

**ЎЗБЕКИСТОН RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ПОЛИМЕРЛАР
КИМЁСИ ВА
ФИЗИКАСИ
ИНСТИТУТИ**
*“Юқоримолекуляр
бирикмалар”
муаммовий
Кенгаши*



**ИНСТИТУТ ХИМИИ И
ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**
*Проблемный совет
“Высокомолекулярные
соединения”*

**Узбекско-Российский микросимпозиум
«ПЕРСПЕКТИВЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ»
на тему:
«НАНОПОЛИМЕРЫ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ»**
*Микросимпозиум посвящен 30-ти летию Независимости
Республики Узбекистан*

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



**23-24 сентября 2021 г.
г. Ташкент**

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
академик АН РУз Рашидова С.Ш. (ИХФП АН РУз) Нанополимеры в Узбекистане: Вчера, сегодня, завтра	4
академик РАН Хохлов А.Р. (МГУ им. Ломоносова) Полимеры с точки зрения современных экологических требований	7
академик АН РУз Негматов С.С., Икроматова М.Э. (ГУП «Фан ва тарракиёт») Исследование процесса комплексообразования наноструктурированных синтетических и природных полимерных волокон с солями поливалентных металлов	8
член-корр. РАН Кучин А.В. (Институт химии НЦ УрО РАН) Гибридные антиоксиданты на основе растительных полисахаридов, модифицированных фенольными соединениями	10
член-корр. РАН Щипунов Ю.А. (Институт химии Дальневосточного отделения РАН) Целлюлоза: наноразмерные формы – новые функциональные материалы	11
профессор Ашуров Н.Р. (ИХФП АН РУз) Полимерные смеси поливинилхлорида с полиэтиленом: особенности структурирования и свойства	12
д.х.н. Бадашшина Э.Р. (Институт проблем химической физики РАН) Модификация полимеров с целью создания вододисперсионных материалов/наноматериалов для очистки и предотвращения загрязнения воды органическими веществами	15
профессор Кудышкин В.О. (ИХФП АН РУз) Структурные особенности и свойства модифицированного низкомолекулярного полиэтилена и композиций на его основе	17
профессор Матрасулов Д.У. (Туринский политехнический Университет в Ташкенте) Транспорт и деления носителей заряда в проводящих полимерах с разветвленной структурой	20
профессор Холмуминов А.А. (НУУ им. М. Улугбека) Получение полимерных наноструктурных материалов в электрическом поле	21
д.ф.-м.н. Галлямов М.О. (Физический факультет МГУ им. М. Ломоносова) Термоокислительная деструкция полиолефинов в сверхкритическом диоксиде углерода в присутствии кислорода и наноразмерного оксида марганца	24
профессор Акбаров Х.И. (НУУ им. М. Улугбека) Синтез и свойства полимерных графитоподобных углеродных нитридов	25
профессор Сарымсаков А.А. (ИХФП АН РУз) Нанополимерные формы лекарственных средств и изделий медицинского назначения	28
профессор Навроцкий А.В. (Волгоградский государственный технический Университет) Привитые полимеры для регулирования поверхностных свойств материалов	

	32
профессор Мухамедиев М.Г. (НУУ им. М.Улугбека) Модель для расчета размерных границ между наносистемами и массивными телами	34
профессор Попов А.А. (Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН) Термоокисление нанокмпозиций стабилизированного полиэтилена с оксидом цинка	38
д.ф.-м.н. Василевская В.В. (Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН) О влиянии ориентационной энтропии на самоорганизацию амфифильных гомополимеров	41
д.т.н. Атаханов А.А. (ИХФП АН РУз) Получение биоразлагаемых композиционных пленок на основе полиэтилена	43
к.ф.-м.н. Ларин С.В. (Институтвысокомолекулярныхсоединений РАН) Исследование свойств многокомпонентных полимерных материалов методами полноатомного компьютерного моделирования	45
д.х.н. Акопова Т.А. (Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) Механохимический подход к получению биоматериалов на основе модифицированных полисахаридов	46
д.т.н. Рузимурадов О.Н. (Туринский политехнический Университет в Ташкенте) Electrochemical deposition of cation- and anion-conducting polymers on nanoarchitected electrodes	48
профессор Потемкин И.И. (Физический факультет МГУ им. М. Ломоносова) Полимерные микрогели в водно-масляных растворах	52
профессор Рафиков А.С. (Ташкентский институт текстильной и лёгкой промышленности) Металлокомплексы коллагена в качестве красителей текстильных материалов	53
д.х.н. Вохидова Н.Р. (ИХФП АН РУз) Интерполиэлектродитные комплексы хитозана Bombyx mori: получение и перспектива применения	56
д.ф.-м.н. Нурғалиев И.Н. (ИХФП АН РУз) Моделирование структуры и свойств нанополисахаридов	58

НАНОПОЛИМЕРЫ В УЗБЕКИСТАНЕ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

академик АН РУз С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз
г. Ташкент, Узбекистан

Развитие науки о полимерах связывают с развитием нанотехнологии и её применением для получения нанополимеров со специальными свойствами. С учётом развития новых подходов в получении новых полимерных материалов с уникальными свойствами особое внимание уделено углубленным исследованиям в области нанохимии, нанофизики и нанотехнологии высокомолекулярных соединений.

Исследования в области природных полимеров развиваются в направлении создания биodeградируемых экологически безопасных полимеров для их применения в сельском хозяйстве, медицине, фармацевтической, пищевой, парфюмерно – косметической промышленности и других сферах экономики.

Исследования в области синтетических полимеров направлены на получение новых мономеров на основе местных сырьевых ресурсов, создание производства полимерной продукции на основе процессов глубокой переработки углеводородного сырья, что, безусловно, повлечет развитие нефти и газохимии, в целом, нефте-химической и химической промышленности.

Исследования носят комплексный характер, связанных с теоретическими аспектами, выявлением механизмов формирования наночастиц (НЧ) в полимерных матрицах, направленным синтезом наноструктур в полимерах, изучением их структурных особенностей и свойств, а также их применением в сельском хозяйстве, медицине, машиностроении и других отраслях экономики.

В настоящее время в Узбекистане заложены прочные основы современных производств полимеров, в частности, полиолефинов, которые являются наиболее востребованными в мире. Организация ряда производств полимерной продукции (полиолефинов, ПВХ и др.) настойчиво требует усиления эксплуатационных характеристик для расширения сферы применения. Показана принципиальная возможность формирования наноструктурной полимерной смеси полиамид-6/этилен-бутиленовый эластомер в присутствии компатибилизатора в виде ди-и триблоксополимера в процессе анионной активированной полимеризации капролактама. Выявлено усиление ударопрочности смеси более чем на 300% при содержании эластомера 15% с размером частиц 100-150 нм и

компатибилизатора 6%. Аналогичные подходы реализованы и на других полимерных парах.

Придание биоразлагаемости многотонажным промышленным полимерам, например полиэтилену, может быть обеспечено получением его композиций с биоразлагаемыми природными добавками, способными инициировать распад основного полимера. К таким биоразлагаемым добавкам относятся природные полисахариды – хитин (ХТ), хитозан (ХЗ) и их производные. Полимер ХЗ – это природный полисахарид и практически единственный поликатион природного происхождения, наличие в его структуре реакционноспособных (гидроксо-и аминогрупп) позволяет получать НЧ на его основе.

Весьма интересным является подход направленного моделирования полимерных систем с требуемыми свойствами. В связи с этим, необходимо получение экспериментальных данных о взаимосвязи биологически активных свойств нанополимерных систем от условий синтеза и модификации, а также механизме действия веществ, полученных на основе природных полисахаридов и их наноструктурированных форм на различные системы организма. Это требует проведения комплексных исследований от синтеза полимерных материалов на основе полисахаридов – хитина, хитозана, пектина и их производных: карбоксиметилхитозана, сульфатхитозана, до установления их физико-химических, морфологических, структурных и биологически активных свойств в зависимости от молекулярных характеристик компонентов, их соотношения и условий получения. Важной частью является также исследование механизма, кинетики и термодинамики процессов формирования наноструктур в названных полисахаридах, что необходимо для разработки научных основ будущих технологических процессов.

В рамках данной работы впервые использован метод ионотропного гелеобразования с использованием натриевой соли триполифосфата (ТПФ) различной концентрации для получения нанохитозана со средним размером частиц 100-150 нм. Экспериментальным путем были подобраны оптимальные концентрации раствора хитозана, соотношения осадитель-раствор хитозана, рН, соотношение раствор ХЗ- стабилизатор. . Показано, что присутствие модификатора поверхности препятствует агрегации наночастиц, что позволяет получать наночастицы в виде сухого порошка, который стабилен при хранении, не склонен к агрегации или склеиванию. При получении нанохитозана происходит снижение молекулярной массы более чем в два раза, растворимость НХЗ достигает 99 %. Размер частиц от 20 до 800 нм (метод АСМ). Изучена чувствительность хитозана и нанохитозана 0,1-0,5-1 % концентрациях к микроорганизмам *St.saprofiticus*, *Str.pyogens*, *Ent.faecalis*,

Esch. Coli ЛП, *Esch. Coli* ЛН, *Prot. vulgaris*, *Klebsiella*, *Актиномицет in vitro*. Выявлено, что НХЗ оказывает воздействие как на грамположительную, так и на грамотрицательную флору.

