации с помощью ИК-спектроскопии показало, что засорение мембраны происходит алифатическими и ароматическими соединениями, преимущественно асфальтенами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 24-29-00851



СОПОЛИМЕРЫ ФЛУОРЕНА И ДИКАРБОНИТРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА И ФЕНАНТРЕНА – МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ И ХЕМОСЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ

Якиманский А.А.¹, Чулкова Т.Г.¹, Лыпенко Д.А.², Тамеев А.Р.², Якиманский А.В.¹

¹ Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

E-mail: antonyyakimanskiy@yandex.ru

Ключевые слова: поликонденсация по Сузуки, ОСИД, СИС, фотодиоды, хемосенсоры.

В работе получены новые сополимеры 9,9-диоктилфлуорена и серии дикарбонитрильных производных стильбена и фенантрена, изучены их фото- и электролюминесцентные свойства, а также исследована возможность их применения в роли фоточувствительного слоя в органических фотодиодах.

Известно, что сополифлуорены выделяются среди π -сопряженных полимеров благодаря своим фото- и электролюминесцентным свойствам, и термической и химической стабильности. Основным методом получения сополифлуоренов является поликонденсация по Сузуки, которая позволяет вводить в основную цепь полимера различные по своим свойствам фрагменты и получать материалы с заданными характеристиками. Дикарбонитрильные производные стильбена и фенантрена обладают выраженными электронакцепторными свойствами, что позволяет не только добиться частичного или полного переноса заряда и значительного Стоксова сдвига люминесценции, но и способствует электронной проводимости получаемого материала.

С помощью поликонденсации по Сузуки как в классическом исполнении в инертной атмосфере, так и в открытой системе, мы получили серии сополимеров 9,9-диоктилфлуорена и дикарбонитрильных производных стильбена и фенантрена. Мы изучили влияние природы и количества вводимых сомономеров на характер фотолюминесценции растворов и пленок полимеров и их электролюминесцентные свойства. Полученные сополимеры были опробованы в роли фоточувствительного слоя в комбинации с N,N'-ди(2-этилгексил)-3,4,9,10-перилендикарбоксимидом (PTCDI). Мы также исследовали возможные пути применения полученных сополимеров в качестве сенсоров на β -лактамазу.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-43-00060).



УДК 66.095.26

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДОМ ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

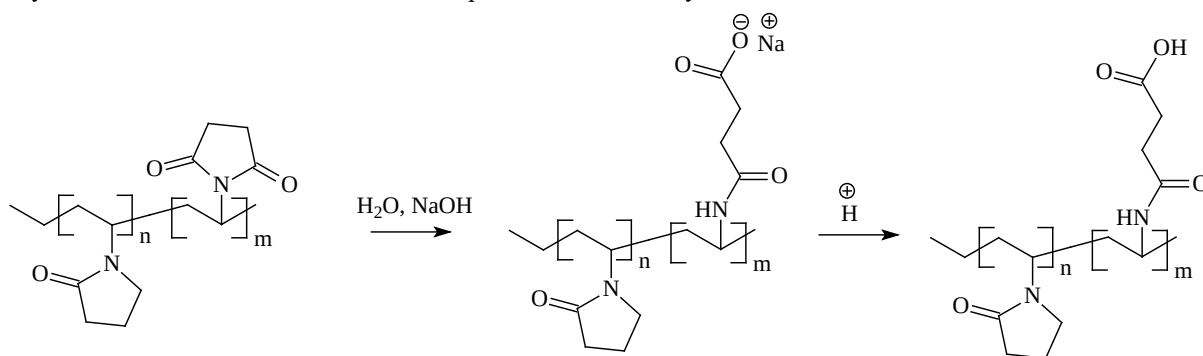
Яковлев В.В., Хиль А.М., Гостев А.И., Оскорбин А.А., Сивцов Е.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: yakovlev8t@gmail.com

Ключевые слова: радикальная сополимеризация, полимеры N-винилпирролидона, физиологически активные полимеры, контролируемая радикальная полимеризация.

Идее совмещать уникальные свойства полимеров с физиологической активностью низкомолекулярных соединений недавно исполнилось 70 лет, прошедших с момента выхода в свет исторической работы Хорста Яцкевича в 1954 г. В ней описано, как повлияла на длительность нахождения в организме крыс мескалина прививка его на сополимер N-винилпирролидона (ВП) с акриловой кислотой через пептидный мостик. Мескалин, введенный в полимерной форме, обнаруживался в моче в течение 17 дней против 16 часов для низкомолекулярного препарата. В России тема применения полимеров в составе лекарственных форм берет начало с монографии Ушакова С.Н. 1962 г «Синтетические полимеры лекарственного назначения». Сегодня, однако, пролонгирование действия низкомолекулярных активных фармацевтических ингредиентов путем присоединения их к водорастворимому полимеру ассоциируется с моделью, предложенной в 1975 г Хельмутом Рингсдорфом. Этой модели в полной мере соответствуют полимеры ВП с N-виниламидоуксусной кислотой (ВАУК), легко получающиеся щелочным гидролизом с последующим ионным обменом из сополимеров ВП с N-винилсукцинимидом:



Сополимеры ВП с ВАУК отличаются от аналогичных сополимеров ВП с акриловой и кротоновой кислотами гораздо более низкой токсичностью и наличием спейсера, содержащего амидную связь, способную к гидролизу. Мы считаем, что сополимеры ВП с ВАУК являются сильно недооцененными в качестве водорастворимых полимерных матриц медико-биологического назначения, а их потенциал многообещающим. Поэтому в данной работе изучены возможности синтеза сополимеров ВП с ВСИ – прекурсоров сополимеров ВП с ВАУК методами классической и контролируемой радикальной полимеризации.

В классической радикальной полимеризации молекулярную массу сополимеров регулировали, изменяя концентрации мономеров и инициатора согласно хорошо известной зависимости. Таким образом могут быть получены полимеры с молекулярной массой 10-100 кДа. Однако такие сополимеры характеризуются широким и полимодальным молекулярно-массовым распределением. Это может быть серьезной проблемой при парентеральном введении макромолекулярных лекарственных форм в организм (например, инъекцией) из-за наличия высокомолекулярной фракции, не способной выводиться из организма почечной экскрецией. Для полученных классической радикальной полимеризацией образцов впервые были определены теплофизические свойства: температура стеклования и термостабильность. Оба свойства увеличиваются с ростом содержания звеньев ВСИ в сополимере.

Для получения сополимеров с узким молекулярно-массовым распределением была осуществлена контролируемая радикальная сополимеризация ВП с ВСИ с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT полимеризация) в присутствии агента передачи цепи – дибензилтринитиокарбоната (БТК). БТК сильно снижает скорость полимеризации и не позволяет получить полимеры с практически интересными выходами. Решение этой проблемы было найдено в замене БТК полимерным агентом обратимой передачи цепи – тем же самым сополимером ВП с ВСИ, но полученном при высоких концентрациях и БТК и источника свободных радикалов – динитрила азобисизомасляной кислоты.



ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОЛОКОН НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

Якупов Р.П.^{1,2,3}, Бузько В.Ю.^{1,2,3}, Сухно И.В.³

¹Кубанский государственный университет

²Кубанский государственный технический университет

³Кубанский государственный аграрный университет

E-mail: yakupov@nano-fiber.ru

Ключевые слова: электроформование, ферриты, фотокатализ.

Гуминовые вещества, представляющие собой сложные органические соединения природного происхождения, являются неотъемлемым компонентом природных вод, формируя их химический и биологический баланс. Однако в процессе водоподготовки, особенно на этапах, связанных с использованием ультрафиолетового излучения или химического окисления, эти соединения способны участвовать в реакциях с образованием токсичных побочных продуктов, таких как галогенорганические вещества и свободные радикалы. Данные процессы не только снижают эффективность водоочистки, но и создают риски для экосистем и здоровья человека. В связи с этим разработка экологически безопасных методов деградации гуминовых веществ представляет собой актуальную научно-практическую задачу.

Фотокаталитическое разложение загрязнителей под действием видимого света с использованием наноструктурированных ферритовых материалов является перспективной альтернативой традиционным технологиям. Никель-цинковые ферриты $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, синтезированные в виде волокон методом электроформования, сочетают в себе уникальные свойства: узкую запрещенную зону, обеспечивающую активацию под видимым светом, высокую удельную поверхность благодаря волокнистой морфологии, а также ферромагнитные характеристики, позволяющие легко отделять катализатор от реакционной среды с помощью внешнего магнитного поля. Эти преимущества делают их технологически превосходящими классические фотокатализаторы на основе TiO_2 или ZnO , требующие УФ-излучения и дополнительной очистки от частиц фотокатализатора.

В рамках настоящего исследования впервые проведено детальное изучение фотокаталитической активности волокон $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0-1$, шаг 0.1) по отношению к гуминовым кислотам в условиях синего света ($\lambda = 440$ нм). Синтез материалов осуществлялся методом электроформования из водных растворов нитратов металлов с последующим отжигом при $600^\circ C$ в атмосфере воздуха. Полученные волокна характеризовались методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии диффузного отражения. Фотокаталитические эксперименты проводились в модельной системе, имитирующей природные воды: водный раствор гуминовых кислот с концентрацией $4 \cdot 10^{-6}$ мг/л, катализатор (дозировка 1 г/л), источник света — светодиодная сборка мощностью 15 Вт с пиком излучения при 440 нм. Контроль концентрации гуминовых веществ осуществлялся спектрофотометрически по изменению оптической плотности.

Результаты показали, что максимальная эффективность деградации наблюдается для составов с $x = 0.3, 0.4$ и 0.5 , где за 210 минут экспозиции достигнуто разложение 40.3%, 42.1% и 49.9% загрязнителя соответственно. Данные значения коррелируют с минимальной шириной запрещенной зоны для этих образцов ($E_g = 1.80, 1.76$ и 1.77 эВ), что подтверждает зависимость фотокаталитической активности от электронной структуры материала. Снижение E_g облегчает генерацию электрон-дырочных пар под действием света, усиливая окислительные реакции на поверхности катализатора.

Циклические испытания продемонстрировали сохранение эффективности деградации органических соединений в диапазоне 85–96% от первоначальной активности, что свидетельствует о высокой регенерационной способности материала. Рентгенофазовый анализ подтвердил отсутствие структурных изменений в кристаллической решетке ферритов после фотокаталитических процессов.

Дополнительным технологическим преимуществом синтезированных волокон выступает их ферромагнитный характер, обусловленный значениями намагниченности насыщения ($M_s = 48-52$ emu/g). Данное свойство обеспечивает эффективное магнитное сепарирование катализатора из реакционной среды, снижая эксплуатационные потери и упрощая процесс рекуперации.

Полученные результаты демонстрируют, что волокна $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ обладают потенциалом для создания фотокаталитических систем видимого диапазона, совмещающих высокую эффективность, экологическую безопасность и технологичность. Перспективным направлением дальнейших исследований является оптимизация пористой структуры волокон для увеличения доступности активных центров, а также тестирование катализатора в реальных условиях с учётом комплексного состава природных вод.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023–0006).



УДК 678.743.21

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Зюзин А.М., Янцен Н.В., Гостюшов С.С.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва

E-mail: nikitos13rus@mail.ru

Ключевые слова: поливинилиденфторид, технический углерод, полимерный композит, модуль Юнга, удельное сопротивление.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) имеет широкую область применения и активно используется в производстве: в машиностроении, изготовлении электрооборудования, в строительстве и других сферах. Перспективным представляется применение ПВДФ в качестве материала для изготовления кабельных оболочек, пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрических материалов и приборов на их основе.

Целью данной работы являлось исследование влияния содержания технического углерода (ТУ) на механические и электрические характеристики полимерных композитов с матрицей из ПВДФ. Содержание v технического углерода менялось от 0 до 35 вес.%. Механические характеристики определялись с помощью машины для механических испытаний Autograph AG-100kNX. Удельное электрическое сопротивление образцов измерялось методом вольтметра-амперметра по двухзондовой схеме при комнатной температуре.

Как следует из результатов исследований при увеличении содержания ТУ v в области перколяции от 5 до 10 вес.% происходит резкое уменьшение (на восемь порядков) удельного сопротивления ρ композита. При дальнейшем увеличении содержания ТУ наблюдается более плавное уменьшение удельного сопротивления. Поведение зависимости $\rho(v)$ удовлетворительно описывается соотношениями, следующими из классической теории перколяции, $\rho(v) \sim (v^* - v)^s$ для значений v ниже порога перколяции v^* и $\rho(v) \sim (v - v^*)^{-t}$ для v выше этого порога. Здесь t и s — критические индексы.

Влияние содержания ТУ в композите на его физико-механические характеристики носит иной характер. Увеличение содержания ТУ повышает упругость и хрупкость композита. Обнаружено, что модуль Юнга E , рассчитанный для области упругих деформаций, линейно возрастает при увеличении содержания ТУ в композите. Зависимость $E(v)$ можно описать как $E(v) = E_0 + \beta v$ во всем исследованном интервале концентраций. Введение в композит даже небольшого количества ТУ ($v = 5\%$), приводит к резкому уменьшению величины относительного удлинения, соответствующего разрыву образца композита. Это объясняется нарушением структуры композита в результате введения в него дисперсного наполнителя — технического углерода.



ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Пономаренко С.А.^{1,2}

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

E-mail: ponomarenko@ispm.ru

Ключевые слова: полимерные полупроводники, диэлектрики, подложки, полимеры с системой сопряженных связей, донорно-акцепторные полимеры, органическая электроника.

Органическая электроника – это быстроразвивающаяся область науки и техники, основанная на уникальных свойствах некоторых полимеров, олигомеров и малых молекул, обладающих системой сопряженных связей, проводить электрический ток, проявляя при этом свойства проводников или полупроводников. Это позволяет получать легкие, гибкие, растяжимые, прозрачные устройства недорогими печатными методами на соответствующих полимерных подложках, проявляющих диэлектрические свойства, с нанесенными на них тонкими покрытиями из проводящих полимеров или композитных материалов на их основе.

В докладе будут рассмотрены актуальные требования к полимерам и полимерным композитным материалам, используемых для получения различных устройств органической электроники и приведены конкретные примеры таких материалов, разрабатываемых в ведущих мировых научных центрах. Среди таких устройств следует выделить органические полевые транзисторы (ОПТ) и различные сенсоры на их основе, органические солнечные батареи (ОСБ) и фотодетекторы, органические светоизлучающие диоды (ОСИД) и транзисторы (ОСИТ). Для каждого из вышеупомянутых устройств существуют свои требования к используемым в них полупроводниковым функциональным материалам как в части основной характеристики полупроводников – подвижности носителей зарядов, так и в других свойствах, включая ширину запрещенной зоны, граничные уровни молекулярных орбиталей, способность поглощать или излучать свет в определенной спектральной области и др. При этом особые требования предъявляются и к используемым в органической электронике полимерным подложкам – высокая термо- и термостойкость, низкая шероховатость, малая толщина и ее равномерность, прозрачность, высокие барьерные свойства.

Для ОПТ наиболее важным требованием к используемым в них полимерным полупроводникам является высокая подвижность носителей зарядов ($1 \text{ см}^2/\text{Вс}$ и более), а также возможность наносить все слои печатными методами. Для этого иногда применяют смеси высокоэффективных растворимых органических полупроводников с обычными полимерами, проявляющими диэлектрические свойства.

Для ОСБ, в которых для повышения эффективности используют смеси двух и более сопряженных полимеров, олигомеров или малых молекул, с образованием объемного гетероперехода, ключевыми является поглощение функционального материала в максимально широкой части видимого и ближнего ИК спектра, а также согласование уровней граничных молекулярных орбиталей между собой и с работой выхода электродов, которой также можно управлять путем введения тех или иных тонких интерфейсных полимерных слоев. Синтез новых полимерных полупроводников, использование донорно-акцепторных фрагментов и нефуллереновых акцепторов на их основе, а также оптимизация структуры устройств позволили добиться высокой эффективности преобразования солнечного света в ОСБ, превышающей 20%.

Для ОСИД ключевое значение имеет эффективность люминесценции используемых в них функциональных материалов, для повышения которой часто используют допирование полимерной матрицы более эффективными светоизлучающими малыми молекулами, вводят дополнительные инжекционные, транспортные и блокирующие слои. При этом наиболее перспективным подходом является использование эффекта термически активированной задержанной флуоресценции, теоретически позволяющим добиться внутренней квантовой эффективности до 100%.

При этом для всех вышеупомянутых типов устройств органической электроники важна высокая стабильность используемых в них органических и полимерных полупроводников, которая в первую очередь определяется значениями уровней их граничных молекулярных орбиталей, но также зависит и от их фазового состояния, температур стеклования и плавления, наличия низкотемпературных фазовых переходов и условий эксплуатации устройства. Для ОСБ и ОСИД особые требования предъявляются к их защите от кислорода и влаги воздуха путем инкапсуляции материалами, в том числе полимерными композитами, имеющими высокие барьерные свойства (до $10^{-5} \text{ см}^3/\text{м}^2/\text{сутки}$). При этом ОПТ в отсутствие инкапсуляции могут использоваться как высокочувствительные сенсоры на различные газы, как в сухой, так и во влажной атмосфере, или на биоаналиты в жидкости (в конфигурации ОПТ с электролитическим затвором или электрохимического транзистора).

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Госзадания, тема FFSM-2024-0003.



УДК 54

НАНО ПРОТИВ МАКРО: МАЛЫЙ РАЗМЕР ИМЕЕТ ЗНАЧЕНИЕ

Аринштейн А.

Технион — Израильский технологический институт

E-mail: mearin@technion.ac.il

Ключевые слова: электроспиннинг, полимерные нановолокна, поведение в зависимости от размера, надмолекулярная структура.

Обсуждаются некоторые нерешенные проблемы, связанные с полимерными материалами уменьшенных размеров. Такие объекты обладают исключительными физическими свойствами по сравнению с их макроскопическими аналогами. Лекция будет посвящена механическим и термодинамическим свойствам полимерных нановолокон, полученных методом электроспиннинга, которые в последнее время привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам. Более конкретно, электроспиннинговые полимерные нановолокна демонстрируют так называемое «поведение, зависящее от размера», когда термомеханические свойства материала начинают зависеть от диаметра волокон, если их диаметры достаточно малы. Например, наблюдалось резкое увеличение модуля упругости полимерных нановолокон, когда их диаметр опускался ниже определенного значения. Термодинамические свойства полимерных нановолокон также зависят от размера. Например, на температурную зависимость модуля упругости большое влияние оказывает диаметр волокна, наблюдается изменение температур стеклования и плавления и т. д.

Механический (макроскопический) анализ не смог дать удовлетворительных объяснений механизмам, управляющим такими особенностями, что потребовало детального микроскопического изучения рассматриваемых систем. Представлена гипотеза, восполняющая существующие пробелы в знаниях. Ключевой момент предлагаемых предположений основан на концепции ограничения: предполагается, что поведение, зависящее от размера, связано с ограничением неравновесной сверхмолекулярной микроструктуры электроспиннинговых полимерных нановолокон, которая формируется в процессе их изготовления (A. Arinstein, M. Burman, O. Gendelman, and E. Zussman // *The effect of supermolecular structure on polymer nanofiber elasticity*. Nature Nanotechnology – 2007. – Vol. 2, – P. 59–62 и A. Arinstein // *Confinement mechanism of electrospun polymer nanofiber reinforcement*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics – 2013. – Vol. 51 (9), – P. 756–763 A. Arinstein // *Confinement mechanism of electrospun polymer nanofiber reinforcement*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics – 2013. – Vol. 51 (9), – P. 756–763).

Кроме того, представлен краткий обзор, посвященный истории разработки и развития метода электроспиннинга.

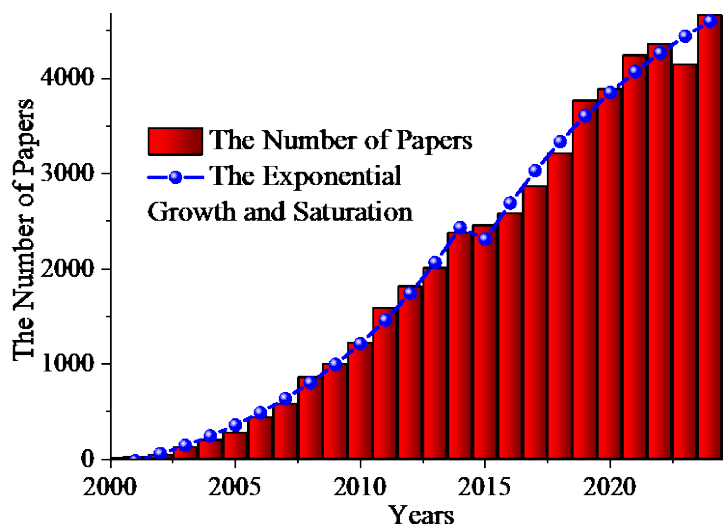


Рисунок 1. Количество статей, найденных в сервисе Web of Science в результате поиска по ключевому слову «электроспиннинг» (A. Arinstein. *Electrospun Polymer Nanofibers* -198 p. Pan Stanford Publishing, 2018. (Hardcover) ISBN 978-981-4745-27-7, (eBook) ISBN 978-1-315-36462-9)



МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТВЕТ РАКОВЫХ И ЗДОРОВЫХ КЛЕТОК IN VITRO ПРИ ИНКУБАЦИИ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫМИ НОСИТЕЛЯМИ ЛЕКАРСТВ

Анисимов Р.А.¹, Абалымов А.А.², Калинова А.Е.¹, Садовников А.В.¹, Ломова М.В.¹

¹ Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского

² Fudan University

E-mail: roman.a.anisimov@gmail.com

Ключевые слова: тераностика, ватерит, магнетит, бриллюэновская спектроскопия, клеточная биология, цитотоксичность.

В настоящее время существует множество экспериментальных методов, которые позволяют определять механические свойства живых клеток. Одними из наиболее широко используемых являются контактные методы (например, атомно-силовая микроскопия (АСМ)). Особый интерес в биомеханике вызывают неинвазивные, безметочные и бесконтактные методы. Мандельштам - Бриллюэновская спектроскопия (МБС) представляет собой инновационный метод, позволяющий визуализировать механические свойства живых объектов в трех измерениях.

Для исследования методом АСМ, в качестве модельной линии были использованы культура клеток рака молочной железы мыши (4T1), в качестве контрольных клеточных линий использовались фибробласты мыши (L929). Клетки инкубировали совместно с магнитными носителями со структурой $\text{CaCO}_3/\text{MNP}/(\text{BSA}/\text{TA})_2$ в различных концентрациях. Для исследования жесткостных характеристик методом МБС, культуры клеток HeLa инкубировались совместно с цитостатиком (доксорубицином) в летальной дозе.

При добавлении магнитных носителей к раковым клеткам 4T1 в концентрации 100 частиц на клетку, жесткость клеток увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации носителей (в 5 раз) жесткость сильно уменьшается. Для фибробластов L929, при совместной инкубации с носителями в концентрации 100 частиц на клетку жесткость так же увеличивается. При большей концентрации (500 частиц на клетку) для ватерита с магнитными наночастицами жесткость уменьшается, а вот для обычных носителей жесткость, наоборот, увеличивается.

При измерении при помощи метода БЛС, было показано, что введение раствора доксорубицина в летальной для клеток дозе приводит к увеличению частоты центрального пика по данным МБРС, значения ширины пика на полувысоте, тангенса потерь по сравнению с интактными клетками. Причем не наблюдается зависимость между уровнем заселенности клеток дна чашки Петри и основными характеристиками клеток. Рост частоты центрального пика по данным МБРС свидетельствует об изменении в жесткости клеток. С учетом того, что концентрация цитостатика была заведомо очень большой для клеток, приводя к их гибели, мы можем заключить, что рост частоты центрального пика по данным МБРС свидетельствует о гибели клеток. Нам удалось получить карту распределения величины частоты центрального пика МБРС клеток, которая ассоциирована с их жесткостью. Определение наиболее жестких частей клеток с высокой разрешающей способностью по данным МБРС на данный момент затруднено, но очевидно, что мембрана клеток и их центральная часть показывают наибольшие значения величины центрального пика спектров МБРС, что подтверждает также их более высокую жесткость.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 23-13-00373 «Механизм противоопухолевого действия переменного негреющего магнитного поля in vitro и in vivo».

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



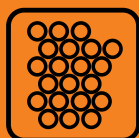
ТИТАН
группа компаний

ГК «Титан» реализует экологические, социальные и импортозамещающие инвестиционные проекты

ОБОРУДОВАНИЕ

ИСПЫТАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Комплексные решения для
исследования, анализа и
контроля качества
полимерного сырья
и готовых изделий



ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ:

- Контроль качества сырья
- Температурные испытания
- Старение и деградация
- Физико-механические свойства
- Подготовка образцов
- Горючесть и воспламенение
- Испытания труб



КАТАЛОГ

НАШИ БРЕНДЫ:



SNTFLab



СОБСТВЕННОЕ
КОНТРАКТНОЕ
ПРОИЗВОДСТВО
(КИТАЙ)

noselab ats
ADVANCED TESTING SOLUTIONS



ОФИЦИАЛЬНЫЙ
ПРЕДСТАВИТЕЛЬ
В РОССИИ
(ИТАЛИЯ)

БОЛЕЕ 500
УСПЕШНЫХ
ПРОЕКТОВ



СОБСТВЕННАЯ
ТЕХНИЧЕСКАЯ
КОМАНДА



РАСШИРЕННАЯ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬ
И ГАРАНТИЯ



О НАС:



SciencTific

САЙНТИФИК

Проектирование и оснащение полимерных производств
и лабораторий

Оборудование для промышленной и лабораторной переработки,
испытаний и исследования полимеров

8 800 550 76 90
info@sntf.ru
sntf.ru

ОБОРУДОВАНИЕ

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

Лабораторное оборудование
для переработки полимеров,
комплекс решений
для изготовления опытных
партий полимерных материалов



ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ:

LABTECH ENGINEERING
COMPANY LTD



ОФИЦИАЛЬНЫЙ
ПРЕДСТАВИТЕЛЬ
В РОССИИ
(ТАИЛАНД)

- Компаундирование
- Гранулирование
- Экструзия профилей и трубок
- Экструзия нитей
- Экструзия филамента
- Экструзия пленок и листа
- Производство ленты и стренги
- Вальцевание
- Прессование
- Смешивание порошков
- Фильтр-тестеры



КАТАЛОГ

Оборудование **Labtech Engineering**
применяется для изготовления
опытных партий полимерных материалов,
разработки новых компаундов,
отработки технологии их получения,
моделирования промышленных процессов

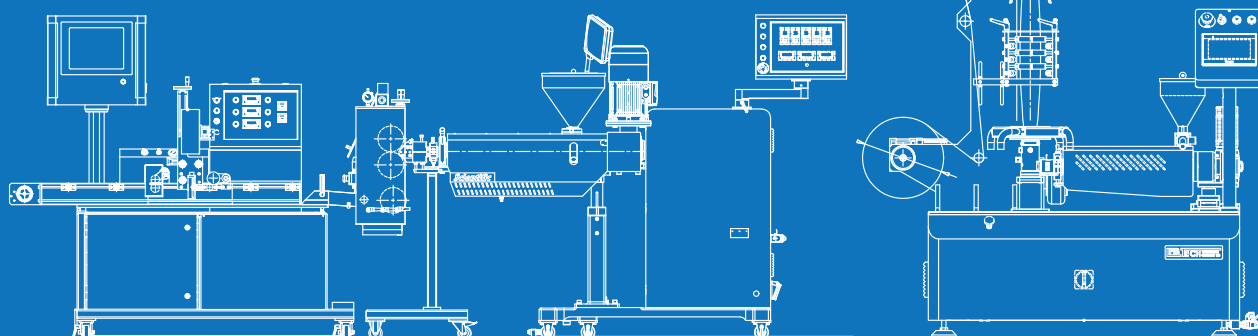
САЙНТИФИК



Проектирование и оснащение полимерных производств
и лабораторий

Оборудование для промышленной и лабораторной переработки,
испытаний и исследования полимеров

8 800 550 76 90
info@sntf.ru
sntf.ru



XIV Всероссийская конференция
с международным участием

«Каучук и Резина — 2026: традиции и новации»



3 марта 2026 г.
МВЦ «Крокус Экспо»

Уважаемые коллеги!

Предлагаем принять участие в XIV Всероссийской конференции «Каучук и резина: традиции и новации», проходящей одновременно с отраслевой выставкой «ШИНЫ, РТИ и КАУЧУКИ» на территории МВЦ «Крокус Экспо».

Конференция является объединяющей площадкой, где разработчики, производители и потребители каучуков, эластомерных материалов и изделий обсуждают отраслевые научные и производственные проблемы.

Желающие выступить с докладом, опубликовать тезисы в сборнике или провести в рамках конференции коммерческую презентацию компании, инновационных проектов и технологий, а также продуктов и услуг могут подать заявку на участие до 23 января 2026 г.



Контактная информация:
Ответственный секретарь
XIV Всероссийской конференции
«Каучук и Резина - 2026: традиции и новации»
Глебова Юлия Александровна

Тел.: +7 (985) 195 94 24
e-mail: info@rubberconference.ru

Генеральный спонсор:
ООО «СИБУР ПолиЛаб»



www.rubberconference.ru



**Новые полимерные
композиционные материалы.**
Микитаевские чтения

XXII

XXII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения»

05-10 ИЮЛЯ 2026 г. Место проведения конференции –
с. Эльбрус, Эльбрусский учебно-научный комплекс КБГУ.

Организатор: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова;

Соорганизаторы:

- Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
- Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова
- Отделение химии и наук о материалах РАН
- Научный совет РАН по материалам и наноматериалам
- Научный совет РАН по высокомолекулярным соединениям
- Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
- Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
- МИРЭА – Российский технологический университет
- Ивановский государственный политехнический университет
- Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
- Тульский государственный университет
- Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Научная программа

Конференция объединяет ученых, занимающихся вопросами новых теоретических концепций строения полимерных материалов, новых полимеров и композиционных материалов на их основе, исследования строения и свойств полимерных материалов и оригинальные методы их получения, перспективы и особенности применения полимеров и композитов в различных областях техники и промышленности. Программа конференции включает в себя пленарные, устные и постерные доклады.

Тематика конференции:

- Синтез новых мономеров;
- Синтез и модификация полимеров;
- Технологические принципы получения и переработки полимеров;
- Методы исследования полимеров и композитов на их основе;
- Структура и свойства термопластов, эластомеров, реактопластов и композитов на их основе;
- Теоретическое моделирование синтеза, структуры и свойств полимеров и полимерных композиционных материалов;
- Полиэлектролиты и биополимеры: синтез и свойства;
- Полимерные в т.ч. (армированные) композиционные материалы дисперсной структуры;
- Полимеры и композиты нового поколения для аддитивных технологий;
- Применение полимеров и полимерных композиционных материалов в промышленных отраслях и медицине;
- «Умные» материалы. Волокна и текстиль.