Безусловно, очень важным направлением является получение производных хитозана, в частности N,O-замещенные образцы карбоксиметилхитозана (N,O-КМХЗ) по модифицированным методам Чена и Музарелли. Проведены кондуктометрические исследования образцов (N,O-КМХЗ) с целью определения степени замещения по карбоксиметильным группам (CH_2COOH) и аминогруппам (NH_2). Изучено влияние карбоксиметилхитозана на рост и развитие семян овоще - бахчевых культур. Выявлено, что значения энергии прорастания при обработке семян помидора 1,0%- раствором КМХЗ на 20-30 % превышает контроль, что свидетельствует о выраженной биологической активности препарата.

Большой интерес представляют высокозамещенные образцы сульфат хитозана (СХЗ) на основе очищенного хитозана. Изучены кинетические закономерности и определены параметры (зависимости от температуры и продолжительности реакции) процесса реакции, также исследован состав и структура полученных образцов с помощью физико-химических методов анализа (УФ, ИК, РСА, элементного анализа). Образцы СХЗ исследованы на предмет выявления противомикробных действий в условиях *in vitro* и определена их специфическая активность при применении через растворы. Выявлено, что СХЗ как биоактивный препарат является малотоксичным. На основе сульфата хитозана получены наносистемы методом ультразвуковой диспергации. Исследована структура наносистем сульфата хитозана *Bombyx mori* методами атомно-силового микроскопа (АСМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

ИХФП АН РУз, заново созданный в системе АН РУ, в атмосфере активной деятельности научного сообщества выполняет научные задачи, связанные с развитием и углублением исследований в области нанохимии, нанофизики, нанотехнологии высокомолекулярных соединений, фундаментальными и прикладными исследованиями природных и синтетических полимеров, наноконпозиционных материалов, созданием и внедрением в отраслях экономики отечественных полимерных препаратов и материалов, созданием альтернативных источников энергии третьего поколения на полимерной основе.

ПОЛИМЕРЫ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЙ

академик РАН Хохлов А.Р.

Московский государственного университета
имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

За 100 лет развития науки о полимерах и полимерной промышленности мир окружающих человека материалов изменился до неузнаваемости. Одновременно полимерный прогресс привел к появлению новых проблем, главная из которых связана с ограниченным сроком использования полимерных материалов. Традиционные материалы, с которыми имеет дело человек, – керамика, стекло, металл, древесина – используются в течение длительного времени. В отличие от них полимерные материалы часто рассчитаны на более краткий срок эксплуатации, а полимерная упаковка – на одноразовое употребление.

Устойчивость полимеров к действию атмосферных факторов (тепло, свет, влажность и проч.) и микроорганизмов привела к накоплению использованных и ставших ненужными полимерных материалов и изделий. Скопления полимерного мусора обнаруживаются практически повсеместно. Стихийные свалки формируются в пригородных и рекреационных зонах, лесах, прибрежной полосе, на морском побережье и т.д. Оттуда мусор смывается дождями и талыми водами в реки и затем в моря и океаны, формируя гигантские «мусорные острова». Неприятным следствием этого длительного путешествия пластика является постепенное измельчение полимерного материала до дисперсных частиц (микропластика), которые наносят вред поедаящим их живым организмам (животным, птицам и рыбам) и которые по пищевым цепям попадают в организм человека.

В связи с этим все более актуальной становится проблема минимизации полимерных отходов, а также их последующей утилизации. Минимизация полимерных отходов может быть осуществлена либо за счет их вторичной переработки (что требует их отдельного сбора и сортировки), либо за счет развития безотходных технологий замкнутого цикла. Конечная утилизация полимерного материала происходит при захоронении в почву на свалке, а также при сжигании на мусоросжигательном заводе. В докладе рассматриваются основные научные проблемы, которые связаны с оптимальным планированием всех стадий жизненного цикла полимерного материала – производства, эксплуатации и утилизации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН С СОЛЯМИ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*академик АН РУз Негматов С.С., Икрамова М.Э., Негматова К.С.,
Расулова Ш.*

Государственное унитарное предприятие
«Фан ва тараккиёт» ТашГТУ, г.Ташкент, Узбекистан

Узбекистан является одним из мировых производителей, вырабатывающих ткани и трикотажные изделия на основе хлопковых, синтетических и других волокон. В целях придания тканям различных видов их красят синтетическими красителями. У нас в республике отсутствует производство синтетических красителей (анилиновые краски), выпускаемых для крашения синтетических и натуральных волокон, особенно для крашения белковых волокон и тканей на их основе.

В связи с этим, разработка импортозамещающих композиционных красящих композиций на основе местных сырьевых ресурсов и создание новой эффективной технологии крашения белковых волокон и тканей на их основе путем термической плюсовки является актуальной проблемой.

В течение ряда лет сотрудники ГУП «Фан ва тараккиёт» ТГТУ совместно с научными сотрудниками центра ООО «KOMPOZITNANOTEKNOLOGIYASI» проводят исследования по разработке эффективных красящих композиций на основе местного сырья для крашения текстильных волокон и тканей. Применение для крашения минеральных красящих композиций, полученные нами, значительно ускорит процесс крашения. Проведены лабораторные исследования свойств порошковых красящих композиций на основе местного сырья полученные данные приведены в таблице.

Прочность окрасок материалов, окрашенных красящими композициями

Вид материала	Вводимая соль	Цветовой тон	Прочность окрасок, балл				
			к свету	к стирке	к действию органич. раствор ител	к трению	
						Сухому	Мокром у
Хлопчатобумажн	Ni ²⁺	темно-коричнев	5	5/5/5	5/5/5	55	4

ая ткань		ый					
Вискозн ое полотно	Ni ²⁺	хаки	5	5/5/ 5	5/5/5	5	4
Вискозн ое полотно	Cu ²⁺	коричнев ый	5	5/5/ 5	5/5/5	5	4
Хлопчат обумажн ая ткань	Fe ³⁺	зеленый	4	5/5/ 5	5/5/5	5	4
Вискозн ое полотно	Fe ³⁺	коричнев ый	4	5/5/ 5	5/5/5	5	4
Вискозн ое полотно	Co ²⁺	оранжев ый	55	5/5/ 5	5/5/5	5	4
Хлопчат обумажн ая ткань	Co ²⁺	розовый	5	5/5/ 5	5/5/5	5	4

Применение для крашения минеральных красящих композиций значительно ускорит процесс крашения. Крашение при температуре кипения достигает своего равновесия в случае крашения текстильных материалов:

- ❖ на основе хлопчатобумажных тканей – 6-7 мин,
- ❖ на основе вискозных тканей 3-4 мин,
- ❖ на основе полиакрилонитрильного волокна в течение 25-30 мин,
- ❖ Что касается крашение текстильных материалов на основе хлопка синтетическими красителями проводится в течение 90-120 мин.

Данная разработка апробирована и внедряется в ООО «Узтекс», ООО «Имидж текстил», ООО «Ёдгорлик», ООО «Хоразм гиламлари» и ООО «БФ-текстиль».

В работе принимали участие Икрамова М.Э., Негматова К.С., Расулова Ш.

ГИБРИДНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

член-корр. РАН Кучин А.В., в.н.с. Удорткина Е.В.

Институт химии НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар, Россия

Важным направлением в разработке современных лекарственных препаратов с программируемыми свойствами является включение биологически активных соединений в макромолекулы с различными химическими структурами и характеристиками. Гидрофильные биополимеры широко используются для синтеза конъюгатов, полимерных форм биологически активных веществ. Это позволяет снизить токсичность биологически активных веществ и продлить их действие.

Работа посвящена синтезу и изучению антиоксидантных свойств гибридных высокомолекулярных соединений - водорастворимых полисахарид-фенолов. Синтезированы региоселективно замещенные конъюгаты гидрофильных полисахаридов (целлюлозы, крахмала, инулина, декстрана и их производных) с полусинтетическими терпенофенолами (рисунок 1), природными оксифенилпропеновыми и оксифенилбензойными кислотами (рисунок 2).

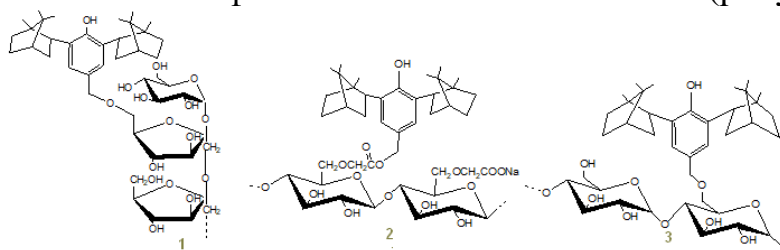


Рисунок 1. Водорастворимые соединения растительных полисахаридов (инулина 1, карбоксиметилцеллюлозы 2, крахмала 3) ковалентно связанные с терпенофенольным фрагментом.

Показано, что водорастворимость конъюгатов регулируется содержанием в полисахаридной макромолекуле фенольных фрагментов, обычно составляющей 1-5 %. Высокомолекулярная матрица обеспечивает растворимость в воде, длительное действие, повышенную стабильность работы и низкий уровень токсичности биологически активных фенольных веществ.

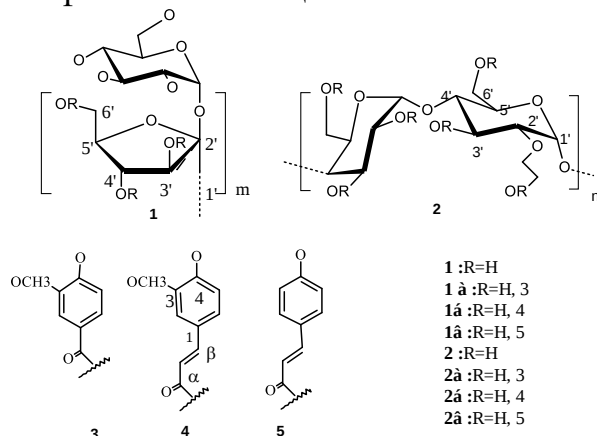


Рисунок 2. Растительные полисахариды (1 и 2) этерификацированные оксифенилбензойными (3) и оксифенилпропановыми (4, 5) кислотами.

Обозначены область и значительная перспектива применения синтезированных полисахарид-фенольных конъюгатов для биомедицины в качестве макромолекулярных водорастворимых антиоксидантов, регуляторов гемореологии, адаптогенов, ингибиторов и протагонистов, корректоров оксидантных патологий. Установлено, что гидрофильные полисахариды, конъюгированные с терпенофенольными фрагментами, проявляют гемореологическую и противорадикальную активность в сочетании с низкой токсичностью. Оксиарил-полисахаридные соединения характеризуются выраженным мембранопротекторным эффектом.

ЦЕЛЛЮЛОЗА: НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФОРМЫ – НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

член-корр. РАН Щипунов Ю.А.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН
г. Владивосток, Россия

В докладе рассматривается получение нанофибриллярной целлюлозы и формирование из нее формоустойчивых аэрогелей. Достоинством последних является незначительный удельный вес ($0.003-0.1 \text{ г/см}^3$), большой объем пор и площадь поверхности. Однако целлюлозные аэрогели, трехмерная сетчатая структура которых образована из переплетений и зацеплений нанофибрилл, не обладает достаточной механической прочностью. Для их усиления на макромолекулы полисахарида нанесено покрытие из полиуретана наноразмерной толщины. Это привело к увеличению модуля Юнга более, чем на два порядка величины. Полученные биоконпозиты по механическим свойствам сопоставимы с полиуретановой губкой, но в отличие от нее хорошо смачиваются водой и имеют сквозные поры. Для усиления аэрогелей провели также минерализацию нанофибрилл методом золь/гель химии. Нанесение наноразмерного силикатного покрытия привело к увеличению модуля Юнга на порядок величины, но при этом ухудшилась эластичность. При использовании прекурсора с метильной группой, неотделяемой при гидролизе, получены супергидрофобные аэрогели. Показано, что они могут быть использованы для отделения органического растворителя из смеси с водой. Минерализация целлюлозы диоксидом титана привела к созданию фотокаталитически активных и самоочищающихся бионаноконпозитов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-53-52016).

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА

профессор Ашуров Н.Р., PhD. ф.-м.н. Хакбердиев Э.О.

Институт химии и физики полимеров АН РУз

г. Ташкент, Узбекистан

Несмотря на широкое использование поливинилхлорида (ПВХ) в разных сферах нашей жизнедеятельности данный полимер обладает низкой термической стабильностью[1].

Дегградация ПВХ обуславливается процессом дегидрохлорирования, в результате которого образуются длинные полисопряженные двойные связи, т.е. полиеновые последовательности $(-CH=CH-)_n$, сопровождающиеся изменением цвета образца от белого до желто – коричневого. Этот процесс проходит значительно быстрее в присутствии кислорода, с образованием карбонильной группы. В свою очередь полиеновые последовательности склонны к сшиванию и деструкции макромолекул ПВХ [2].

Известно, что области применения ПВХ возможно расширить путем формирования полимерных смесей, в частности, с полиэтиленом (ПЭ).

Смеси поливинилхлорида (ПВХ) с полиэтиленом (ПЭ) являются примером систем в которых помимо несовместимости компонентов наличие структурных превращений (дегидрохлорирование ПВХ, дегидрирование ПЭ и сшивания) вносят существенные коррективы в развитии морфологии смеси.

Решению проблем усиления межфазной адгезии и контролю развития морфологии смеси ПВХ/ПЭ посвящено множество работ [3-5]. Показано, что наилучшими компатибилизаторами смеси являются хлорированный полиэтилен, сополимер метилметакрилата с бутилакрилатом и сополимер этилена с метакрилатом.

Особый интерес представляет концепция синергизма процессов фазового диспергирования и сшивания компонентов смеси для составов сравнимых содержаний компонентов смеси [6]. Морфология таких смесей при содержании ПЭ выше 20 – 30% вес.представляет собой непрерывную сетку из макромолекул ПЭ с захваченными доменами ПВХ фазы

В настоящей работе приводятся результаты термического поведения смеси ПВХ с линейным сополимером полиэтилена с бутеном -1 (ПЭ) в широком диапазоне соотношений ПВХ/ ПЭ в присутствии двух типов компатибилизаторов - привитого сополимера ПВХ/ПЭ (ПС) и хлорированного полиэтилена (ХП), содержащий 35 мас.% хлора.

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

Для полимерных смесей состава ПВХ/ПЭ наблюдается термическое разложение в несколько стадий. Для каждой стадии термического разложения ответственным за термостабильность композиции является привитой сополимер, образующийся за счет реакции рекомбинации радикалов как ПВХ, так и ПЭ.

При малых содержаниях ЛПЭНП (до 20 мас.%) термостабильность ПВХ увеличивается, благодаря преимущественному формированию привитого сополимера с короткими цепями ПЭ по сравнению с процессом дегидрохлорирования и внутримолекулярной сшивки ПВХ

Выявлен эффект пластификации ПВХ диоктилфталатом при увеличении скорости перемешивания, выражающаяся снижением модуля упругости и напряжения при пределе текучести; для смесей с ПВХ матрицей без compatibilizatora, ввиду несовместимости компонентов по мере увеличения содержания ПЭ наблюдается падение σ_t и ϵ_p , для равных составов смеси при интенсивном перемешивании на деформационных кривых обнаружено совмещение зоны текучести и ориентационного упорядочения; введение compatibilizatora (5-15% масс.) в состав композиции заметно видоизменяет форму кривых $\sigma - \epsilon$ (наличие всех зон деформации, нарастающий характер приложенного напряжения), свидетельствующее об усилении межфазной адгезии; привитой сополимер ПВХ/ПЭ, ввиду сходства структуры со смешиваемыми полимерами обеспечивает оптимальную межфазную адгезию; для смесей с ПЭ - матрицей также обнаружен compatibilizing эффект, при интенсивном перемешивании, благодаря оптимальной локализации на границе раздела фаз, привитой сополимер по сравнению с ХПЭ сохраняет деформативность на уровне исходной смеси; усиление межфазной адгезии наглядно продемонстрировано на зависимости модуля упругости от состава смеси, при малых содержаниях ПЭ величины E в присутствии compatibilizatorov располагаются значительно выше аддитивной кривой.

В работе принимал участие PhD. ф.-м.н.ХакбердиевЭ.О.

Список литературы

1. M. Saeedi, I. Ghasemi, and M. Karrabi, *Iran. Polym. J.*, 20, 424 (2011).
2. N. Yarahmadi, I. Jakubowicz, and T. Gevert, *Polym. Degrad. Stab.*, 73, 93 (2001).
3. Zhengping Fang, Guowei Ma, Chao Liu, Chengwei Xu, *Journal of Applied Polymer Science.*, 91, 772 (2004).
4. J. Prachayawarakorn, J. Khamisri, K. Chaochanchaikul, and N. Sombatsompop, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 598 (2006).
5. S. Maou, A. Meghezzi, N. Nebbache and Y. Meftah, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 25, 8 (2019).