В рамках конференции пройдет пятая очная **Полимерная школа молодого ученого** с выдачей удостоверений о повышении квалификации государственного образца.

Ключевые даты:

- 01 ноября 2025 г. - начало приема онлайн заявок на участие, всех материалов и оплат;
- 01 июня - окончание приема заявок на участие в конференции;
- 15 июня - окончание приема статей, тезисов, постеров и презентаций;
- 20 июня - окончание приема регистрационных взносов;
- 20 июня - рассылка научной программы;
- 05 июля - заезд участников конференции в Приэльбрусье;
- 10 июля - отъезд участников конференции.

**Зарегистрироваться для участия в конференции и подать тезисы вы можете на
сайте конференции: www.npcm-conference.ru**

Решение программного комитета о включении докладов в программу конференции
будет объявлено до 15 июня 2026 г.





ОГЛАВЛЕНИЕ

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СТИРОЛА И БУТАДИЕНА С ПОЛУЧЕНИЕМ СОПОЛИМЕРА СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» <i>Абрамова К.С., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.</i>	3
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РИСОВОЙ МУЧКИ В БИОКОМПОЗИТАХ <i>Абушахманова З.Р., Пантюхов П.В., Попов А.А.</i>	4
ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ В РОССИИ <i>Авдеев Н.Д., Мусатов С.Н., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р.</i>	5
СИНТЕЗ НОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛООКТЕНА И АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ <i>Аджиева О.А., Формина К.П., Денисова Ю.И., Кудрявцев Я.В.</i>	6
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НЕНАСЫЩЕННЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СО-ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ <i>Алакаева Д.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Жекамухов А.Б.</i>	7
ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ НЕТКАНЫХ ВОЛОКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫДУВАНИЯ РАСТВОРА НА ПРИМЕРЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ <i>Алексеев А.А., Абрамов А.А., Меньшутина Н.В.</i>	8
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ КАК МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ <i>Алентьев А.Ю., Сырцова Д.А., Скупов К.М., Никифоров Р.Ю., Пономарев И.И.</i>	9
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>Алиева С.Б.</i>	10
КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ: МЕХАНИЗМЫ, КИНЕТИКА <i>Алматова И.С., Сухарева К.В., Политова Н.П., Игошин Ю.Г.</i>	11
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ БЕЗРАСТВОРНАЯ СОРБЦИЯ CO ₂ <i>Андреева Н.А., Чабан В.В.</i>	12
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫРАБОТКИ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ВОЛОКОН <i>Аниськова В.А.</i>	13
ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОМОТОРАМИ АДГЕЗИИ ВОЛОКОН <i>Аниськова В.А.</i>	14
ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ПОЛИАКРИЛАТНОЙ ОСНОВЕ, СОДЕРЖАЩИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ -phenyl С РЕПЕЛЛЕНТОМ DEET <i>Аносова Е.И., Зверев С.А., Андреев С.В.</i>	15
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПЭНП И СЭВА <i>Антилова А.Ю., Мастальгина Е.Е., Васильев И.Ю., Попов А.А.</i>	16
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДИЕН-ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ИХ СВОЙСТВА <i>Антман Е.И., Люсова Л.Р., Карпова С.Г., Шибряева Л.С., Луканина Ю.К.</i>	17
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ <i>Анишин В.С., Дьяконов В.А., Зелененко Г.О., Назаров Е.С., Мезенцев М.А.</i>	18



СТЕПЕНЬ АГРЕГАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ БИОКОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ СКОРЛУПОЙ ЛЕСНОГО ОРЕХА <i>Арзуманова Н.Б.</i>	19
АГРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОЛИМЕР-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ <i>Арсанов М.М.</i>	20
ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ РЕАКТОПЛАСТОВ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ СТРУКТУРЫ <i>Архипцев И.С., Бондаренко И.А., Субботин Д.Р., Иванов В.С.</i>	21
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛСУЛЬФОНОВ <i>Чекалова Т.А., Астапова Ю.С., Игашева В.П., Будеева А.В.</i>	22
ПРИМЕНЕНИЕ КАРДОВОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИСУЛЬФОНА В ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ <i>Атамас К.А., Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Константинова Д.А., Алешина В.Х.</i>	23
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПОСТОТВЕРЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛОВОЙ МАТРИЦЫ <i>Атрощенко И.Г., Степанов П.А., Степаненко А.А., Чечин Д.Е., Сибгатуллина Л.С.</i>	24
ТЕХНОЛОГИИ ЗАВОДНЕНИЯ ПЛАСТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ <i>Малахов А.О., Бадретдинов Э.Р., Янзунов Е.И.</i>	25
ПОЛИАКРИЛАМИД КАК ОСНОВА ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА <i>Базлов Н.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.</i>	26
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДОМ <i>Балагова М.З., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.</i>	27
ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОПОЛИОЛА ДЛЯ ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ <i>Балтачева С.А., Бакирова И.Н.</i>	28
КОМПОЗИТЫ И ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА <i>Балькаев Д.А., Зимин К.С., Ларионов И.С., Ахметова Д.И., Амирова Л.М., Антипин И.С.</i>	29
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ <i>Баннов А.Г.</i>	30
СВОЙСТВА СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ <i>Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю., Шокумова М.У.</i>	31
СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ <i>Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю., Мурзаканова М.М.</i>	32
ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <i>Беев А.А., Беева Д.А., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю., Мукожева Р.А., Кодзокова М.Х.</i>	33
СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ДЛЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА <i>Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю., Шокумова М.У., Кажарова С.И.</i>	34
СИНТЕЗ КИСЛОТОРАСТВОРИМЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТИОМОЧЕВИННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ <i>Белякович Д.И., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н.</i>	35



РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ПРЕПРЕГОВ СО СВЕРХНИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ (1 ЭТАП) <i>Бовырин Д.А., Байков И.Н., Савельев А.В.</i>	36
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРОГНОСТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА СМАЧИВАНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ <i>Богданова Ю.Г.</i>	37
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА ВТ1-0 <i>Бойцова Е.Л., Филимонова В.С.</i>	38
МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЖИДКИМИ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА <i>Бойченко Н.В., Слобожанинова М.В., Иштыряков И.С., Яруллин Р.Р.</i>	39
ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА РЕЖИМОВ ФРЕЗЕРОВАНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЫСОКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИХ ПРОЧНОСТИ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ И ЦИКЛИЧЕСКОМ ИЗГИБНОМ НАГРУЖЕНИИ <i>Болотников И.С., Косенко Е.А., Баурова Н.И.</i>	40
ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕВЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ <i>Архипцев И.С., Бондаренко И.А., Субботин Д.Р., Иванов В.С.</i>	41
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА <i>Борисов А.В., Свицерский С.А., Грабчак А.А.</i>	42
КОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ ОСТАТОК ГИДРОГРЕКИНГА ГУДРОНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНОВ <i>Борисов Д.Н., Якубов М.Р., Борисова Ю.Ю., Каримова Л.К., Хасанов А.И.</i>	43
ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА С ВЫСОКОЙ СТОЙКОСТЬЮ К СТЕРИЛИЗАЦИИ ПАРОМ ДЛЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ВОДНЫХ СРЕД <i>Раева А.Ю., Анохина Т.С., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Волков В.В., Борисов И.Л.</i>	44
РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ РЕЗИСТОВ <i>Бороздина А.А., Курбатов В.Г.</i>	45
АКТИВИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ <i>Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Маламатов А.Х.</i>	46
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ВТОР.ПЭТ/ОРГАНОГЛИНА <i>Борукаев Т.А., Китиева Л.И., Саламов А.Х.</i>	47
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ м-(о-)-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ <i>Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Шаов А.Х., Китиева Л.И.</i>	48
СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ НАПОЛНИТЕЛЕЙ-АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ <i>Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д.</i>	49
РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ. МАТЕРИАЛЫ БУДУЩЕГО <i>Будеева А.В., Еремкин С.М., Ридош В.Ф.</i>	50
АНАЛИЗ СОСТАВА НЕГАТИВНОГО РЕЗИСТА И ПОИСК ПОДХОДОВ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ <i>Букреева К.С., Курбатов В.Г.</i>	51
РАСЧЕТ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ГИБКИХ ПЛОСКОСВОРАЧИВАЕМЫХ РУКАВОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВНУТРЕННЕГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ <i>Буланов Д.А., Степанов С.Г., Додонов О.А., Кабанова Ю.С.</i>	52



НОВЫЕ ПОЛИЭФИРИМИДСУЛЬФОНЫ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Булкатов Д.П., Хина А.Г., Прокопова Е.В., Сторожук И.П.</i>	53
ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕРХЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АВИАЦИОННОЙ И РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЯХ <i>Бурмицкий М.С., Гребенева Т.А., Панина Н.Н.</i>	54
ОРИГИНАЛЬНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>Бычковский П.М., Юрکشтович Т.Л., Ивашкевич О.А., Дрепаков Е.Г., Огородников В.Э., Кузич А.А., Пристромова Ю.И., Шевченко М.А., Зеневич Л.С., Соломевич С.О.</i>	55
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ В ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ <i>Варгасова С.В., Терешко А.Е.</i>	56
РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО НЕТКАНОГО ПНБИ МАТЕРИАЛА ПУТЕМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ <i>Варфоломеева Л.А., Ващенко А.Ф., Голубев Я.В., Пономарев И.И., Куличихин В.Г.</i>	57
РОЛЬ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В СТРУКТУРНОМ ПОВЕДЕНИИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА <i>Варьян И.А., Тюбаева П.М., Попов А.А.</i>	58
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ <i>Ващенко А.Ф., Варфоломеева Л.А., Алентьев А.Ю., Пономарев И.И., Скворцов И.Ю.</i>	59
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА БЕНТОНИТА <i>Висханов С.С., Сапаев Х.Х.</i>	60
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ <i>Вихирева А.Д., Ширишин К.В., Вдовина О.С., Чичаров А.А.</i>	61
СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА БНКС-40АМН И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА СБС-Р <i>Пушница А.С., Власов В.В.</i>	62
БИОМАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ: КОЛЛАГЕН-ХИТОЗАНОВЫЕ МАТРИЦЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОНЬЮГАТАМИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ФЛАВОНОИДАМИ <i>Волошина П.Р., Переяславцев А.Ю., Борисов К.М., Васильков А.Ю.</i>	63
ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ НЕГОРЮЧИХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ <i>Воробьева Д.И., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю.</i>	64
ВЛИЯНИЕ СИЛ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ НА ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕЧЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИКАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛЕНТЫ И НИТИ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И СТЕРЖНЕЙ ИЗ МЕДИ <i>Воробьев С.В., Мыктыбеков Б., Першин А.В.</i>	65
ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА ПРИ ДВУХФАКТОРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ <i>Воронина С.Ю., Еремин Н.В., Шалыгина Т.А., Власов В.В., Суханова А.А.</i>	66
НАНЕСЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ НА КЕРАМИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ, МОДИФИЦИРОВАННУЮ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ <i>Гаврикова Ю.И., Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н.</i>	67
СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОРЕЗИНЕННЫХ ТКАНЕЙ <i>Гаврилюк Е.Ю., Азанова А.А.</i>	68



ОПТИМИЗАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА <i>Газимов И.И., Ларионов И.С., Амирова Л.М.</i>	69
СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА И ДЛИННЫХ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН (LGFT) <i>Галеев А.Р., Зимин К.С., Ларионов И.С., Ахметова Д.И., Балькаев Д.А., Амирова Л.М., Антипин И.С.</i>	70
ВЛИЯНИЕ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Гилязиева Э.А., Тимошина Ю.А.</i>	71
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОСТОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ FDM ПЕЧАТЬЮ <i>Говоров И.С., Фомичева И.Н., Красильников В.П., Осипов П.Н.</i>	72
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ С ТОНКИМ ПОЛИИМИДНЫМ СЛОЕМ <i>Голобоков Д.А., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.</i>	73
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ CO ₂ В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ <i>Головачева А.А., Казарина О.В., Головкина А.И.</i>	74
ПОРИСТЫЕ ИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИМИДАЗОЛА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ <i>Головачева А.А., Маркин З.А., Головкина А.И., Марков А.Н., Казарина О.В.</i>	75
ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ СУШКОЙ И СТЕРИЛИЗАЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА <i>Голубев Э.В., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутин Н.В.</i>	76
НОВЫЕ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ <i>Горшкова Р.М., Слободова Д.А., Пузынин А.И.</i>	77
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПОСЛОЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ <i>Грибиниченко Т.Н., Олехнович Р.О., Успенская М.В.</i>	78
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА В ГИБКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК <i>Грозова Н.А., Кобышно И.А., Тонков Д.Н., Толочко О.В.</i>	79
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СШИВКИ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПАРОВ ИЗ ВОЗДУХА <i>Грушевенко Е.А., Токарев П.О., Грудковская В.К., Козлова А.А., Шалыгин М.Г.</i>	80
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЫТАЛКИВАНИЯ МОНОВОЛОКНА ИНДЕНТОРОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНО-МАТРИЦА <i>Гуляев А.И., Сбитнева С.В.</i>	81
СИНТЕЗ ЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ МАННИХА <i>Расулов Ч.К., Нагиева М.В., Гурбанова У.Р., Мовсумова А.Х., Агаева П.А.</i>	82
ГОРЮЧЕСТЬ И БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ <i>Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю., Гучинов В.А.</i>	83
ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН <i>Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Панов Н.М., Фазлыев А.Р., Клинов А.В.</i>	84



МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ <i>Давлетбаева И.М., Зыонг Т.М., Пупышева У.А., Гимадеева М.И., Ибрагимова А.Р.</i>	85
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА <i>Давлетбаев Р.С., Низамов А.А., Ярмоленко О.В., Сазонов О.О., Давлетбаева И.М.</i>	86
ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОСТАТОЧНЫХ МОНОМЕРОВ В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЗУБНОГО ПРОТЕЗИРОВАНИЯ <i>Давыдова Е.С., Курбатов В.Г.</i>	87
ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ СО СВОЙСТВАМИ АГЕНТОВ ТРАНСФЕКЦИИ ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ДОСТАВКИ ПОЛИНУКЛЕОТИДОВ <i>Давыдов Р.Э., Будушина Е.М., Костандян Е.С., Дятлов В.А.</i>	88
СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИОЛЕФИНОВ <i>Дементьев К.И., Атласов В.Р., Кузнецов П.С.</i>	89
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ <i>Джабери А., Дресвянина Е.Н., Ваганов Г.В.</i>	90
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПСЕВДОУЗЛОВЫХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ <i>Дмитрович А.Д., Фатихова А.В., Буглаков А.И., Чертович А.В.</i>	91
ВЛИЯНИЯ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА –ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА <i>Додина Е.П., Ольхов А.А., Тертышная Ю.В., Подзорова М.В.</i>	92
АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ИХ МАЛОМ СОДЕРЖАНИИ В НАНОКОМПОЗИТАХ <i>Долбин И.В., Козлов Г.В., Долбин И.И.</i>	93
БИОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ И МНОГОСЛОЙНЫЕ СИСТЕМЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ ГЛЮКОКОРТИКОИДОВ <i>Дубашинская Н.В., Петрова В.А., Белявская М.А., Кудрявцев И.В., Гилевская К.С., Скорик Ю.А.</i>	94
ФОТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO ₂ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ <i>Думина И.С., Сундарева Ю.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.</i>	95
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА ГЛИКОЛИЗОМ МОЧЕВИНЫ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА <i>Елпашев А.С., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.</i>	96
СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В 2D-СТРУКТУРЕ ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И СОЗДАНИЕ МОНОЛИТНЫХ АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ <i>Ермолаев Д.А., Симонов-Емельянов И.Д.</i>	97
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ИЗ КОЛЛАГЕНА, ЖЕЛАТИНА И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ДЕФЕКТОВ МЯГКИХ ТКАНЕЙ <i>Ерохина А.Г., Ефремов Ю.М.</i>	98
АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Ершов А.А., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Подвальная Ю.В., Перепелицина Е.О., Бадаמיшина Э.Р.</i>	99
ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПАРАХ HNO ₃ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ <i>Ершов В.А., Селивёрстов А.Ф., Хальчевская А.Н.</i>	100



ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ЗАВОДНЕНИИ КАРБОНАТНОГО ПЛАСТА: ОЦЕНКА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ КЕРНА <i>Жаркова Д.И., Кадыров Р.И., Малахов А.О.</i>	101
ДОПИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ ПЛЕНКИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ЛОВУШКАМИ <i>Жукова Т.А., Уголкова М.А., Попова Е.И., Невский Р.Е., Соковишин А.В.</i>	102
ИНЖЕНЕРИЯ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ТИЕНОПИРРОЛОДИОНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ: ПУТЬ К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРОВСКИТНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ <i>Заморецков Д.С., Агапитова М.М., Гапанович М.В., Конушкин И.А., Перепелицына Е.О., Теплякова М.М., Слесаренко Н.А., Капашаров А.Т., Аккуратов А.В.</i>	103
СИНТЕЗ ЛЕГКО РАЗЛАГАЕМЫХ СОПОЛИМЕРОВ С УЧАСТИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТЕНАЦЕТАЛЕЙ <i>Заремский М.Ю., Алиев Э.Э., Шафранов М.А., Кидалов Е.М.</i>	104
ОСОБЕННОСТИ РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИЯ КЛЕЕВ С ПОСТОЯННОЙ ЛИПКОСТЬЮ И ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ <i>Заседателева Д.А., Ткачева Н.Н., Котова С.В.</i>	105
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ <i>Зверевич Ю.К., Кречетов Д.Д., Железняк В.Г.</i>	106
ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА <i>Зимин К.С., Амирова Л.М., Ларионов И.С., Балькаев Д.А., Галеев А.Р., Антипин И.С.</i>	107
ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛЁНОК ПОЛИМЕРОВ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ <i>Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Алентьев А.Ю., Тепляков В.В.</i>	108
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО СОХРАНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИНЫ ПРОТИВОГАЗОВ <i>Кочин В.С., Макаров И.А., Зорина Н.А.</i>	109
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ КРИВОЙ БИОПОЛИМЕРА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ ДЕФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ВЯЗКОУПРУГОГО МАТЕРИАЛА <i>Зорина Т.И., Чеврычкина А.А.</i>	110
АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА <i>Зорин И.М., Кадников М.В., Сеньчукова А.С., Фетин П.А.</i>	111
СВОЙСТВА ПОЛИНОРБОРЕНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ДИГИДРОАНТРАЦЕНОВОМ ФРАГМЕНТЕ БОКОВОЙ ЦЕПИ <i>Зоткин М.А., Алентьев Д.А., Борисов И.Л., Бермешев М.В.</i>	112
ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НАНОЧАСТИЦ TiO_2/Au (Ag) КАК ИСТОЧНИК АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА ПРИ СВЕТОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ <i>Зуев Д.Н., Калинина О.Ю., Саломатина Е.В., Елагин В.В., Кожанов К.А., Смирнова Л.А.</i>	113
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕНЗОДИТИОФЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЛИМЕРА С ВЫСОКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ <i>Иваненко Д.А., Заморецков Д.С., Кузнецов И.Е., Терещенко М.Д., Аккуратов А.В.</i>	114
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ЛИСТОВОГО УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА <i>Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Куршев Е.В., Морозова В.С.</i>	115



БИОФАБРИКАЦИЯ ЭКВИВАЛЕНТА МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ С БИОКОМПОНЕНТАМИ <i>Иванцова Е.А., Кудан Е.В.</i>	116
ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА ОТ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА <i>Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А.</i>	117
МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ ХИТИНА: ОТ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДО ТОЧНЫХ ЭНЕРГИЙ И ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМОРФАХ А- И В-ХИТИНА <i>Исупова И.А., Рычков Д.А.</i>	118
СОЗДАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ <i>Каблов В.Ф., Рыбанов А.А., Кейбал Н.А., Маслова М.А.</i>	119
РАЗРАБОТКА ПЛАТФОРМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЕПТИДНЫХ GLP-1 АГОНИСТОВ <i>Казакова А.В., Ищук С.А.</i>	120
РАЗРАБОТКА УГЛЕПЛАСТИКОВ С ПОВЫШЕННЫМ ИНДЕКСОМ ЭФФЕКТИВНОСТИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТКАНЕЙ И РЕАКЦИОННОСПОСБНЫХ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОДИФИКАТОРУ СВЯЗУЮЩИХ <i>Каменев Ю.Н., Борисов С.В.</i>	121
ОПЫТ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРУБЧАТЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОБЪЕМНОАРМИРУЮЩИХ ПЛЕТЕННЫХ ПРЕФОРМ <i>Караваев Р.Ю., Донецкий К.И., Быстрикова Д.В., Грачева А.Д., Городилова Н.А., Мельников Д.А.</i>	122
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ <i>Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю., Карданова Р.А.</i>	123
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ <i>Зюзин А.М., Карпеев А.А., Янцен Н.В., Игонченкова К.Е., Гостюшов С.С.</i>	124
РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ <i>Карпенко С.П., Шульгин А.В., Передний В.Е., Молоканова О.А.</i>	125
ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ ФИШЕРА-ТРОПША ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИОЛЕФИНОВОГО БАЗОВОГО МАСЛА <i>Катария Я.В., Зубков И.Н., Клушин В.А., Кашипарова В.П.</i>	126
КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАССЫ И ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БУМАГИ <i>Качалова Е.А., Апрятина К.В., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А.</i>	127
МОДИФИКАЦИЯ УРЕТАНОВЫХ КЛЕЕВЫХ ПРЕПОЛИМЕРОВ <i>Костиков А.Р., Давлетбаева И.М., Каюмов М.Н., Сафиуллин К.Р.</i>	128
МОДИФИКАЦИИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ. ОБЗОР <i>Кинкович А.С., Молоканова О.А.</i>	129
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С АНТИБИОТИКОМ ДАУНОМИЦИНОМ И ЭРИТРОМИЦИНОМ И БИОПОЛИМЕРОМ ДЕКСТРАНОМ <i>Киппер А.И., Плющенко А.В., Кутин А.А., Гаркушина И.С.</i>	130



СИНТЕЗ PLGA-PEG НАНОЧАСТИЦ С 1,2-ДИКАРБОЛЛИДОМ КОБАЛЬТА ДЛЯ БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ Клименко М.А., Сокол М.Б., Яббаров Н.Г., Моллаева М.Р., Чиркина М.В., Гуляев И.А., Друзина А.А., Сиваев И.Б., Никольская Е.Д.	131
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ РЕЖИМОВ СУШКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПЕРЕД ПЕРЕРАБОТКОЙ В РАСПЛАВЕ Климова Е.И., Молоканов Г.О., Шульгин А.В., Молоканова О.А.	132
ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Клушин В.А., Королев Ю.В., Токарев Д.В.	133
СИНТЕЗ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ» Кобякова Н.К., Катичев А.В.	134
ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Коваль Т.В., Старцев О.В., Александрова Т.В.	135
ПОЛУЧЕНИЕ УЗКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИДА) ПОЛИ(ε-КАПРОЛАКТОНА) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ Ковтун И.Д., Седуш Н.Г., Корлякова П.А., Поцелеев В.В., Чвалун С.Н.	136
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА ПАРОФАЗНЫМ МЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ Козлова А.А., Грудковская В.К., Шалыгин М.Г.	137
ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА АДГЕЗИОННЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Козорез М.Д., Котова С.В.	138
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ Константинова Д.А., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Абдувахидова А.А., Андреева Т.И.	139
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ Коптелов А.А., Матвеев А.А., Rogozina A.A.	140
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ Корнев Ю.В., Гилязова Р.Ф., Валиев Х.Х., Муромцев Д.Н., Майский А.В., Молчанов С.П., Симонов- Емельянов И.Д.	141
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ СОЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗНЫМ РЕЛЬЕФОМ ПОВЕРХНОСТИ В ХОДЕ ЭКСПОЗИЦИИ Корниенко Г.В., Старцев О.В., Александрова Т.В., Двирная Е.В.	142
НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРАХ: ОТ «МАЛЕНЬКОЙ НЕПРИЯТНОСТИ» – К УПРАВЛЕНИЮ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗВЕНА И СТРУКТУРНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛАСТИФИКАЦИИ Костина Ю.В., Михалицын Л.А., Богданова Ю.Г.	143
СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Малаховский С.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.	144
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВА СМЕСЕЙ БУТАДИЕН- НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ И ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Котова С.В., Люсова Л.Р., Мясоедова В.В.	145



СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПАМАМ-КАЛИКС-ДЕНДРИМЕРОВ И ДНК <i>Стойков И.И., Краснова Т.Н., Калинина М.А., Порфирьева А.В.</i>	146
ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПОТОКОМ БЫСТРЫХ НЕЙТРАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ <i>Гагарин А.Г., Кудрявцева Д.А., Неустроев И.Д., Гацура Е.Д.</i>	147
ПОЛИИМИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ И КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫЕ КАРКАСЫ <i>Кузнецов А.А.</i>	148
АНАЛИЗ РЫНКА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ <i>Кузнецов В.А., Люсова Л.Р., Котова С.В.</i>	149
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ С ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ БЕНЗОДИТИОФЕНА <i>Кузнецов И.Е., Агапитова М.М., Терещенко М.Д., Конушкин И.А., Иваненко Д.А., Теплякова М.М., Аккуратов А.В.</i>	150
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА ПНИПАМ-ПЛА И КОЛЛАГЕНА <i>Куканова В.С., Фролова А.А., Котова С.Л., Ефремов Ю.М., Костюк С.В., Тимашев П.С.</i>	151
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИННОВАЦИОННОГО ДОРОЖНОГО АРМИРОВАНИЯ <i>Куликова К.А., Власов В.В.</i>	152
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА <i>Миронов В.Г., Куликов А.П., Панета О.П., Салиев А.Н., Малахо А.П.</i>	153
ПОЛИМЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА С АНИОНАКТИВНЫМИ И НЕОИНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ <i>Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А.</i>	154
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОГО ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ α -ХИТИНА <i>Кусков Т.Е., Подгорбунских Е.М., Бухтояров В.А., Бычков А.Л.</i>	155
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ PLLA СТЕНТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ FDM-ПЕЧАТИ, НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК <i>Кучумов А.Г., Хайрулин А.Р., Большаков П.В., Акифьев К.О., Хорошев Д.В.</i>	156
ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ В УСЛОВИЯХ ОЧЕНЬ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА <i>Кычкин А.А.</i>	157
РОЛЬ КАРБИДА КРЕМНИЯ В МОДИФИКАЦИИ СВМПЭ: ПРОЧНОСТЬ VS ПЛАСТИЧНОСТЬ <i>Кычкин А.А.</i>	158
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ФАКТОРОВ НА МОРФОЛОГИЮ ГРАНУЛ СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА <i>Ладилова Н.Ю., Куликова Г.Л., Кузнецов А.В., Корниенко П.В.</i>	159
РЕОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА <i>Лаздин Р.Ю., Кулиш Е.И.</i>	160
УГЛЕНАПОЛНЕННЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА <i>Ларионов И.С., Газимов И.И., Зимин К.С., Балькаев Д.А., Амирова Л.М., Антипин И.С.</i>	161
ЛИНЕЙНЫЕ ГЕЛИ ДЛЯ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>Леухина М.Д., Павельев Р.С., Губайдуллин Ф.А., Казакова П.Ю., Абдельрахим А.Х., Куликова Л.Е., Маратканова Е.В.</i>	162



ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНОМЕРОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА <i>Лисаневич М.С., Мусин И.Н., Волков И.В., Ахмедьянова Р.А., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю.</i>	163
ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ КЛЕЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ ДЛЯ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ДОБАВКАМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ <i>Лобанова К.С., Федорова Е.Э., Вдовина О.С., Ширишин К.В.</i>	164
РАЗРАБОТКА САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И ВЫСОКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ <i>Локаяева З.А., Захарова Д.В., Пономарева П.Ф., Сторожук И.П.</i>	165
ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ НАНООРГАНИЗАЦИИ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ <i>Лосев А.В., Соколова Л.В.</i>	166
МОДИФИКАЦИЯ ПВХ-ПЛАСТИЗОЛЕЙ СОПОЛИМЕРАМИ ЭТИЛЕНА И ВИНИАЦЕТАТА <i>Лотоцкий Н.Р., Коваленко Г.М., Пащинко А.О.</i>	167
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДЕГРАДАЦИЮ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛО- И БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ <i>Лукачевская И.Г., Кычкин А.К., Кычкин А.А., Марков А.Е.</i>	168
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИКАТОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ К КЛИМАТИЧЕСКИМ И БИОЛОГИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ <i>Лукачевская И.Г., Кычкин А.К., Низин Д.Р., Терешкин А.Л., Габышев А.А.</i>	169
МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ РАСТВОРАМИ ФОСФАТОВ МЕДИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ <i>Любимогов А.А., Борисов С.В., Новаков И.А.</i>	170
ТЕРНИСТЫЙ ПУТЬ ХЛОРПОЛИМЕРОВ В РОССИИ <i>Лусова Л.Р., Борейко Н.П.</i>	171
ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЙ ГИДРОГЕЛЬ ДЛЯ ОГНЕСТОЙКИХ И СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ <i>Магжанова А.И., Ретина Е.С., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.</i>	172
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИ-L-ЛАКТИДА В ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЯХ <i>Малахова Ю.Н., Блинов О.В., Стрельцов Д.Р., Чвалун С.Н.</i>	173
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТЕКСТИЛЬ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА <i>Малахов С.Н., Паутова А.А., Чвалун С.Н.</i>	174
ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ УГЛЕПЛАСТИКА <i>Малаховский С.С., Костромина Н.В., Лукашов Н.И., Полунин С.В.</i>	175
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ <i>Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., Джалилов А.Т.</i>	176
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТИОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ <i>Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., Джалилов А.Т.</i>	177
САМООТВЕРЖДАЮЩАЯСЯ АКРИЛОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ КОСТНОГО ЦЕМЕНТА <i>Малков В.Э., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.</i>	178
ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИТОЗАНА И КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ <i>Малык Б.В., Хавпачев М.А., Иванов П.Л., Рябкова О.А., Аكوпова Т.А.</i>	179



ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЭПОКСИДНО-КРЕМНИЙОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ <i>Мальцева Н.А., Чабак И.Е., Михальчук В.М., Лыга Р.И., Верескун А.Д., Глазунова В.А.</i>	180
ПЛЕНКИ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И НАНО-TiO ₂ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ <i>Масленникова М.С., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А.</i>	181
DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР И ЭНЕРГЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТИЛАЛЮМОКСАНОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В СИНТЕЗЕ ПОЛИИЗОПРЕНА <i>Маслий А.Н., Ахметов И.Г., Кузнецов А.М., Давлетбаева И.М.</i>	182
МЕХАНИЗМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ЧЕРЕЗ ТРАНСФОРМАЦИИ В АМОРФНОЙ ФАЗЕ <i>Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Кяров А.А.</i>	183
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НЕЦЕПНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЯХ <i>Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Кяров А.А.</i>	184
ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ОБЛАДАЮЩИЕ МУКОАДГЕЗИЕЙ ДЛЯ ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ <i>Полетаева А.Н., Бокова Е.С., Медведева Д.А., Олтаржевская Н.Д.</i>	185
ПРИНЦИП СОЗДАНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА С НАПРАВЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ <i>Миронова Е.Д., Косенко Е.А.</i>	186
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО БИФЕНИЛА <i>Митрофанова Е.В., Курбатов В.Г.</i>	187
ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛНОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ <i>Митюков А.В., Михайлов П.А., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.</i>	188
ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ДАУН-КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ <i>Митюшкин Е.О., Солодов А.Н., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Жарков Д.К., Никифоров В.Г.</i> ..	189
МОДИФИКАЦИЯ АЛЬГИНАТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ <i>Михайлов В.И., Торлопов М.А., Мартаков И.С., Легкий Ф.В., Вавринчук К.С., Марков П.А., Дрозд Н.Н., Ситников П.А.</i>	190
РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНОМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ЛИГНИНА <i>Михайлов П.А., Куличихин В.Г.</i>	191
РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА <i>Михайловская А.П.</i>	192
НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПЛЕНОК АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛООКТЕНОВ <i>Михалицын Л.А., Аджиева О.А., Денисова Ю.И., Богданова Ю.Г., Костина Ю.В.</i>	193
ВОЛОКОННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНИЧЕСКОГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ <i>Молоканова О.А., Молоканов Г.О.</i>	194
СЕПАРАТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ Me-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА. ОБЗОР <i>Молоканов Г.О., Молоканова О.А.</i>	195



КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТОВ С АКАРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ В ОТНОШЕНИИ ПАСТБИЩНЫХ И ЛУГОВЫХ КЛЕЩЕЙ <i>Моренова В.А., Андреев С.В., Кривонос К.С., Кузовлев А.С.</i>	196
МЕТОДЫ ОЦЕНКИ БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ОТОРИНОЛАРИНГОЛОГИИ НА МОДЕЛЯХ IN VITRO И IN VIVO <i>Морозкина С.Н., Шайкенов Р.О., Сербун П.Г., Исаева П.В., Снетков П.П.</i>	197
ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА <i>Мохова Е.К., Семенова В.Е.</i>	198
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ПЭТФ <i>Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.</i>	199
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЭТГ <i>Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.</i>	200
СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННОГО СОПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА <i>Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.</i>	201
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДИФЕНОЛОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАРИЛАТОВ И ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ <i>Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б.</i>	202
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИКЕТОКСИМОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ <i>Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Санакоева М.О., Кожемкова К.Р., Молоканов Г.О.</i>	203
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНОЛОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ <i>Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б.</i>	204
ПОЛУЧЕНИЕ УРЕТАНДИОЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НЕИЗОЦИАНАТНЫХ ОЛИГОУРЕТАНМЕТАКРИЛАТОВ <i>Нестерова А.Г., Мустафина А.Р., Чапала П.П.</i>	205
АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ АКТИВНОГО И ПАССИВНОГО СМЕШЕНИЯ ВЯЗКИХ ТЕРМОПЛАСТОВ И НЕПРЕРЫВНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА В МИКРОКАНАЛАХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛЕСКИ-ПРЕПРЕГА <i>Мыктыбеков Б., Даньшин К.А., Луттов А.А., Афанасьев Д.В., Шабанов Д.Ю., Козлов Н.Н., Ошмянская А.А.</i>	206
СИНТЕЗ НОВОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛ-2-ЦИАНОАКРИЛАТА И ОКИСЛЕННОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ <i>Мясникова М.Е., Костандян Е.С., Серегина Т.С., Дятлов В.А.</i>	207
ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – СИНЕРГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА <i>Наумова Ю.А.</i>	208
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ ПРИ ЭТЕРИФИКАЦИИ АЛКИЛЕНГЛИКОЛЕЙ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ <i>Николашкина П.А., Шмелева И.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.</i>	209
ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИТИТАНОКСИДА, ЛЕГИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ <i>Носкова А.С., Саломатина Е.В., Фукина Д.Г., Пискунов А.В., Смирнова Л.А.</i>	210
ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II) НА РЕОКИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА <i>Овчинников Н.А., Рыбьян А.А., Лебедева А.А., Биличенко Ю.В., Полунин С.В.</i>	211



ФОСФАТЫ ДЕКСТРАНА И ПУЛЛУЛАНА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ <i>Огородников В.Э., Пристромова Ю.И., Шевченко М.А., Кислюк М.В., Лукашевич В.Д., Юркитович Т.Л., Бычковский П.М.</i>	212
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ АНТИОТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ <i>Орган В.М., Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г.</i>	213
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ БИОАКТИВНЫХ ПЛАСТИН ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ОСЛОЖНЕНИЙ ПОСЛЕ ХИРУРГИЧЕСКИХ ВМЕШАТЕЛЬСТВ <i>Салохеидинова Р.Р., Цыганков Ю.М., Орлова А.А., Новикова С.П.</i>	214
АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНОЕ ИНДИКАТОРНОЕ ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ <i>Паньков А.А.</i>	215
ДЕФЕКТОСКОПИЯ ПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРА ВСТРОЕННЫМ ОПТОВОЛОКОННЫМ ДАТЧИКОМ <i>Паньков А.А.</i>	216
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРЕПРЕГА НА КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМЕ <i>Паньков А.А.</i>	217
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ФОРМЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА <i>Передний В.Е., Молоканов Г.О., Селякова Д.Ю., Карпенко С.П., Шульгин А.В., Молоканова О.А.</i>	218
ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИСМАЛЕИМИДОМ <i>Петренко А.А., Юрьева Т.М., Глобин Б.С., Клушин В.А.</i>	219
МОДИФИКАЦИЯ ГЛИЦЕРИНОМ ПОЛИЭФИР-УРЕТАНАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ <i>Петренко Д.С., Юрьева Т.М., Глобин Б.С., Клушин В.А.</i>	220
ОЦЕНКА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПТФЭ-КОМПОЗИТОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ УСЛОВИЙ НАГРУЖЕНИЯ ТРЕНИЯ <i>Петрова П.Н., Исакова Т.А., Маркова М.А., Федоров А.Л.</i>	221
ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА L-ПОЛИЛАКТИДА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ <i>Пикурова Е.В., Бояндин А.Н., Тюлькина Е.Н., Суханова А.А.</i>	222
СИНТАКТНЫЕ ПЕНОМАТЕРИАЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ВСПЕНИВАЮЩЕЙСЯ ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ «СПМ-ППЭ-1» <i>Платонов М.М., Бабин А.Н.</i>	223
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ МЕМБРАНЫ-ПОДЛОЖКИ ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ НА СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ <i>Плиско Т.В., Бурть Е.С., Бильдюкевич А.В.</i>	224
ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ПАССИВАТОРЫ СУСПЕНЗИИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ МЕЛКОЩЕЛЕВОЙ ИЗОЛЯЦИИ <i>Плотников Д.С., Малкова К.А., Бокова Е.С., Евсюкова Н.В., Терашкевич Д.И.</i>	225
АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СМЕСИ С ДОБАВКОЙ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА <i>Подзорова М.В., Тертышина Ю.В., Овчинников В.А., Кондрев В.С.</i>	226
ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Подзорова М.В., Тертышина Ю.В.</i>	227



ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Веверис А.А., Беспалова Е.Е., Полибина Н.А., Шумаков А.А.</i>	228
АНАЛИЗ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ В БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ <i>Полоник В.Д., Наумова Ю.А.</i>	229
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН НА ОСНОВЕ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИ- ИЗОЦИАНАТА, ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА И МОНОСПИРТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ <i>Полонский В.А., Зайцев С.Д., Печников А.В.</i>	230
ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОЙ МАТРИЦЫ <i>Полотнянников К.С., Светличный В.М., Ваганов Г.В., Попова Е.Н., Иванькова Е.М., Юдин В.Е.</i>	231
ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ <i>Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Шутков В.В., Константинова Д.А., Атамас К.А., Шапагин А.В.</i>	232
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ <i>Полякова О.Ю., Дорошкевич А.С., Прудченко А.П., Протасевич Ю.С.</i>	233
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЗАРЯДОМ НА ПОВЕРХНОСТИ <i>Пономарева Д.А., Каманцева А.С., Серхачева Н.С., Прокопов Н.И.</i>	234
ФУРАН-УРЕТАНОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИУРЕТАНОВ <i>Пономарева П.Ф., Локьяева З.А., Платонова Е.О., Третьяков И.В., Солодилов В.И.</i>	235
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ <i>Попов А.А.</i>	236
ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ <i>Попок В.Н.</i>	237
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ КАК СРЕД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ (БИО)СЕНСОРОВ <i>Порфирьева А.В., Гойда А.И., Маланина А.Н., Краснова Т.Н., Шамагсумова Р.В.</i>	238
СОЗДАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАСТЕРБАТЧЕЙ АНТИПИРЕНОВ С ПОВЫШЕННЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА <i>Прокофьев И.Г., Коваленко Г.М., Миролюбова Т.В.</i>	239
МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ CO ₂ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ <i>Раева А.Ю., Анохина Т.С., Грушевенко Е.А., Волков А.В., Хаширова С.Ю., Баженов С.Д., Борисов И.Л.</i>	240
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВКИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СУПЕРАБСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ <i>Ретина Е.С., Магжанова А.И., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.</i>	241
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО ОКСИФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 3D-ПЕЧАТИ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ <i>Рудакова А.В., Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г.</i>	242
ПЛАНАРНО-КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ АДДИТИВНОГО ПРОТОТИПИРОВАНИЯ <i>Рудакова А.В., Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г.</i>	243
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОУРЕТАНАКРИЛАТОВ ДЛЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВАННЕ <i>Руденко Ю.Г., Кукушкина Е.А., Федякова Н.В., Чапала П.П.</i>	244



УВЕЛИЧЕНИЕ АДГЕЗИИ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ СИЛАН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ Давыдова Н.А., Савельева Н.Д., Тимченко Е.А.	245
ОПТИМИЗАЦИЯ ТИПА ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Савицкая Ю.А., Харламова К.И.	246
ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ ПРИ ОРГАНИЗАЦИИ СРЕДНЕТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА Гуреньков В.М., Прудскова Т.Н., Сагомонова В.А., Чурсова Л.В.	247
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА ХИМИЧЕСКИМ РЕЦИКЛИНГОМ ПОЛИКАРБОНАТА Садеков Б.Г., Бакирова И.Н.	248
МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НОРБОРНЕНОВ С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO ₂ Садыкова Д.А., Алентьев Д.А., Никифоров Р.Ю., Бермешев М.В., Алентьев А.Ю.	249
ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИОЛОВ Сазонов О.О., Давлетбаев Р.С., Давлетбаева И.М.	250
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОРИСТОСТЬ ИЗДЕЛИЯ Саитгалиева А.З., Юркин А.А.	251
ПРОТЕЗЫ КРОВЕНОСНЫХ СОСУДОВ СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ИЗ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА С КОМПЛЕКСОМ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ: ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ В УСЛОВИЯХ IN VITRO Салохеидинова Р.Р., Орлова А.А., Цыганков Ю.М., Мироненко В.А., Голухова Е.З.	252
КРАШЕНИЕ МЕТААРАМИДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ Самсонова К.А., Дянкова Т.Ю., Бахтеева К.Ю.	253
БИОСОВМЕСТИМАЯ ПОЛИПИРРОЛЬНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ Санакоева М.О., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожеева К.Р.	254
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ. ОБЗОР Сараневич Н.Е., Молоканова О.А.	255
ВЛИЯНИЕ УНТ РАЗЛИЧНОГО ТИПА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ Семенуха О.В., Воронина С.Ю.	256
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ Сербун П.Г., Снетков П.П., Шайкенов Р.О., Морозкина С.Н.	257
ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ Сердцелюбова А.С., Зверевич Ю.К.	258
ВЛИЯНИЕ ДЕКАБРОМДИФЕНИЛЭТАНА НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ОЛИГОМЕРА Сивак Т.П., Васинкина Е.Ю., Кадыкова Ю.А., Сивак А.С., Калганова С.Г., Горбачева Е.Ю.	259
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РЕЦЕПТУРНО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ Сивова О.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.	260



СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО И НЕМОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА <i>Сивцева-Гладкина Н.П., Спиридонов А.М., Охлопкова А.А.</i>	261
ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАК НЕОБХОДИМЫЙ ЭТАП НА ПУТИ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ <i>Сивцов Е.В., Калинин А.В.</i>	262
СОПОЛИМЕРЫ 4-ВИНИЛПИРИДИНА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ <i>Силантьева Е.В., Соколова Н.И., Серхачева Н.С., Лобанова Н.А., Погорелый А.М., Прокопов Н.И.</i>	263
ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ <i>Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Пузынин А.И.</i>	264
МОДИФИКАЦИЯ БИОПОЛИМЕРА ХИТОЗАН НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА <i>Смирнова М.П., Буринская А.А.</i>	265
ОЦЕНКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ, СОДЕРЖАЩИХ МАНГИФЕРИН <i>Шайкенов Р.О., Сербун П.Г., Морозкина С.Н., Краева Л.А., Снетков П.П.</i>	266
ОПЫТ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН <i>Соколова М.Д., Халдеева А.Р.</i>	267
ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ АЛЛИЛОВЫЕ ЭФИРЫ С СУЛЬФОНИЛФТОРИДНОЙ ГРУППОЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <i>Кулаченков С.А., Соколов Ю.П., Кокотин И.В., Емельянов Г.А.</i>	268
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ТРУБЧАТОЙ ФОРМЫ НА ВЕЛИЧИНУ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ <i>Соловьёва А.И., Прядезников Б.Ю., Стогова А.И., Молоканова О.А.</i>	269
СИНТЕЗ СИЛОКСАНОВЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ <i>Солодухин Д.А., Шкинёв П.Д., Дроздов Ф.В.</i>	270
ГИБКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ АРМИРОВАННЫЕ ТРУБОПРОВОДЫ: НАЗНАЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКИ, КОНСТРУКЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА, ПРОБЛЕМЫ РАСЧЕТА И ПРОЕКТИРОВАНИЯ <i>Степанов С.Г., Додонов О.А.</i>	271
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ПОЛИЛАКТИДА <i>Бакирова Э.Р., Сунаргулов А.Б., Кулиш Е.И.</i>	272
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ: СИНЕРГИЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И КОМПАТИБИЛИЗАТОРОВ <i>Сутягинский М.А., Мясогедова В.В., Зимин С.М., Голобоков Д.А.</i>	273
ПАВ ДЛЯ БЕЗМЕТАЛЬНОГО ПРОЯВИТЕЛЯ, ИСПОЛЗУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ ФОТОЛИТОГРАФИИ <i>Тарасов А.Е., Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А., Варламов Д.А., Сенченко Н.С., Давыдова Е.С., Подвальная Ю.В., Бадашшина Э.Р.</i>	274
ПОЛУЧЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ ВОЛЬФРАМОВЫХ СЛОЕВ <i>Тарусина К.А., Малков Г.В., Курбатов В.Г.</i>	275
ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРИФЕНИЛАМИНА <i>Тереценко М.Д., Живчикова А.Н., Гапанович М.В., Перепелицына Е.О., Аккуратов А.В., Кузнецов И.Е.</i>	276