6. Khakberdiev E.O., Ashurov N.R., Sadykov SH.G., Ashurov N.SH. /Stress – strain behavior polymer blends of poly(vinyl chloride) and linear copolymer of ethylene with butene – 1// International journal of scientific research and technology, 2020. – Vol. 9, N 03. - pp. 617-621.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ/НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

*профессор Бадаמיнова Э.Р.¹, к.х.н. Курочкин С.А.^{1,2}, к.х.н. Карпов С.В.¹,
к.х.н. Тарасов А.Е.¹*

¹ ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
г. Черноголовка, Россия

² ФГБОУ ВО Московский государственный технический университет имени
Н.Э.Баумана (национальный исследовательский университет)
г. Москва, Россия

Важнейшей целью перехода от органорастворимых полимерных материалов к вододисперсионным является снижение экологической (антропогенной) нагрузки на окружающую среду в виде органических загрязнителей атмосферы, гидросферы и литосферы. Загрязнение воды и почвы в силу их конденсированного состояния имеет наиболее выраженный локальный характер и, как следствие, более негативное воздействие на окружающую среду. Кроме органических загрязнителей воды и почвы, выделяемых из полимерных материалов или продуктов их разложения, сильное влияние на содержание вредных органических веществ в воде и почве оказывает иная антропогенная деятельность.

Традиционные методы очистки воды, такие как осаждение, флокуляция, коагуляция, обработка воды активированным углем, не позволяют эффективно очищать воду от органических загрязнителей. В настоящее время основные усилия по разработке методов очистки воды направлены на применение мембранных технологий [1], с помощью которых осуществляется микро-, ультра- и нанофильтрация [2]. Развитие соответствующих мембранных технологий требует разработки новых перспективных материалов, среди которых можно выделить металлосодержащие наночастицы, углеродные наноматериалы, цеолиты и полимерные материалы. В настоящее время ведутся разработки мембран для очистки воды на основе наноцеллюлозы [3-5], углеродных нанотрубок в полимерной матрице [6], наночастиц металлов в полимерной матрице [7, 8], рассматриваются в качестве перспективных материалов для очистки воды дендримеры и высокоразветвленные полимеры [9, 10], молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) [11-13] и другие.

В докладе будут рассмотрены молекулярно-импринтированные полимеры и вододисперсионные полиуретаны (ВДПУ), в том числе химически модифицированные, с повышенной способностью к образованию супрамолекулярных соединений типа «гость-хозяин», поскольку такие

материалы позволяют как предотвращать загрязнения воды, так и селективно и высокоэффективно удалять органические загрязнители, содержащиеся в воде даже в малых количествах.

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

ВДПУ представляют собой амфифильные полимеры, в качестве гидрофильной части которых следует рассматривать уретановые фрагменты, связанные с ионными центрами, а гидрофобной – уретановые фрагменты олигоэфиров и низкомолекулярных диолов/диаминов. В связи с этим ВДПУ склонны к самоорганизации и могут образовывать мицеллы или везикулы, что обеспечивает возможность инкапсулирования малополярных молекул биологически активных веществ и создание на основе ВДПУ систем очистки воды, а также предотвращения ее загрязнения.

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

Список литературы

1. QuX., AlvarezP.J.J. andLiQ. 2013. *Water Res.* 47. P. 3931–3946.
2. Fonseca Couto C., Lange L.C. and Santos Amaral M.C. 2018. *J. Water Process Eng.* 26. P. 156–75.
3. Carpenter A.W., De Lannoy C.F. and Wiesner M.R. 2015. *Environ. Sci. Technol.* 49. P. 5277–5287.
4. Voisin H., Bergström L., Liu P., Mathew A. 2017. *Nanomaterials.* 7. P. 57.
5. Mahfoudhi N. and Boufi S. 2017. *Cellulose.* 24. P. 1171–1197.
6. Madenli E.C. and Cakmakci O. 2017.*Desalin. Water Treat.* 60. P. 137–43.
7. Sile-Yuksel M., Tas B., Koseoglu-Imer D.Y. and Koyuncu I. 2014. *Desalination.* 347. P. 120–130.
8. Zirehpour A., Rahimpour A., Ulbricht M. 2017. *J. Memb. Sci.* 531. P. 59–67.
9. DeFever R.S. and Sarupria S. 2015. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17. P. 29548–29557.
10. Sajid M., Nazal M.K., Ihsanullah, Baig N. and Osman A.M. 2018. *Sep. Purif. Technol.* 191. P. 400–23.
11. Alexander C., Andersson H.S., et all. 2006. *J. Mol. Recognit.* 19. P. 106–80.
12. Chen L., Wang X., Lu W., Wu X. and Li J. 2016. *Chem. Soc. Rev.* 45. P. 2137–211
13. ZhangH. 2014. *Polymer (Guildf).* 55. P. 699–714.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Профессор Кудышкин В.О., к.х.н. Бозоров Н.И., к.ф.-м.н. Ашуров Н.Ш.,
профессор Ашуров Н.Р., к.т.н. Абдуразаков М., академик Рашидова С.Ш.*

Институт химии и физики полимеров АН РУз
г. Ташкент Узбекистан

Высокий интерес к получению привитых и блок сополимеров связан с получением нанокпозиционных материалов на основе двухфазных систем. Хорошо известно, что сополимеры блочного и привитого строения могут быть использованы в качестве компатибилизаторов для стабилизации наноструктур в полимерных смесях. Привитые сополимеры состоящие из последовательностей звеньев различной природы характеризуются наличием микрорасслаивания в твердой фазе что оказывает существенное влияние как на свойства самих сополимеров, так и на свойства композиций в состав которых они входят. Ранее нами была показана возможность синтеза привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ), производимого на Устюртском газохимическом комплексе и акриловой кислоты (АК). Синтез привитых сополимеров осуществляли по радикальному механизму при различных соотношениях [НМПЭ]:[АК], при температуре 95°C в атмосфере азота [1].

Рентгеноструктурный анализ привитых сополимеров НМПЭ: АК различного состава показал, что наличие звеньев АК существенно влияет на кристаллическую структуру НМПЭ. Увеличение содержания АК в сополимере от 0 до 50% приводит к закономерному снижению степени кристалличности 59 до 19%. Образование привитого сополимера НМПЭ:АК препятствует кристаллизации из-за большого пространственного объема боковых групп, которые не дают возможности макромолекулам переходить в ориентационное состояние. При этом наблюдается не только изменение степени кристалличности, но и изменение размеров кристаллитов от содержания АК в сополимере.

Степень прививки АК влияет на температуру плавления сополимера. Увеличение содержания АК в составе сополимера приводит к закономерному росту температуры плавления.

Дериватографические исследования показали также, что прививка звеньев АК приводит к изменениям в термостойкости сополимеров. величины температур начала разложения привитых сополимеров и энергии активации начала процесса разложения заметно выше чем у НМПЭ и полиакриловой

кислоты. Температура начала разложения T_{10} превышает таковую у НМПЭ на 36-57 °С. Также энергия активации начала разложения у привитых сополимеров выше, чем у НМПЭ и ПАК. Такое явление ранее было известно для привитых сополимеров обычного высокомолекулярного полиэтилена с АК. Это явление в нашем случае также можно объяснить с позиций проявления микрогетерогенности композиции. Последовательности звеньев ПАК будучи термодинамически несовместимыми с молекулами НМПЭ выделяются в частицы микрофазы, которые фиксируют связанные с ними химически цепи НМПЭ, тем самым, снижая их подвижность.

АСМ исследования композиций привитого сополимера НМПЭ:АК и полиэтилена высокого давления показали хорошее распределение частиц дисперсной фазы размеры, которых от 33 нм до 500 нм. Дисперсная фаза, очевидно состоит из молекул привитого сополимера НМПЭ:АК, где звенья акриловой кислоты способны взаимодействовать друг с другом, образуя наноразмерные ассоциаты. Блоки ПАК будучи термодинамически несовместимыми с молекулами НМПЭ выделяются в частицы микрофазы, которые фиксируют связанные с ними химически цепи НМПЭ, тем самым, снижая их подвижность. Снижение подвижности НМПЭ вследствие образования такой пространственной структуры, узлами которой являются частицы микрофазы приводит к повышению термостойкости НМПЭ.

Наличие привитых сополимеров в композиции с ПЭВД влияет на вязкость расплава композиций. Немодифицированный НМПЭ действует как смазка, поскольку имеет молекулярные массы несопоставимо меньшие по сравнению с ПЭВД и в его присутствии наблюдается снижение вязкости расплава композиции. Иная картина наблюдается для композиций ПЭВД с модифицированным НМПЭ:АК. Добавление 2.5 - 5% модифицированного НМПЭ в композицию приводит к значительному снижению ПТР. Дальнейшее увеличение содержания привитого сополимера в композиции приводит к росту показателя текучести расплава. Вероятно, наличие последовательностей звеньев АК в сополимере закономерно приводит к увеличению количества узлов сетки зацеплений в композиции, что способствует повышению вязкости расплава.

Таким образом, наличие последовательностей звеньев АК в привитых сополимерах НМПЭ:АК оказывает существенное влияние как на свойства самих сополимеров, так и на свойства композиций с их участием, вызванное, вероятно протеканием межмолекулярных взаимодействий имеющихся карбоксильных групп. В связи с этим, можно предположить, что привитые сополимеры имеют перспективу применения в качестве добавок улучшающих свойства композиций на основе полиэтилена.