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ <i>Тимошина Е.А., Кузнецова В.А.</i>	277
ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ВОЛОКНИСТЫХ АРМИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ <i>Тимошина Ю.А., Гилязиева Э.А.</i>	278
КАРБОКСИАРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПАРА-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ <i>Тихонов Д.А., Пашева Е.Ю., Ключенко М.А., Сокольская И.Б., Биличенко Ю.В.</i>	279
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФУРАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>Токарев Д.В., Катария Я.В., Клушин В.А., Каипарова В.П.</i>	280
ПОСТРОЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ 1D-СТРУКТУРЫ ИЗ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЛОКОН И КЛАССИФИКАЦИЯ АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ <i>Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д.</i>	281
АНАЛИЗ ДИАГРАММ СОСТАВ-СВОЙСТВО НА БАЗЕ СИМПЛЕКС-РЕШЕТЧАТОГО ПЛАНА ШЕФФЕ ДЛЯ ВСПЕНИВАЮЩИХ СИСТЕМ ПОРОФОР-АКТИВАТОР <i>Толстов А.М., Наумова Ю.А., Трусов А.С.</i>	282
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ И КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА <i>Тюбаева П.М., Варьян И.А., Романов Р.Р., Попов А.А.</i>	283
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА <i>Уварова А.А., Черевко С.Э., Мочалова М.С.</i>	284
БИОПОЛИМЕРНЫЕ ГЕМОСОВМЕСТИМЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ НА ОСНОВЕ АЛГИНОВОЙ КИСЛОТЫ <i>Торлопов М.А., Дрозд Н.Н., Шевченко О.Г., Удоротина Е.В.</i>	285
ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ ТРАНСИРЕТИНОВОГО АМИЛОИДОЗА <i>Элангвэ К.Н., Самуйлова Е.О., Успенская М.В., Олехнович Р.О.</i>	286
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ <i>Фазылова Д.И.</i>	287
РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ <i>Федотов А.С., Грачёв Д.Ю.</i>	288
ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛГИНАТА С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ <i>Федотова О.В., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшуткина Н.В.</i>	289
ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ ВНУТРЕННЕГО ЗАПОЛНЕНИЯ ПРИ FDM-ПЕЧАТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ <i>Потапов А.А., Филин В.А., Грозный А.И., Малахо А.П.</i>	290
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПКМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-12 ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ <i>Говоров И.С., Фомичева И.Н.</i>	291
ТЕПЛОСТОЙКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ <i>Французова Ю.В., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю.</i>	292



АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>Фролова А.А., Куканова В.С., Ефремов Ю.М., Котова С.Л., Костюк С.В., Тимашев П.С.</i>	293
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ <i>Фуфаева М.С., Алтунина Л.К.</i>	294
ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ <i>Хавпачев М.А., Малык Б.В., Рябкова О.А., Иванов П.Л.</i>	295
ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ N-БЕНЗОИЛХИТОЗАНА <i>Хавпачев М.А., Малык Б.В., Беканова М.З., Поцелеев В.В.</i>	296
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ АДДАЦИОННОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ (СКТВ) В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВАХ С УВЕЛИЧЕННЫМ СРОКОМ ХРАНЕНИЯ <i>Соколик В.Н., Матвеев Е.Ю., Белова Л.О., Хайбулина Е.Е., Наумова Ю.А.</i>	297
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ <i>Харламова К.И., Савицкая Ю.А.</i>	298
ПУТИ СИНТЕЗА И ВЫБОР АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ДЛЯ RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ <i>Хиль А.М., Яковлев В.В., Сивцов Е.В.</i>	299
ТЕПЛОСТОЙКИЕ СФЕРОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ <i>Хина А.Г., Локьяева З.А., Булкатов Д.П., Прокопова Е.В., Сторожук И.П.</i>	300
РАЗРАБОТКА УДАРОПРОЧНОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, ОБЛАДАЮЩЕГО ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ И ВЯЗКОСТЬЮ РАЗРУШЕНИЯ <i>Ходева С.И., Гребенева Т.А.</i>	301
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ <i>Холошенко И.В., Чепурнова С.Ю., Шкинев П.Д., Струкова Е.Н., Дроздов Ф.В.</i>	302
СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СПИРОПИРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ <i>Цегельская А.Ю., Шамсутдинова Р.Н., Баклагин В.Л., Абрамов И.Г., Солдатова А.Е., Кузнецов А.А.</i>	303
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПАЭК <i>Игашева В.П., Чекалова Т.А., Морозова А.В., Еремкин С.М., Будеева А.В.</i>	304
СИНЕРГИЧЕСКИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ С ФУНКЦИЕЙ ЦВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ МОНОМЕРОВ <i>До Тхи Кьеу Лоан, Черезова Е.Н., Петухов А.А.</i>	305
ПЕРЕХОД НА НОВУЮ СИСТЕМУ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ В ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Черепанов А.Н., Люсова Л.Р.</i>	306
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ УЛЬТРА И НАНОФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОЛОЧНУЮ КИСЛОТУ <i>Черник Д.В., Серебряков Д.Р., Суханова А.А.</i>	307
ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНА И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА <i>Чернышов С.В., Люсова Л.Р., Жарылганова М.Б., Корнев Ю.В.</i>	308



КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ КИССИНДЖЕРА ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ НИТРАТОВ α -, β - и γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИТРАТНЫХ ГРУПП Михайлов Ю.М., Даровских А.В., Черняев Д.А., Рахимова М.А., Барина Л.С., Лукьянова А.А., Ворожейкин М.И., Бороздин И.А.	309
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КВАТЕРНИЗИРОВАННЫХ АММОНИЙНЫХ ОСНОВАНИЙ Шагиданова М.И., Шкинёв П.Д., Дроздов Ф.В., Музафаров А.М.	310
ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ БАРАБАННОЙ ПЕРЕПОНКИ Шайкенов Р.О., Сербун П.Г., Снетков П.П., Морозкина С.Н.	311
ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ТУГОПЛАВКИХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ С УПРАВЛЯЕМОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ Шальгина Т.А., Руденко М.С., Свисленок А.Е.	312
СИНТЕЗ НОВЫХ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИНДАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ Шамсутдинова Р.Н., Солдатова А.Е., Цегельская А.Ю., Лисенков К.В., Зиновьев А.В., Кузнецов А.А.	313
ВЛИЯНИЕ ОЛИГОФОСФОНАТОВ НА ПЛОТНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЭВП Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Бесланеева А.Н., Шустов Г.Б., Теуважуква А.А.	314
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА МЕДИ И ЦИНКА Шарапова А.А., Буринская А.А.	315
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОГО ПОЛИМЕРА И КЫЗЫЛДЖИНСКОГО ПЕСКА Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Ибрагимов К.Е., Гасанов С.Л.	316
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЙСЯ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ Шеломенцев И.В., Гребенева Т.А.	317
СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ КАУЧУКОВ И ТЕРМОПЛАСТОВ Шибряева Л.С.	318
СИНТЕЗ ДИЦЕТИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА Шмелева И.А., Николашкина П.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.	319
ЦИАНАТЭФИРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Шмойлов Е.Е., Чурсова Л.В., Кордюкова А.П.	320
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ДИОЛОВ И 4,4'-ДИФТОРБЕНЗОФЕНОНА Шокумова М.У., Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Кодзокова М.Х.	321
НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ Шокумова М.У., Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Кодзокова М.Х.	322
РАЗРАБОТКИ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - ВИАМ В ОБЛАСТИ ТЕРМОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ И КЛЕЕВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПКМ Шошева А.Л., Ахмадиева К.Р., Долгова Е.В.	323
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕПЕНИ ФИЛЬЕРНОЙ ВЫТЯЖКИ ПРИ ЭКСТРУЗИИ ПКМ НА ОСНОВЕ ПА6 И ПА66 Шульгин А.В., Молоканов Г.О., Селякова Д.Ю., Молоканова О.О., Молоканова О.А.	324
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИДНЫЕ ГРУППЫ Шурпик Д.Н., Махмутова Л.И., Назарова А.А., Лодочникова О.А., Стойков И.И.	325



ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ХИТОЗАНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА <i>Шуригина А.С., Кулиш Е.И.</i>	326
БЛОК-СОПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОФОРМАЛЕЙ И РАЗЛИЧНЫХ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ <i>Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Машуков Н.И., Гринева Л.Г., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В.</i>	327
БЛОК-СОПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ БИСХЛОРФОРМИАТА 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛПРОПАНА <i>Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Машуков Н.И., Гринева Л.Г., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В.</i>	328
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГАЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ <i>Щербакова Л.А., Петрикова Е.А., Гордиенко М.Г.</i>	329
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ, АНТИМИКРОБНЫЕ И АДГЕЗИВНЫЕ К ТКАНЯМ ГИДРОГЕЛИ ХИТОЗАНА И ОКИСЛЕННОГО ПУЛЛУЛАНА, НАПОЛНЕННЫЕ ГЕНТАМИЦИНОМ, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ <i>Элангвэ К.Н., Успенская М.В., Олехнович Р.О.</i>	330
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТАКРИЛАТА ОКМ-2 С ДОБАВКОЙ ИЗОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА <i>Юдин В.В., Храмова Д.В., Ковылин Р.С., Чесноков С.А.</i>	331
ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕТУЧИХ СОРАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ РАЗМЕРА ПОР МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА <i>Юшкин А.А., Небеская А.П., Балынин А.В., Шворобей Ю.В.</i>	332
СОПОЛИМЕРЫ ФЛУОРЕНА И ДИКАРБОНИТРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА И ФЕНАНТРЕНА – МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ И ХЕМОСЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ <i>Якиманский А.А., Чулкова Т.Г., Лыпенко Д.А., Тамеев А.Р., Якиманский А.В.</i>	333
СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДОМ ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ <i>Яковлев В.В., Хиль А.М., Гостев А.И., Оскорбин А.А., Сивцов Е.В.</i>	334
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОЛОКОН НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ <i>Якупов Р.П., Бузько В.Ю., Сухно И.В.</i>	335
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА <i>Зюзин А.М., Янцен Н.В., Гостюшов С.С.</i>	336
ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ <i>Пономаренко С.А.</i>	337
НАНО ПРОТИВ МАКРО: МАЛЫЙ РАЗМЕР ИМЕЕТ ЗНАЧЕНИЕ <i>Аринштейн А.</i>	338
МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТВЕТ РАКОВЫХ И ЗДОРОВЫХ КЛЕТОК IN VITRO ПРИ ИНКУБАЦИИ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫМИ НОСИТЕЛЯМИ ЛЕКАРСТВ <i>Анисимов Р.А., Абалымов А.А., Калинова А.Е., Садовников А.В., Ломова М.В.</i>	339
ОГЛАВЛЕНИЕ	340
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	361



АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

А		А		Б	
Абалымов А.А.	339	Аниськова В.А.	13	Балагова М.З.	27
Абдельрахим А.Х.	162	Аниськова В.А.	14	Балтачева С.А.	28
Абдувахидова А.А.	139	Аносова Е.И.	15	Балынин А.В.	332
Абрамов А.А.	8	Анохина Т.С.	44	Балькаев Д.А.	29
Абрамов А.А.	76	Анохина Т.С.	240	Балькаев Д.А.	70
Абрамов А.А.	289	Антипова А.Ю.	16	Балькаев Д.А.	107
Абрамов И.Г.	303	Антипин И.С.	29	Балькаев Д.А.	161
Абрамова К.С.	3	Антипин И.С.	70	Баннов А.Г.	30
Абушахманова З.Р.	4	Антипин И.С.	107	Барина Л.С.	309
Авдеев Н.Д.	5	Антипин И.С.	161	Баурова Н.И.	40
Агаева П.А.	82	Антман Е.И.	17	Бахтеева К.Ю.	253
Агапитова М.М.	103	Аншин В.С.	18	Беев А.А.	31
Агапитова М.М.	150	Апратина К.В.	127	Беев А.А.	32
Аджиева О.А.	6	Арзуманова Н.Б.	19	Беев А.А.	33
Аджиева О.А.	193	Аринштейн А.	338	Беев А.А.	34
Азанова А.А.	68	Арсанов М.М.	20	Беев А.А.	83
Акифьев К.О.	156	Архипцев И.С.	21	Беев А.А.	123
Аккуратов А.В.	103	Архипцев И.С.	41	Беев А.А.	321
Аккуратов А.В.	114	Астапова Ю.С.	22	Беев А.А.	322
Аккуратов А.В.	150	Атамас К.А.	23	Беева Д.А.	31
Аккуратов А.В.	276	Атамас К.А.	232	Беева Д.А.	32
Акопова Т.А.	179	Атласов В.Р.	89	Беева Д.А.	33
Алакаева Д.А.	7	Атросенко И.Г.	24	Беева Д.А.	34
Александрова Т.В.	135	Афанасьев Д.В.	206	Беева Д.А.	83
Александрова Т.В.	142	Ахмадиева К.Р.	323	Беева Д.А.	123
Алексеев А.А.	8	Ахмедьянова Р.А.	163	Беева Д.А.	321
Алентьев А.Ю.	9	Ахметов И.Г.	182	Беева Д.А.	322
Алентьев А.Ю.	59	Ахметова Д.И.	29	Беканова М.З.	296
Алентьев А.Ю.	108	Ахметова Д.И.	70	Белова Л.О.	297
Алентьев А.Ю.	249			Белявская М.А.	94
Алентьев Д.А.	112	Б		Белякович Д.И.	35
Алентьев Д.А.	249	Бабин А.Н.	223	Бермешев М.В.	112
Алешина В.Х.	23	Бадамшина Э.Р.	274	Бермешев М.В.	249
Алиев Э.Э.	104	Бадамшина Э.Р.	99	Беслансеева А.Н.	314
Алиева С.Б.	10	Бадретдинов Э.Р.	25	Беспалова Е.Е.	228
Алматова И.С.	11	Бажева Р.Ч.	7	Биличенко Ю.В.	211
Алтунина Л.К.	294	Баженов С.Д.	240	Биличенко Ю.В.	279
Амирова Л.М.	29	Баженова М.Д.	67	Бильдюкевич А.В.	224
Амирова Л.М.	69	Базлов Н.А.	26	Блинов О.В.	173
Амирова Л.М.	70	Байказиев А.Э.	27	Бовырин Д.А.	36
Амирова Л.М.	107	Байказиев А.Э.	199	Богданова Ю.Г.	37
Амирова Л.М.	161	Байказиев А.Э.	200	Богданова Ю.Г.	143
Андреев С.В.	15	Байказиев А.Э.	201	Богданова Ю.Г.	193
Андреев С.В.	196	Байков И.Н.	36	Бойцова Е.Л.	38
Андреева Н.А.	12	Бакирова И.Н.	28	Бойченко Н.В.	39
Андреева Т.И.	139	Бакирова И.Н.	248	Бокова Е.С.	185
Анисимов Р.А.	339	Бакирова Э.Р.	272	Бокова Е.С.	225
		Баклагин В.Л.	303	Болотников И.С.	40