В работе принимали участие профессор Ашуров Н.Р., к.х.н. Бозоров Н.И., к.ф.-м.н. Ашуров Н.Ш. (благодарность за структурные исследования с помощью АСМ), к.т.н. Абдуразаков М. (благодарность за исследования по термическому анализу полимерных материалов).

Список литературы

1 Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Ашуров Н. Ш., Рашидова С. Ш. Синтез и структура привитых сополимеров акриловой кислоты и низкомолекулярного полиэтилена // Журнал прикл. химии 2020. Т. 93. №. 10. С. 1426–1431. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100035>

ТРАНСПОРТ И ДЕЛЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРАХ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

PhD Матякубов Х.Ш.¹, Карпова О.В.², профессор Матрасулов Д.У.²

¹Ургенчский Государственный Университет

г. Ургенч, Узбекистан

²Туринский Политехнический Университет в г. Ташкенте

г. Ташкент Узбекистан

Моделирование транспорта носителей заряда в проводящих полимерах имеет практическое значение для оптимизации материалов и устройств в органической электронике. Эффективная функционализация подобных материалов в органической электронике требует понимания фундаментальных механизмов переноса заряда и разработки способов управления такими процессами. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в разработке различных моделей квазичастиц, несущих заряд, в проводящих полимерах, таких как поляроны, экситоны и солитоны. Экситоны, которые являются связанными состояниями пары электрон-дырка, появляются, например, в фотоэлектрических процессах в проводящих полимерах, взаимодействующих с оптическим полем. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый при изучении транспорта зарядов в проводящих полимерах за последние 20-25 лет, все исследования ограничивались в основном рассмотрением линейных цепочек полимеров, имеющих простую архитектуру. Однако, к настоящему времени химикам удается синтезировать все больше новых видов проводящих полимеров, имеющих сложную, разветвленную архитектуру с широкими функциональными возможностями. Поэтому возникает новая задача для фундаментальных и прикладных исследований – моделирование транспорта заряда в разветвленных проводящих полимерах и решение задачи управляемого переноса заряда. В данной работе мы предлагаем ряд моделей подобного управляемого транспорта и разделения заряда. А именно, используя теорию квантовых графов, мы предлагаем модель переноса экситонов по разветвленной цепочке полимеров, рассматривая при этом различные архитектуры разветвления и уделяя особое внимание переходу экситонов через узлы полимера. Предложенная модель позволяет также описывать процесс разделения экситона на электрон и дырку, а также обратный процесс рекомбинации.

В работе принимали участие PhD Матякубов Х.Ш. Ур.ГУ г. Ургенч, Узбекистан, Карпова О.В. Туринский Политехнический Университет в г. Ташкенте

Список литературы

1. T. Soganci, O. Gumusay, H.C. Soyleyici, M. Ak, Polymer **134** (2018) 187.

2. D. Babajanov, H. Matyoqubov, D. Matrasulov, J. Chem. Phys. **149** (2018) 164908.

3. J.R. Yusupov, Kh.Sh. Matyokubov, K.K. Sabirov, D.U. Matrasulov, Chem. Phys. **537** (2020) 110861

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

профессор Холмуминов А.А.

Национальный Университет Узбекистана им. М.Улугбека,
г. Ташкент Узбекистан

Воздействие электрического поля на полиэлектrolиты может привести к интенсивному перемещению ионогенных макромолекул (макроионов) к анодам и катодом, электрохимическому восстановлению и/или осаждению на поверхности электрода в виде нанопокровов, также электроформированию, т.е. электроспиннингу нановолокон полимеров [1, 2]. В сущности такие процессы структурообразования макроионов весьма сложные, особенно, когда в качестве объектов исследований используются биополимеры или биосовместимые полимеры, содержащие в элементарных звеньях функционально-активные группы, таких как аминные, карбоксильные, метильные и т.п. В принципе структурообразование и фазовые превращения макроионов в электрическом поле могут быть регулированы с изменением величины постоянного напряжения от 1 до 20 кВ в диапазоне электрического тока 0,1 – 10 мА. При этом определение оптимальных условий структурообразования макроионов в виде осадков наночастиц, нанопокровов и нановолокон в зависимости состава полиэлектrolита в электрическом поле является весьма актуальной задачей. Данная работа выполнена в этом аспекте, в которой особое внимание удалено на выбор объектов исследований, приготовление их прядильных растворов и формирование наноструктурных материалов на их основе в электрическом поле, генерированном при электролизе и электроспиннинге.

В качестве объектов исследований выбраны местные биополимеры хитозан (ХЗ) *Bombyxmori* и фиброин (ФБ) шелка, а также биосовместимый сополимер акрилонитрила (Со-АН) «нитрон» производство АО «Навоиазот». Для проведения гидродинамических исследований приготовлены разбавленные растворы ($C[h] < 0,5$), не проявляющие концентрационных аномалий: ХЗ в 2 % $CH_3COOH + H_2O + 2\% NaCl$; ФБ в 11 % $LiCl$ -ДМФА; Со-АН в 51,5 % $NaCNS-H_2O$. Согласно закона Хаггинса проведены вискозиметрические исследования и определены характеристические вязкости $[h]$. По уравнению Марка-Куна-Хаувинка рассчитаны значения

молекулярной массы для ХЗ $M_\eta = ([\eta]/4,97 \cdot 10^{-5})^{10,77} = 130000$; для ФБ $M_\eta = ([\eta]/1,23 \cdot 10^{-3})^{10,91} = 220000$; для Со-АН $M_\eta = ([\eta]/2,3 \cdot 10^{-4})^{10,78} = 115000$. Образцы с такими значениями M_η ведут себя как макроионы в растворах, где не подавлены полиэлектролитные эффекты. Причем, такие макроионы склонны к смещению и восстановлению под действием электрического поля, а также образованию межмолекулярных взаимодействий в области больших концентраций особенно при ориентационном упорядочении в потоке. С учетом этого были приготовлены растворы ($C[h] < 0,5$) с полиэлектролитным эффектом для проведения электролиза: ХЗ в 2 % $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ и ФБ в $\text{НСООН}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1). Также были приготовлены прядильные растворы ($C[h] > 5$) образцов ФБ в $\text{НСООН}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) и Со-АН в ДМФА для электроспиннинга.

Электрохимическое восстановление макроионов проводили в специально-собранный установке электролиза, снабженной с термостатом и ультрамикроскопом. В качестве электрода окисления использовали графитовой стержень ($\varnothing 5$ мм) и электрода восстановления титановой пластинки ($2 \times 20 \times 10$ мм), а также титанового зубного имплантата в виде «штырь». Опыты показали, что восстановление макроионов образцов эффективно реализуется в диапазоне постоянного тока 2 – 10 мА при постоянном напряжении 50 В и температуре 50 °С. В течение 30 мин сначала электролиза на поверхности электрода наблюдаются посредством ультрамикроскопа характерные эффекты Фарадея-Тиндаля, свидетельствующие об образовании нанопокрывтия. Далее через час поверхность электрода покрывается слоем микроразмерной толщиной. При добавлении трикальций фосфата (ТКФ) к растворам образуются композиционные покрытия, прочность закрепления которых значительно выше, чем покрытий без ТКФ. Образование наноструктурных покрытий были подтверждены результатами SEMисследований. Следует отметить, что ниже 2 мА происходит осаждения макроионов на поверхности электрода, но восстановление макроионов весьма незначительно. В области выше 10 мА наблюдается кипение раствора, что отрицательно влияет на процесс восстановления макроионов.

Электроспиннинг нановолокон из растворов ФБ и Со-АН проводили на специально-собранный установке под действием высокого напряжения 15 кВ. Использовали иглообразную фильеру диаметром капилляра 0,05 см и расстояние от фильера до экрана составляло 10 см. Упорядоченные равномерные укладки нановолокон осуществляли на поверхности экрана, вращающегося частотой 15 об/мин. Также получали нановолоконные материалы при отсутствии вращения экрана. Толщина нановолокон определяли методами SEM и АСМ. Выявлено, что толщина нановолокон колеблется диапазоне 50 – 500 нм в зависимости от концентрации раствора,

диаметра фильеры, расстояния между фильерой и экраном, величины высокого напряжения. В данной работе толщина нановолокон были регулированы путем изменения концентрации раствора в пределах 10 – 15 % и расстояния между фильерой и экраном в интервале 4 – 12 см. Особое внимание было удалено на укладки нановолокон посредством эксцентрично-вращающего экрана, который позволял получить нетканый материал различной степени упорядоченности. Методом двулучепреломления (ДЛП) была оценена степень упорядоченности по оптической анизотропии нановолокон, т.е. фактор ориентации (β)[3]. Выявлено, что значение β может быть регулировано путем подбора частоты вращения экрана. Обнаружена возможность получения нетканого материала фактором ориентации около 0,5, характеризующего “изотропно-анизотропным” состоянием нановолокон, а также фактором ориентации около 0,75, представляющего нетканого материала с наиболее равномерной формой и размером наноразмерных пор.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможности получения наноструктурных материалов в виде нанопокровов и нановолоконных нетканых материалов на основе биополимеров хитозана и фиброина, а также сополимера акрилонитрила методом электролиза и электроспиннинга.