<https://npcm-conference.ru>



Гуляев А.И.	81	Дубашинская Н.В.	94	Зимин К.С.	107
Гуляев И.А.	131	Думина И.С.	95	Зимин К.С.	161
Гурбанова У.Р.	82	Дьяконов В.А.	18	Зимин К.С.	70
Гуреньков В.М.	247	Дянкова Т.Ю.	253	Зимин С.М.	273
Гучинов В.А.	33	Дятлов В.А.	88	Зиновьев А.В.	108
Гучинов В.А.	83	Дятлов В.А.	207	Зиновьев А.В.	313
Д		Е		З	
Давлетбаев Р.С.	86	Евдокимов А.Г.	242	Зорин И.М.	111
Давлетбаев Р.С.	250	Евдокимов А.Г.	243	Зорина Н.А.	109
Давлетбаева И.М.	84	Евсюкова Н.В.	225	Зорина Т.И.	110
Давлетбаева И.М.	85	Елагин В.В.	113	Зоткин М.А.	112
Давлетбаева И.М.	86	Елпашев А.С.	96	Зубков И.Н.	126
Давлетбаева И.М.	128	Емельянов Г.А.	268	Зуев Д.Н.	113
Давлетбаева И.М.	182	Еремин Н.В.	66	Зыонг Т.М.	85
Давлетбаева И.М.	250	Еремкин С.М.	50	Зюзин А.М.	117
Давыдов Р.Э.	88	Еремкин С.М.	304	Зюзин А.М.	124
Давыдова Е.С.	87	Ермолаев Д.А.	97	Зюзин А.М.	336
Давыдова Е.С.	274	Ерохина А.Г.	98	И	
Давыдова Н.А.	245	Ершов А.А.	99	Ибрагимов К.Е.	316
Даньшин К.А.	206	Ершов В.А.	100	Ибрагимова А.Р.	85
Даровских А.В.	309	Ефремов Ю.М.	98	Иваненко Д.А.	114
Двирная Е.В.	142	Ефремов Ю.М.	151	Иваненко Д.А.	150
Дементьев К.И.	89	Ефремов Ю.М.	293	Иванов В.С.	21
Денисова Ю.И.	6	Ж		Иванов В.С.	41
Денисова Ю.И.	193	Жанситов А.А.	27	Иванов М.С.	115
Джабери А.	90	Жанситов А.А.	44	Иванов П.Л.	179
Джалилов А.Т.	176	Жарков Д.К.	189	Иванов П.Л.	295
Джалилов А.Т.	177	Жаркова Д.И.	101	Иванцова Е.А.	116
Дидух-Шадрина С.Л.	35	Жарылганова М.Б.	308	Иванькова Е.М.	231
Дмитрович А.Д.	91	Жекамухов А.Б.	7	Ивашкевич О.А.	55
До Тхи Кьеу Лоан	305	Железняк В.Г.	106	Игашева В.П.	22
Додина Е.П.	92	Живчикова А.Н.	276	Игашева В.П.	304
Додонов О.А.	52	Жукова Т.А.	102	Игонченкова К.Е.	117
Додонов О.А.	271	З		Игонченкова К.Е.	124
Долбин И.В.	93	Зайцев С.Д.	127	Игошин Ю.Г.	11
Долбин И.И.	93	Зайцев С.Д.	230	Исаева П.В.	197
Долгова Е.В.	323	Заморецков Д.С.	103	Исакова Т.А.	221
Донецкий К.И.	122	Заморецков Д.С.	114	Исупова И.А.	118
Доронин Ф.А.	242	Заремский М.Ю.	104	Иштыряков И.С.	39
Доронин Ф.А.	243	Заседателева Д.А.	105	Ищук С.А.	120
Дорошкевич А.С.	233	Захарова Д.В.	165	К	
Дрепаков Е.Г.	55	Зверев С.А.	15	Кабанова Ю.С.	52
Дресвянина Е.Н.	90	Зверевич Ю.К.	106	Каблов В.Ф.	119
Дрозд Н.Н.	285	Зверевич Ю.К.	258	Кадников М.В.	111
Дрозд Н.Н.	190	Зелененко Г.О.	18	Кадыкова Ю.А.	259
Дроздов Ф.В.	270	Зеневич Л.С.	55	Кадыров Р.И.	101
Дроздов Ф.В.	302	Зимин К.С.	29	Кажарова С.И.	34
Дроздов Ф.В.	310			Казакова А.В.	120
Друзина А.А.	131			Казакова П.Ю.	162



Казарина О.В.	74	Кодзокова М.Х.	322	Котова С.Л.	293
Казарина О.В.	75	Кожанов К.А.	113	Кочин В.С.	109
Калганова С.Г.	259	Кожемова К.Р.	203	Краева Л.А.	266
Калинин А.В.	262	Кожемова К.Р.	254	Красильников В.П.	72
Калинина М.А.	146	Козлов Г.В.	93	Краснова Т.Н.	146
Калинина О.Ю.	113	Козлов Н.Н.	206	Краснова Т.Н.	238
Калинова А.Е., ...	339	Козлова А.А.	80	Кречетов Д.Д.	106
Каманцева А.С.	234	Козлова А.А.	137	Кривонос К.С.	196
Каменев Ю.Н.	121	Козорез М.Д.	138	Кудан Е.В.	116
Капашаров А.Т.	103	Кокоева А.А.	176	Кудрявцев И.В.	94
Караваев Р.Ю.	122	Кокоева А.А.	177	Кудрявцев Я.В.	6
Карданова Р.А.	123	Кокотин И.В.	268	Кудрявцева Д.А.	147
Каримова Л.К.	43	Кондрев В.С.	226	Кузич А.А.	55
Карпеев А.А.	117	Константинова Д.А.	23	Кузнецов А.А.	73
Карпеев А.А.	124	Константинова Д.А.	139	Кузнецов А.А.	108
Карпенко С.П.	125	Константинова Д.А.	232	Кузнецов А.А.	148
Карпенко С.П.	218	Конушкин И.А.	103	Кузнецов А.А.	313
Карпова С.Г.	17	Конушкин И.А.	150	Кузнецов А.В.	159
Катария Я.В.	126	Коптелов А.А.	140	Кузнецов А.М.	182
Катария Я.В.	280	Кордюкова А.П.	320	Кузнецов В.А.	149
Катичев А.В.	134	Корлякова П.А.	136	Кузнецов И.Е.	114
Качалова Е.А.	127	Корнев Ю.В.	141	Кузнецов И.Е.	150
Кашпарова В.П.	126	Корнев Ю.В.	308	Кузнецов И.Е.	276
Кашпарова В.П.	280	Корниенко Г.В.	142	Кузнецов П.С.	89
Каюмов М.Н.	128	Корниенко П.В.	3	Кузнецов А.А.	303
Кейбал Н.А.	119	Корниенко П.В.	26	Кузнецова В.А.	277
Кидалов Е.М.	104	Корниенко П.В.	159	Кузовлев А.С.	196
Кинкович А.С.	129	Корниенко П.В.	172	Куканова В.С.	151
Киппер А.И.	130	Корниенко П.В.	178	Куканова В.С.	293
Кислюк М.В.	212	Корниенко П.В.	209	Кукушкина Е.А.	244
Китиева Л.И.	47	Корниенко П.В.	241	Кулаченков С.А.	268
Китиева Л.И.	48	Корниенко П.В.	260	Куликов А.П.	153
Клименко М.А.	131	Корниенко П.В.	319	Куликова Г.Л.	159
Климова Е.И.	132	Королев Ю.В.	133	Куликова К.А.	152
Клинов А.В.	84	Косенко Е.А.	40	Куликова Л.Е.	162
Клушин В.А.	126	Косенко Е.А.	186	Куличихин В.Г.	57
Клушин В.А.	133	Костандян Е.С.	88	Куличихин В.Г.	188
Клушин В.А.	219	Костандян Е.С.	207	Куличихин В.Г.	191
Клушин В.А.	220	Костиков А.Р.	128	Кулиш Е.И.	160
Клушин В.А.	280	Костина Ю.В.	143	Кулиш Е.И.	272
Клюенко М.А.	279	Костина Ю.В.	193	Кулиш Е.И.	326
Кобыхно И.А.	79	Костромина Н.В.	144	Курбатов В.Г.	45
Кобякова Н.К.	134	Костромина Н.В.	175	Курбатов В.Г.	51
Коваленко Г.М.	167	Костюк С.В.	151	Курбатов В.Г.	87
Коваленко Г.М.	239	Костюк С.В.	293	Курбатов В.Г.	154
Коваль Т.В.	135	Котова С.В.	105	Курбатов В.Г.	187
Ковтун И.Д.	136	Котова С.В.	138	Курбатов В.Г.	213
Ковылин Р.С.	331	Котова С.В.	145	Курбатов В.Г.	274
Кодзокова М.Х.	33	Котова С.В.	149	Курбатов В.Г.	275
Кодзокова М.Х.	321	Котова С.Л.	151	Курданова Ж.И.	27



Курданова Ж.И.	163	Лукашов Н.И.	175	Масленникова М.С.	181
Куршев Е.В.	115	Лукьянова А.А.	309	Маслий А.Н.	182
Кусков Т.Е.	155	Луппов А.А.	206	Маслова М.А.	119
Кутергина И.Ю.	64	Лыга Р.И.	180	Масталыгина Е.Е.	16
Кутин А.А.	130	Лыпенко Д.А.	333	Матвеев А.А.	140
Кучумов А.Г.	156	Любибогов А.А.	170	Матвеев Е.Ю.	297
Кычкин А.А.	157	Люсова Л.Р.	5	Махмутова Л.И.	325
Кычкин А.А.	158	Люсова Л.Р.	17	Машуков Н.И.	183
Кычкин А.А.	168	Люсова Л.Р.	145	Машуков Н.И.	184
Кычкин А.К.	168	Люсова Л.Р.	149	Машуков Н.И.	327
Кычкин А.К.	169	Люсова Л.Р.	171	Машуков Н.И.	328
Кяров А.А.	183	Люсова Л.Р.	306	Медведева Д.А.	185
Кяров А.А.	184	Люсова Л.Р.	308	Мезенцев М.А.	18
Л		М		Мельников Д.А.	122
Ладилова Н.Ю.	3	Магжанова А.И.	172	Меньшутина Н.В.	8
Ладилова Н.Ю.	26	Магжанова А.И.	241	Меньшутина Н.В.	76
Ладилова Н.Ю.	159	Майский А.В.	141	Меньшутина Н.В.	289
Ладилова Н.Ю.	172	Макаров И.А.	109	Миролубова Т.В.	239
Ладилова Н.Ю.	178	Маламатов А.Х.	46	Мироненко В.А.	252
Ладилова Н.Ю.	209	Маланина А.Н.	238	Миронов В.Г.	153
Ладилова Н.Ю.	241	Малахо А.П.	153	Миронова Е.Д.	186
Ладилова Н.Ю.	260	Малахо А.П.	290	Митрофанова Е.В.	187
Ладилова Н.Ю.	319	Малахов А.О.	25	Митюков А.В.	188
Лаздин Р.Ю.	160	Малахов А.О.	101	Митюшкин Е.О.	189
Ларионов И.С.	29	Малахов С.Н.	174	Михайлов В.И.	190
Ларионов И.С.	69	Малахова Ю.Н.	173	Михайлов П.А.	188
Ларионов И.С.	70	Малаховский С.С.	144	Михайлов П.А.	191
Ларионов И.С.	107	Малаховский С.С.	175	Михайлов Ю.М.	309
Ларионов И.С.	161	Малкандуев Ю.А.	176	Михайловская А.П.	192
Лебедева А.А.	211	Малкандуев Ю.А.	177	Михалицын Л.А.	143
Легкий Ф.В.	190	Малкин А.Я.	188	Михалицын Л.А.	193
Леонтьев А.В.	189	Малков В.Э.	178	Михальчук В.М.	180
Леухина М.Д.	162	Малков Г.В.	275	Мовсумова А.Х.	82
Лисаневич М.С.	163	Малкова К.А.	225	Моллаева М.Р.	131
Лисенков К.В.	313	Малык Б.В.	179	Молоканов Г.О.	132
Лобанова К.С.	164	Малык Б.В.	295	Молоканов Г.О.	194
Лобанова Н.А.	263	Малык Б.В.	296	Молоканов Г.О.	195
Лодочникова О.А.	325	Мальцева Н.А.	180	Молоканов Г.О.	203
Локаяева З.А.	165	Мамхегов Р.М.	27	Молоканов Г.О.	218
Локаяева З.А.	235	Мамхегов Р.М.	199	Молоканов Г.О.	324
Локаяева З.А.	300	Мамхегов Р.М.	200	Молоканова О.А.	125
Ломова М.В.	339	Мамхегов Р.М.	201	Молоканова О.А.	129
Лосев А.В.	166	Маратканова Е.В.	162	Молоканова О.А.	132
Лосев В.Н.	35	Маркин З.А.	75	Молоканова О.А.	194
Лотоцкий Н.Р.	167	Марков А.Е.	168	Молоканова О.А.	195
Луканина Ю.К.	17	Марков А.Н.	75	Молоканова О.А.	218
Лукачевская И.Г.	168	Марков П.А.	190	Молоканова О.А.	255
Лукачевская И.Г.	169	Маркова М.А.	221	Молоканова О.А.	269
Лукашевич В.Д.	212	Мартаков И.С.	190	Молоканова О.А.	324
				Молоканова О.О.	324



Молчанов С.П.	141	Низамов А.А.	86	Переяславцев А.Ю.	63
Моренова В.А.	196	Низин Д.Р.	169	Першин А.В.	65
Морозкина С.Н.	197	Никифоров В.Г.	189	Петренко А.А.	219
Морозкина С.Н.	257	Никифоров Р.Ю.	9	Петренко Д.С.	220
Морозкина С.Н.	266	Никифоров Р.Ю.	249	Петрикова Е.А.	329
Морозкина С.Н.	311	Николашкина П.А.	209	Петрова В.А.	94
Морозова А.В.	304	Николашкина П.А.	319	Петрова П.Н.	221
Морозова В.С.	115	Никольская Е.Д.	131	Петухов А.А.	305
Мохова Е.К.	198	Новаков И.А.	170	Печников А.В.	230
Мочалова М.С.	284	Новикова С.П.	214	Пикурова Е.В.	222
Музафаров А.М.	310	Носкова А.С.	210	Пискарев М.С.	108
Мукожева Р.А.	33	Нуртдинова Л.А.	189	Пискунов А.В.	210
Мурзаканова М.М.	32			Платонов М.М.	223
Мурзаканова М.М.	199	О		Платонова Е.О.	235
Мурзаканова М.М.	200	Овчинников В.А.	226	Плиско Т.В.	224
Мурзаканова М.М.	201	Овчинников Н.А.	211	Плотников Д.С.	225
Муромцев Д.Н.	141	Огородников В.Э.	55	Плющенко А.В.	130
Мусаев Ю.И.	202	Огородников В.Э.	212	Погорелый А.М.	263
Мусаев Ю.И.	203	Олехнович Р.О.	78	Подвальная Ю.В.	99
Мусаев Ю.И.	204	Олехнович Р.О.	286	Подвальная Ю.В.	274
Мусаев Ю.И.	254	Олехнович Р.О.	330	Подгорбунских Е.М.	155
Мусаева Э.Б.	202	Олихова Ю.В.	144	Подзорова М.В.	226
Мусаева Э.Б.	203	Олтаржевская Н.Д.	185	Подзорова М.В.	92
Мусаева Э.Б.	204	Ольхов А.А.	92	Подзорова М.В.	227
Мусаева Э.Б.	254	Орган В.М.	213	Полетаева А.Н.	185
Мусатов С.Н.	5	Орлова А.А.	214	Полибина Н.А.	228
Мусин И.Н.	163	Орлова А.А.	252	Политова Н.П.	11
Мустафина А.Р.	205	Осипов П.Н.	72	Полоник В.Д.	229
Мыктыбеков Б.	65	Оскорбин А.А.	334	Полонский В.А.	230
Мыктыбеков Б.	206	Охлопкова А.А.	261	Полотнянщиков К.С.	231
Мясникова М.Е.	207	Ошмянская А.А.	206	Полунин С.В.	23
Мясоедова В.В.	145			Полунин С.В.	139
Мясоедова В.В.	273	П		Полунин С.В.	175
		Павельев Р.С.	162	Полунин С.В.	211
Н		Павлюкович Н.Г.	115	Полунин С.В.	232
Нагиева М.В.	82	Панина Н.Н.	54	Полякова О.Ю.	233
Назаров В.Г.	242	Панов Н.М.	84	Пономарев И.И.	9
Назаров В.Г.	243	Пантюхов П.В.	4	Пономарев И.И.	57
Назаров Е.С.	18	Паньков А.А.	215	Пономарев И.И.	59
Назарова А.А.	325	Паньков А.А.	216	Пономарева Д.А.	234
Наумова Ю.А.	5	Паньков А.А.	217	Пономарева П.Ф.	165
Наумова Ю.А.	208	Папета О.П.	153	Пономарева П.Ф.	235
Наумова Ю.А.	229	Паутова А.А.	174	Пономаренко С.А.	337
Наумова Ю.А.	282	Пашева Е.Ю.	279	Попов А.А.	4
Наумова Ю.А.	297	Пащинко А.О.	167	Попов А.А.	16
Небеская А.П.	332	Передний В.Е.	125	Попов А.А.	58
Неверовская А.Ю.	292	Передний В.Е.	218	Попов А.А.	236
Невский Р.Е.	102	Перепелицина Е.О.	99	Попов А.А.	283
Нестерова А.Г.	205	Перепелицына Е.О.	103	Попова Е.И.	102
Неустроев И.Д.	147	Перепелицына Е.О.	276	Попова Е.Н.	231



Попок В.Н.	237	Савицкая Ю.А.	246	Серхачева Н.С.	263
Порфирьева А.В.	146	Савицкая Ю.А.	298	Сибгатуллина Л.С.	24
Порфирьева А.В.	238	Сагомонова В.А.	247	Сиваев И.Б.	131
Потапов А.А.	290	Садеков Б.Г.	248	Сивак А.С.	259
Поцелеев В.В.	136	Садовников А.В.	339	Сивак Т.П.	259
Поцелеев В.В.	296	Садыкова Д.А.	249	Сивова О.А.	260
Пристромова Ю.И.	55	Сазонов О.О.	84	Сивцева-Гладкина Н.П.	261
Пристромова Ю.И.	212	Сазонов О.О.	86	Сивцов Е.В.	262
Прокопов Н.И.	234	Сазонов О.О.	250	Сивцов Е.В.	299
Прокопов Н.И.	263	Саитгалиева А.З.	251	Сивцов Е.В.	334
Прокопова Е.В.	53	Саламов А.Х.	46	Силантьева Е.В.	263
Прокопова Е.В.	300	Саламов А.Х.	47	Симонов-Емельянов И.Д.	49
Прокофьев И.Г.	239	Саламов А.Х.	48	Симонов-Емельянов И.Д.	97
Протасевич Ю.С.	233	Салиев А.Н.	153	Симонов-Емельянов И.Д.	141
Прудскова Т.Н.	247	Саломатина Е.В.	95	Симонов-Емельянов И.Д.	281
Прудченко А.П.	233	Саломатина Е.В.	113	Ситников П.А.	190
Прядезников Б.Ю.	269	Саломатина Е.В.	181	Скворцов И.Ю.	59
Пугачёва Т.А.	154	Саломатина Е.В.	210	Скорик Ю.А.	94
Пугачёва Т.А.	213	Салохеидинова Р.Р.	214	Скрылева Е.А.	108
Пугачёва Т.А.	274	Салохеидинова Р.Р.	252	Скупов К.М.	9
Пузынин А.И.	77	Самсонова К.А.	253	Слесаренко Н.А.	103
Пузынин А.И.	264	Самуилов А.Я.	96	Слободова Д.А.	77
Пупышева У.А.	85	Самуилов Я.Д.	96	Слободова Д.А.	264
Пушница А.С.	62	Самуйлова Е.О.	286	Слободжанинова М.В.	39
		Санакоева М.О.	203	Смирнова Л.А.	95
		Санакоева М.О.	254	Смирнова Л.А.	113
		Сапаев Х.Х.	60	Смирнова Л.А.	127
		Сараневич Н.Е.	255	Смирнова Л.А.	181
		Сафиуллин К.Р.	128	Смирнова Л.А.	210
		Сбитнева С.В.	81	Смирнова М.П.	265
		Светличный В.М.	231	Смирнова О.Н.	181
		Свидерский С.А.	42	Снетков П.П.	197
		Свисленок А.Е.	312	Снетков П.П.	257
		Седуш Н.Г.	136	Снетков П.П.	266
		Селивёрстов А.Ф.	100	Снетков П.П.	311
		Селякова Д.Ю.	218	Соковишин А.В.	102
		Селякова Д.Ю.	324	Сокол М.Б.	131
		Семенова В.Е.	198	Соколик В.Н.	297
		Семенухова О.В.	256	Соколов Ю.П.	268
		Сенатулин Б.Р.	108	Соколова Л.В.	166
		Сенченко Н.С.	274	Соколова М.Д.	267
		Сеньчукова А.С.	111	Соколова Н.И.	263
		Сербун П.Г.	197	Сокольская И.Б.	279
		Сербун П.Г.	257	Солдатова А.Е.	303
		Сербун П.Г.	266	Солдатова А.Е.	313
		Сербун П.Г.	311	Соловьёва А.И.	269
		Сердцелюбова А.С.	258	Солодилов В.И.	235
		Серебряков Д.Р.	307	Солодов А.Н.	189
		Серегина Т.С.	207	Солодухин Д.А.	270
		Серхачева Н.С.	234	Соломевич С.О.	55
Р					
Раева А.Ю.	44				
Раева А.Ю.	240				
Расулов Ч.К.	82				
Рахимова М.А.	309				
Репина Е.С.	172				
Репина Е.С.	241				
Ридош В.Ф.	50				
Рогозина А.А.	140				
Романов Р.Р.	283				
Рудакова А.В.	242				
Рудакова А.В.	243				
Руденко М.С.	312				
Руденко Ю.Г.	244				
Рыбанов А.А.	119				
Рыбян А.А.	211				
Рытиков Г.О.	242				
Рытиков Г.О.	243				
Рычков Д.А.	118				
Рябкова О.А.	179				
Рябкова О.А.	295				
С					
Савельев А.В.	36				
Савельева Н.Д.	245				

Спирidonов А.М.	261	Тимошина Е.А.	277	Х	
Старцев О.В.	135	Тимошина Ю.А.	71	Хавпачев М.А.	179
Старцев О.В.	142	Тимошина Ю.А.	278	Хавпачев М.А.	295
Степаненко А.А.	24	Тимченко Е.А.	245	Хавпачев М.А.	296
Степанов П.А.	24	Тихонов Д.А.	279	Хайбулина Е.Е.	297
Степанов С.Г.	52	Ткачева Н.Н.	105	Хайрулин А.Р.	156
Степанов С.Г.	271	Токарев Д.В.	133	Хакяшева Э.В.	327
Стогова А.И.	269	Токарев Д.В.	280	Хакяшева Э.В.	328
Стойков И.И.	146	Токарев П.О.	80	Халдеева А.Р.	267
Стойков И.И.	325	Толочко О.В.	79	Хальчевская А.Н.	100
Сторожук И.П.	53	Толстов А.М.	282	Хараев А.М.	7
Сторожук И.П.	165	Тонков Д.Н.	79	Харламова К.И.	246
Сторожук И.П.	300	Торлопов М.А.	190	Харламова К.И.	298
Стрельцов Д.Р.	173	Торлопов М.А.	285	Хасанов А.И.	43
Струкова Е.Н.	302	Третьяков И.В.	235	Хаширова С.Ю.	27
Субботин Д.Р.	21	Трофимов Д.А.	281	Хаширова С.Ю.	31
Субботин Д.Р.	41	Трусов А.С.	282	Хаширова С.Ю.	32
Сунаргулов А.Б.	272	Тюбаева П.М.	58	Хаширова С.Ю.	33
Сундарева Ю.А.	95	Тюбаева П.М.	283	Хаширова С.Ю.	34
Сутягинский М.А.	273	Тюлькина Е.Н.	222	Хаширова С.Ю.	44
Суханова А.А.	66			Хаширова С.Ю.	83
Суханова А.А.	222	У		Хаширова С.Ю.	123
Суханова А.А.	307	Уварова А.А.	284	Хаширова С.Ю.	163
Сухарева К.В.	11	Уголкова М.А.	102	Хаширова С.Ю.	199
Сухно И.В.	335	Удоратина Е.В.	285	Хаширова С.Ю.	200
Сырцова Д.А.	108	Успенская М.В.	78	Хаширова С.Ю.	201
Сырцова Д.А.	9	Успенская М.В.	286	Хаширова С.Ю.	240
		Успенская М.В.	330	Хаширова С.Ю.	321
Т				Хаширова С.Ю.	322
Тамеев А.Р.	333	Ф		Хиль А.М.	299
Тарасов А.Е.	99	Фазлыев А.Р.	84	Хиль А.М.	334
Тарасов А.Е.	274	Фазылова Д.И.	287	Хина А.Г.	53
Тарусина К.А.	275	Фатихова А.В.	91	Хина А.Г.	300
Темираев К.Б.	327	Федоров А.Л.	221	Ходева С.И.	301
Темираев К.Б.	328	Федорова Е.Э.	164	Холошенко И.В.	302
Тепляков В.В.	108	Федотов А.С.	288	Хорошев Д.В.	156
Теплякова М.М.	103	Федотова О.В.	289	Храмова Д.В.	331
Теплякова М.М.	150	Федякова Н.В.	244		
Терашкевич Д.И.	225	Фетин П.А.	111	Ц	
Терешкин А.Л.	169	Филимонова В.С.	38	Цегельская А.Ю.	303
Терешко А.Е.	56	Филин В.А.	290	Цегельская А.Ю.	313
Терещенко М.Д.	114	Фомичева И.Н.	72	Цыганков П.Ю.	76
Терещенко М.Д.	150	Фомичева И.Н.	291	Цыганков П.Ю.	289
Терещенко М.Д.	276	Формина К.П.	6	Цыганков Ю.М.	214
Тертышная Ю.В.	226	Французова Ю.В.	292	Цыганков Ю.М.	252
Тертышная Ю.В.	92	Фролова А.А.	151		
Тертышная Ю.В.	227	Фролова А.А.	293	Ч	
Теуважукова А.А.	314	Фукина Д.Г.	210	Чабак И.Е.	180
Тимашев П.С.	151	Фуфаева М.С.	294	Чабан В.В.	12
Тимашев П.С.	293			Чапала П.П.	205



Чапала П.П.	244	Шапагин А.В.	232	Шустов Г.Б.	184
Чвалун С.Н.	136	Шарапова А.А.	315	Шустов Г.Б.	314
Чвалун С.Н.	173	Шарифова М.Т.	316	Шустов Г.Б.	327
Чвалун С.Н.	174	Шафранов М.А.	104	Шустов Г.Б.	328
Чеврычкина А.А.	110	Шахмурзова К.Т.	27	Шутов В.В.	232
Чекалова Т.А.	22	Шахмурзова К.Т.	163		
Чекалова Т.А.	304	Шворобей Ю.В.	332	Щ	
Чепурнова С.Ю.	302	Шевченко М.А.	55	Щербакова Л.А.	329
Черевко С.Э.	284	Шевченко М.А.	212		
Черезова Е.Н.	305	Шевченко О.Г.	285	Э	
Черепанов А.Н.	306	Шеломенцев И.В.	317	Элангвэ К.Н.	286
Черник Д.В.	307	Шетов Р.А.	183	Элангвэ К.Н.	330
Чернышов С.В.	308	Шетов Р.А.	184		
Черняев Д.А.	309	Шетов Р.А.	327	Ю	
Чертovich А.В.	91	Шетов Р.А.	328	Юдин В.В.	331
Чесноков С.А.	331	Шибряева Л.С.	17	Юдин В.Е.	231
Чечин Д.Е.	24	Шибряева Л.С.	318	Юркин А.А.	251
Чиркина М.В.	131	Ширшин К.В.	61	Юркштович Т.Л.	55
Чичаров А.А.	61	Ширшин К.В.	164	Юркштович Т.Л.	212
Чулкова Т.Г.	333	Шкинев П.Д.	302	Юрьева Т.М.	219
Чурсова Л.В.	247	Шкинёв П.Д.	270	Юрьева Т.М.	220
Чурсова Л.В.	320	Шкинёв П.Д.	310	Юшкин А.А.	332
		Шмелев А.Г.	189		
Ш		Шмелева И.А.	209	Я	
Шабанов Д.Ю.	206	Шмелева И.А.	319	Яббаров Н.Г.	131
Шагиданова М.И.	310	Шмойлов Е.Е.	320	Яблоков М.Ю.	73
Шайкенов Р.О.	197	Шокумова М.У.	31	Якиманский А.А.	333
Шайкенов Р.О.	257	Шокумова М.У.	34	Якиманский А.В.	333
Шайкенов Р.О.	266	Шокумова М.У.	321	Яковлев В.В.	299
Шайкенов Р.О.	311	Шокумова М.У.	322	Яковлев В.В.	334
Шалыгин М.Г.	80	Шошева А.Л.	323	Якубов М.Р.	43
Шалыгин М.Г.	137	Шульгин А.В.	125	Якупов Р.П.	335
Шалыгина Т.А.	66	Шульгин А.В.	132	Янзунов Е.И.	25
Шалыгина Т.А.	312	Шульгин А.В.	218	Янцен Н.В.	124
Шамагсумова Р.В.	238	Шульгин А.В.	324	Янцен Н.В.	336
Шамсутдинова Р.Н.	303	Шумаков А.А.	228	Ярмоленко О.В.	86
Шамсутдинова Р.Н.	313	Шурпик Д.Н.	325	Яруллин Р.Р.	39
Шаов А.Х.	48	Шуршина А.С.	326		
Шаов А.Х.	314	Шустов Г.Б.	183		



НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ
Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения



Материалы XXI Международной научно-практической конференции

Ответственный редактор Г.О. Молоканов

ISBN 978-5-907951-46-4



9 785907 951464 >

В печать 02.07.2025 г. Формат 60×94/8. Печать цифровая.
Бумага офсетная. 47,5 печатных листов. Тираж 250 экз. Заказ № 101

Отпечатано в типографии «Принт Центр» 360000, КБР, г. Нальчик, ул. Братьев Кушковых, 79 «А»
www.print07.ru

ОГРН 304072123700064
Рег. номер 409072634500010 от 11.12.2009 г.