Список литературы

1. Нечаев А. В., Иванов М. Г., Байкова Л. А. Электролиз в растворах электролитов. Екатеринбург -2008. С. 120
2. Матвеев А.Т.,Афанасов И.М.Получение нановолоконметодом электроформования. учебное пособие/ Москва: МГУ, 2010. 83с.
3. Василенко А.Н., Старовойтов А.Г., Хомченко А.В. Измерение двулучепреломления в анизотропных материалах малой толщины //Вестник Белорусско-Российского университета. 2017, Т. 57., № 4. С. 137 – 141.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МАРГАНЦА

*к.ф.-м.н. Эльманович И.В.^{1,2}, к.х.н. Стаханов А.И.¹, Зефилов В.В.^{1,2},
Кравченко Е.И.², д.ф.-м.н. Галлямов М. О.^{1,2}*

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

²Московский Государственный Университет имени
М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

В докладе обсуждается процесс термоокисления полиолефинов до низкомолекулярных продуктов (уксусная кислота, муравьиная кислота, ацетон и т.п.) в условиях сверхкритического диоксида углерода [1]. Оказывается, что за счет использования сверхкритического растворителя с привнесением доступного окислительного агента (кислорода) удастся существенно снизить температуру процесса в сравнении с хорошо известным пиролизом полиолефинов. Анализ влияния наноразмерного катализатора—оксида марганца, также синтезируемого в сверхкритическом диоксиде из карбонильного прекурсора, показывает повышение селективности процесса. Обсуждаются возможности применения данного подхода к разложению иных полимерных материалов, смесей полимеров и композитов. Затрагиваются перспективы решения проблемы утилизации пластиковых отходов. Уделено внимание возможному синергизму за счет влияния продуктов деструкции одних полимеров на интенсификацию процесса разложения других полимерных компонентов смесей.

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794)

Список литературы

1. I.V. Elmanovich et al//J. Supercritical Fluids 2020, 158, 104744; doi: 10.1016/j.supflu.2019.104744

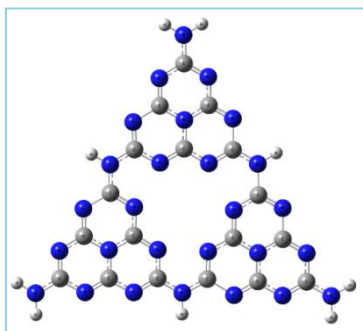
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ГРАФИТОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НИТРИДОВ

профессор Акбаров Х.И., д.х.н. Каттаев Н.Т., Сидрасулиева Г.Б.

Национальный Университет Узбекистана им. М.Улугбека
г. Ташкент Узбекистан

В последнее время исследователи всего мира уделяют особое внимание зелёным технологиям по причине возрастания угроз, связанных с экологическими проблемами и нехваткой энергии, препятствующие развитию человеческого общества. Благодаря ряду преимуществ, таких как чистые, безопасные, экономичные и возобновляемые свойства, полупроводниковая фотокаталитическая технология стала многообещающим путем за последнее десятилетие, которое применялось во многих областях, таких как разложение органических загрязнителей, выделение водорода, накопление энергии, электроника, суперконденсаторы и фотокаталитическое восстановление CO_2 до углеводородных соединений [1-2].

В качестве многообещающего «безметаллового» фотокатализатора, активного в видимой области света, нитрид углерода имеет несколько аллотропов и является наиболее стабильной фазой в условиях окружающей среды. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ – полисопряженный полупроводник, состоящий из атомов



углерода и азота, со слоистой графитоподобной структурой. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ не только экономичен и безопасен для окружающей среды, но также обладает непревзойденными физико-химическими свойствами, такими как высокая химическая стабильность, термическая стабильность, фотоэлектрохимические свойства, неокисляемость, биологическая совместимость и водонепроницаемость, которые

делают $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ценными материалами для приложений, основанных на фотокатализе, и привлекли большое внимание исследователей [3].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования по синтезу и изучению свойств полимерных графитоподобных $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_5$ и их композитов, полученных из различных прекурсоров таких как меламин, 3-амино-1,2,4-триазол методом термической конденсации [4-5].

Состав и структура синтезированных графитоподобных материалов исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии, рентгенофазового анализа (XRD), дифференциально-термического анализа (TG, DTG, DSC), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и элементным анализом путем снятия энерго-дисперсионных спектров (EDX).

Пористость полученных образцов исследовали методом изотермической сорбции паров бензола. Ширина запрещенной зоны синтезированных

образцов как наиболее информативного показателя для применения графитоподобных материалов в качестве фотокатализаторов находили экспериментальным путем снятием электронных спектров диффузного отражения (ЭСДО), а также теоретическими квантово-химическими методами расчета.

Как видно из рис.1, полученные полимерные графитоподобные углеродные нитриды обладают высокоразвитой пористой структурой. Следует отметить, что морфология $g\text{-C}_3\text{N}_4$ обладает игольчатой кристаллической структурой (рис.1а). В отличие от своего аллотропа структура $g\text{-C}_3\text{N}_5$ аморфная (рис.1б).

Фотокаталитические свойства синтезированных графитоподобных полимерных материалов изучали путем деструкции родамина В видимой области электромагнитных волн.

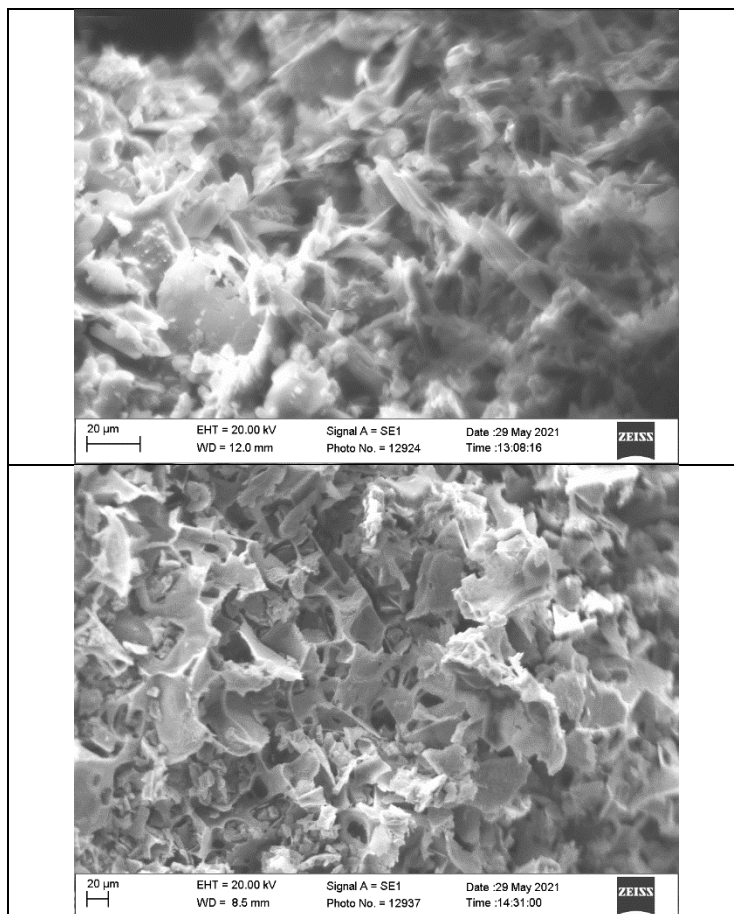


Рис.1. СЭМ-снимки полимерных графитоподобных материалов: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (а) и $g\text{-C}_3\text{N}_5$ (б)

Стоит отметить, что в ряде научных сообщений приведены результаты фотокаталитической деструкции родамина В графитоподобными углеродными нитридами. Однако зарубежные полимерные графитоподобные

материалы состава $g\text{-C}_3\text{N}_x$, в основном, способны фотокаталитически расщеплять родамин В под воздействием электромагнитных волн в ультрафиолетовой области.

Для количественной оценки процесса фотокаталитической деструкции родамин В графитоподобными материалами ($g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_5$, $g\text{-C}_3\text{N}_5/\text{AgCl}$) использовали спектроскопический метод анализа в области 190-1000 нм.

Как показывают результаты изучения фотокаталитической деструкции родамин В графитоподобными материалами ($g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_5$, $g\text{-C}_3\text{N}_5/\text{AgCl}$), процесс практически завершается в течение 1,5 часа. При этом среди изученных фотокатализаторов наибольшую активность проявляет образец $g\text{-C}_3\text{N}_5/\text{AgCl}$, где степень деструкции в течение 1,5 часа достигает ~97 %.

Полученные данные дают основание считать, что новые графитоподобные материалы могут быть использованы в качестве эффективных фотокатализаторов для деградации различных органических загрязнителей.

В работе принимали участие д.х.н. Каттаев Н.Т., Сидрасулиева Г.Б.

Список литературы

1. I. Aslam, M. H. Farooq, Usman Ghani, M. Rizwan, G. Nabi, Waseem Shahzad, Rajender Boddula. Synthesis of novel $g\text{-C}_3\text{N}_4$ microrods: A metal-free visible-light-driven photocatalyst, *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, 2, 401–407.
2. Zhao Moet. al. Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ prepared at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution, *RSC Adv.*, 2015, 5, 101552–101562.
3. Qi Siyun et al. Metal-free highly efficient photocatalysts for overall water splitting: C_3N_5 multilayers, *Nanoscale*, 2020, 12, 306 – 315.
4. Wang Haiyan et al. Porous graphitic carbon nitride with controllable nitrogen vacancies: As promising catalyst for enhanced degradation of pollutant under visible light, *Materials and Design*, 2019, 162, 210 – 218.
5. S. Vadivel et al. Synthesis of novel AgCl loaded $g\text{-C}_3\text{N}_5$ with ultrahigh activity as visible light photocatalyst for pollutants degradation, *Chemical Physics Letters*, 2020, 738, 136862.

НАНОПОЛИМЕРНЫЕ ФОРМЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

профессор Сарымсаков А.А.

Институт химии и физики полимеров АН РУз
г. Ташкент Узбекистан

Среди наиболее интересных направлений, в области создания ЛП, возникших за последнее время, можно отметить создание, установление состава, структуры и фармакологических свойств наноструктурных ЛП и наночастиц, входящих в структуру полимеров. Указанные нано ЛП представляют большой интерес в создании новых лекарств для целевого их транспорта в органы и клетки-мишени.

Нами на основе НЧ серебра разработаны ряд препаратов, таких как гидрогель «Баксергель», пленка «Нанодерм», раствор «Полиардез» и целлюлозные материалы [55], которые проявили высокую бактерицидную активность против широкого круга бактерий и грибов при малой их токсичности.

Гидрогель «Баксергель», содержащие ионы серебра, проявляют бактерицидную активность против *Staphylococcus epidermidis* на 30% выше, чем в случае азотнокислого серебра аналогичной концентрации.

Наиболее активными по отношению к штаммам *Staphylococcus epidermidis* и грибам *Candida albicans* являются гидрогели КМЦ, содержащие НЧ серебра сферической формы и размерностью 2-30 нм, что объясняется высокими значениями удельной поверхности и способностью их проникновения в ядра бактерии.

Гидрогели КМЦ, содержащие стержневидные НЧ серебра с размерами по длине 230-700 нм и ширине 60-70 нм менее активны по отношению к гидрогелям, содержащим НЧ серебра сферической формы, но более активны по отношению к гидрогелям, содержащим связанные ионы серебра.

Низкие значения активности ионов серебра, связанных с КМЦ, видимо объясняются тем, что при контакте КМЦ, содержащих связанные ионы серебра с поверхностью указанных штаммов посредством образования координационных связей с функциональными группами, находящимися на поверхности штаммов происходит инактивация ионов серебра.

На основании результатов медико - биологических испытаний: препарата «Баксергель» сделано заключение, что препарат малотоксичное вещество (ЛД₅₀ - 3150) не обладающее кожно-резорбтивным, местно - раздражающим действием, при многократном хроническом воздействии на кожу, не обладает кумулятивным эффектом, анафилактической активностью, не раздражает кожные покровы и не вызывает сенсибилизацию.

Оценкой ранозаживляющего эффекта препарата «Баксергель» при моделировании эрозивно-язвенного воспалительного процесса в шейке матки на белых крысах и кроликах установлено, что препарат «Баксергель» оказывает резорбтивное противоязвенное и противовоспалительное действие при его трехкратном нанесении на поверхность операционной раны и скорость заживления эрозивно-язвенного воспалительного процесса на поверхности шейки матки выше чем в контрольной группе. Препарат «Баксергель» рекомендован в хирургической, акушерско-гинекологической практике, при лечении ран и ожогов.

Проведены микробиологические исследования по определению бактерицидной активности пленок КМЦ, содержащих ионы и НЧ серебра.

Бактерицидный эффект пленок КМЦ, содержащих ионы серебра, проявлялся, в первую очередь, в задержке роста дрожжевых грибов *Candida albicans* только через 18-20 часов. Пленки КМЦ, содержащие наночастицы серебра с размером 5-25 нм, полностью подавляли рост штаммов *Staphylococcus epidermidis* и дрожжевых грибов *Candida albicans*.

Пленки КМЦ, содержащие НЧ серебра с наименьшей (2-8 нм) и наибольшей (40-80 нм) размерностью оказались менее активными по отношению к изученным бактериям.

Данный факт может быть объяснен тем, что общее содержание НЧ серебра в данных образцах пленок КМЦ оказался почти на порядок меньше, чем в образцах пленок, содержащих НЧ серебра с размерностью 5-25 нм. При концентрации ионов серебра в гидрогелях КМЦ, использованных для формирования пленок 0,031 % они практически полностью связаны с карбоксилат анионами КМЦ и из-за ограничения скорости их подвижности формирование НЧ серебра протекает с меньшей скоростью, видимо только в структуре «нанореактора». Установлено, что активность НЧ серебра по отношению к штаммам *Staphylococcus epidermidis* и дрожжевым грибам *Candida albicans* определяется как формой и размерностью наночастиц серебра, так и их общим содержанием в структуре пленок КМЦ.

В отделении комбустиологии Республиканского Научного центра экстренной медицинской помощи МЗ РУз проведены исследование пленок «Нанодерм» при лечении ожоговых ран у группы больных в возрасте от 1,2 до 75 лет. Полученные результаты ограниченного клинического применения раневого покрытия пленок «Нанодерм» показали их благоприятное влияние на течение раневого процесса, ускорение сроков эпителизации поверхностных ожоговых ран и подготовки участков глубоких ожогов к пластическому закрытию.

Бактерицидную активность целлюлозных тканей, обработанных растворами КМЦ, содержащих ионы и НЧ серебра, изучали в лаборатории

Института микробиологии АН РУз. Установлено, что хлопчатобумажные ткани, содержащие НЧ серебра, проявляют бактерицидную активность против *Staphylococcus epidermidis* на 80 %, а в случае грибов *Candida albicans* на 98 %. Наиболее активным по отношению штамма *Staphylococcus epidermidis* и грибов *Candida albicans* являются целлюлозные ткани, содержащие НЧ серебра сферической формы размером 5-35 нм. При стирке целлюлозных тканей, содержащих НЧ серебра более тридцати раз, несмотря на незначительное уменьшение содержания в них НЧ серебра, они проявляют бактериостатическую активность по отношению указанных штаммов.

Стабилизация НЧ серебра в структуре полимерной подложки способствует сохранению бактерицидной и бактериостатической активности при многократной стирке целлюлозных тканей и изделий на их основе.

Исходя из результатов исследований можно заключить, что полимерные системы, содержащие НЧ серебра, могут быть использованы как биоразлагаемые и неразлагаемые наноструктурированные биополимерные материалы - гидрогели, пленки, целлюлозные изделия, а также фармацевтические препараты для лечения ран и ожогов различной этиологии с высокой бактерицидной и противогрибковой активностью.

Наряду с достоинствами наноматериалов, содержащих НЧ серебра, им могут быть присущи и некоторые предполагаемые недостатки, которые должны быть устранены или экспериментально подтверждены. К таким предполагаемым недостаткам относятся:

- очень высокая удельная поверхность НЧ серебра, которая увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность. Это может привести к увеличению продукции свободных радикалов и активных форм кислорода, приводящей к повреждению биологических структур как липиды, белки, нуклеиновые кислоты, в частности, ДНК;

- НЧ серебра вследствие своих небольших размеров могут связываться с нуклеиновыми кислотами, белками, проникать в клеточные органеллы, что может привести к изменению функции биоструктур;

- высокая адсорбционная активность НЧ серебра способствует поглощению различных контаминантов, что может облегчить их транспорт внутрь клеток, повысить способность их проникновения через барьеры организма, приводящей к вероятности увеличения токсичности последних;

- из-за малых размеров НЧ серебра защитные системы организма могут их не распознать. Они могут не подвергаться биотрансформации и не выводиться из организма. Это, видимо, может привести к накоплению НЧ в организме.

Из выше представленного по составу, структуре, свойствам, принципам их создания и биологическим эффектам наноструктурированные полимерные

терапевтические системы представляют большой интерес для практической медицины. Исследования в данном направлении развиваются и практические возможности, предоставляемые ЛП, во многих случаях уникальны и не могут быть достигнуты при использовании низкомолекулярных лекарственных препаратов.

Однако, исследования в данном направлении требуют проведение углублённых фундаментальных исследований способствующих выявлению изменения функции биоструктур организма во времени и механизмов биоразложения или путей вывода частиц из организма.

ПРИВИТЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

профессор Навроцкий А.В.

Волгоградский государственный технический университет
г. Волгоград, Российская Федерация

Прививка полимеров на поверхности субстратов различной природы является актуальным направлением развития материаловедения, так как совокупность характеристик субстрата и модификатора позволяет получать принципиально новые по своим свойствам материалы. Привитые полимеры, закрепленные на поверхности с многоуровневой шероховатостью, позволяют достигнуть предельных состояний несмачивания или смачивания водой – супергидрофобных или супергидрофильных свойств соответственно [1, 2].

Формирование супергидрофобных и супергидрофильных покрытий осуществляли на поверхности металлов (алюминий А5, марки сталей Ст3 и 304), текстурированных путем кратковременного травления в растворах неорганических кислот. Для гидрофобизации поверхности использовались сополимеры глицидилметакрилата и метакрилатов с длинными алкильными ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$ – $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) или короткими фторалкильными ($-\text{CH}_2-\text{CF}_3$; $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$; $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$) радикалами, что позволило достичь начальных углов смачивания водой до 170° и углов скатывания $2-4^\circ$. Покрытия на основе предложенных модификаторов сохраняют супергидрофобные свойства при длительных контактах с водными средами различной кислотности и водно-солевыми растворами в условиях насыщенного пара [3].

Получение супергидрофильных покрытий на поверхности металлов достигается путем прививки полиэлектролитов на основе метакриловых мономеров. Полиэлектролитные покрытия демонстрируют полную смачиваемость водой с контактными углами, близкими к 0° , а также стабильные олеофобность и аэрофобность в водной среде с контактными углами более 170° в течение длительных времен контакта [4].

При изучении поперечного слома образцов металлов методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа установлено, что глубина текстурирования составляет 25-40 мкм, а элементы, входящие в состав полимерных модификаторов, регистрируются по всей глубине образуемой текстуры.

Полимерные покрытия на основе сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов на поверхности металлов обладают устойчивостью к циклическим изменениям температуры с переходом через 0°C в модельных климатических условиях, сохраняя супергидрофобные свойства более 500 циклов.

Поверхностная модификация путем прививки полимерных цепей позволяет также кардинально изменять поверхностные свойства материалов на основе целлюлозы и хитозана. Супергидрофобные поверхностные свойства при этом сочетаются с сохранением паропроницаемости тканых материалов. Привитые покрытия сохраняют супергидрофобные свойства при контакте с водой, органическими растворителями и водными растворами кислот, щелочей и солей [5, 6].

Список литературы

[1] Minko, S. Grafting on Solid Surfaces: «Grafting to» and «Grafting from» Methods / Polymer surfaces and interfaces. - 2008. - Ch. 11. - P. 215-234.

[2] Синтез привитых функциональных полимерных покрытий на поверхности алюминия методами контролируемой радикальной полимеризации / Е.В. Брюзгин, В.В. Климов, С.Д. Зайцев, Д.Е. Николичев, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2014. - № 7. - С. 1610-1614.

[3] Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties / Е.В. Брюзгин, В.В. Климов, С.А. Репин, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Applied Surface Science. - 2017. - Vol. 419. - С. 454-459.

[4] Bryuzgin E. et al. Superhydrophilic and underwater superoleophobic coatings on the basis of grafted polyelectrolytes on a textured aluminum surface // Polymer Bulletin. 2020. V. 77. P. 6241-6253.

[5] Bryuzgin E. et al. The Superhydrophobic State Stability of Coatings Based on Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates on Cotton Fabric Surface // Fibers and Polymers. 2020. V. 21. Is. 5. P. 1032-1038.

[6] Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface / Е.В. Брюзгин, В.В. Климов, М.Д. Ле, Thuy Huu Nguyen, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Surface Innovations. - 2017. - Vol. 5, Issue 3. - С. Р. 147-153.

МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА РАЗМЕРНЫХ ГРАНИЦ МЕЖДУ НАНОСИСТЕМАМИ И МАССИВНЫМИ ТЕЛАМИ

к.х.н. Рахимов Т.Х., профессор Мухамедиев М.Г.

Национальный Университет Узбекистана им. М.Улугбека
г. Ташкент Узбекистан

Необычные свойства наноматериалов в твердом состоянии обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. С теоретической точки зрения главным при изучении нанокристаллического состояния представляется «...вопрос о том, существует ли резкая, отчетливая граница между состоянием массивного вещества и нанокристаллическим состоянием, есть ли некоторый критический размер зерна или частицы, ниже которого проявляются свойства, характерные для нанокристалла, а выше — для массивного (объемного) вещества?» [1]. Ответ на этот вопрос важен для методически правильной постановки экспериментальных исследований наносостояния, для правильного понимания полученных результатов. Решение его имеет и большое практическое значение, так как открывает новые возможности для целенаправленного повышения эффективности применяемых в производстве нанокристаллов. В то же время искомое решение представлялось принципиально невозможным, поскольку поставить напрямую эксперименты на материалах одинакового химического состава и различного, но строго определенного размера, в общем случае не представляется возможным (за редким случаем, например, ферменты). Возможный вариант решения, тем не менее, был предложен и получил название Модель покраски шаров [2].

Эта модель создает необходимые теоретические предпосылки для того, чтобы установить верхнюю и нижнюю (если таковая имеется) границы размеров нанокристаллов, за пределами которых они не обладают специфическими свойствами. Это важно не только с теоретической точки зрения, Модель может предоставить исследователям, изучающим размерные эффекты, инструментарий для вычисления верхней и нижней (если таковая имеется) границ размеров нанокристаллов, за пределами которых они не обладают особой функциональностью. Таким образом, оптимизационная задача делится на две более простые — определение размеров частиц, оптимальных для решения поставленной задачи, и затем — синтез нанокристаллов с максимальным содержанием зерен необходимой фракции. В подавляющем большинстве случаев эта вторая задача может быть решена

подбором условий и параметров синтеза методами планирования эксперимента.

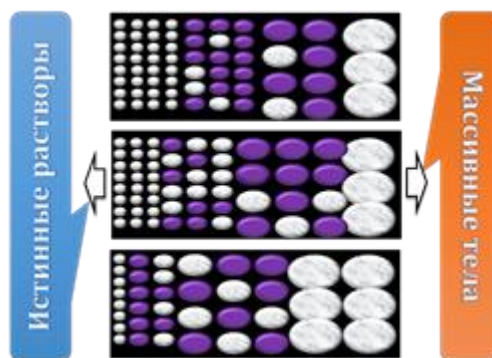


Рис. 1. Схематичное изображение размерных границ наночастиц (сиреневые овалы) и прочих частиц, не обладающих функциональностью (белые овалы).

Качественное своеобразие свойств, которые можно кратко назвать «наносвойства», присущее некоторым дисперсным системам с определенными размерами, является отличительным признаком всех наносистем, как структур, имеющих высокий уровень организации/самоорганизации. Наносвойства могут проявляться достаточно разнообразно: в виде повышенной биологической активности, придания негорючести, появления объемных гетеропереходов и др. [3]. Общим является то, что наносвойства, не присущие ни более мелкодисперсным, включая истинные растворы, ни более крупнодисперсным, включая массивные элементы, фазам, не коррелируют с суммарной площадью поверхности дисперсной фазы.

В каждом случае наблюдаются определенные границы минимального m и максимального M размеров, в рамках которых существуют активные наночастицы, ответственные за эти уникальные свойства (рис. 1). Понятно, что не размер сам по себе определяет принадлежность к фазе, обладающей высоким уровнем организации, однако эти границы существуют всегда, поскольку для массивных тел такой фазы не наблюдается, как и для истинных растворов.

Название «модель покраски шаров» предложенная модель получила из-за понятной аналогии с задачей покраски шаров определенного размера, ограниченных сверху и снизу [4]. Для расчета необходимо получить экспериментальные данные о серии сходных образцов, функциональность которых отличается и может быть выражена количественно — например, это каталитическая или антимикробная активность. Для каждого образца определяются размеры 40-120 частиц, отбираемых в случайном порядке.

Принцип расчета по такой модели на основании экспериментальных данных основан на постулатах:

- Содержание наночастиц (т.е. обладающих функциональностью) статистически одинаково для всех образцов;
- Структура наночастиц в каждом образце примерно одинакова, т.е. образцы отличаются только содержанием частиц различного размера.
- Распределение частиц по размерам является нормальным (гауссовым).

Расчет производится на основании корреляционного анализа в следующей последовательности.

1. Измерением размеров 40-120 частиц получаем малую выборку и строим кривую распределения частиц по размерам. Для каждого образца получаем кривую, определяемую средними значениями размеров и среднеквадратичным отклонением.

2. Последовательно вычисляются общая площадь поверхности для частиц из каждого образца, ограничивая размеры частиц сверху и снизу с определенным шагом. Получаем серию данных с определенными значениями ограничений снизу (m) и сверху (M) для всех образцов. Получаем одномерные массивы данных для каждой пары значений m и M .

3. Рассматриваем, насколько полученные массивы коррелируют со значениями функциональности для каждого образца. Максимальное значение корреляции считаем искомым значением m и M в данном приближении (рис. 2).

4. Уменьшаем шаг, для чего делим разность значений m и M на определенное число долей и повторяем операцию с шага 2. При необходимости проводится еще одна серия вычислений с меньшим шагом.

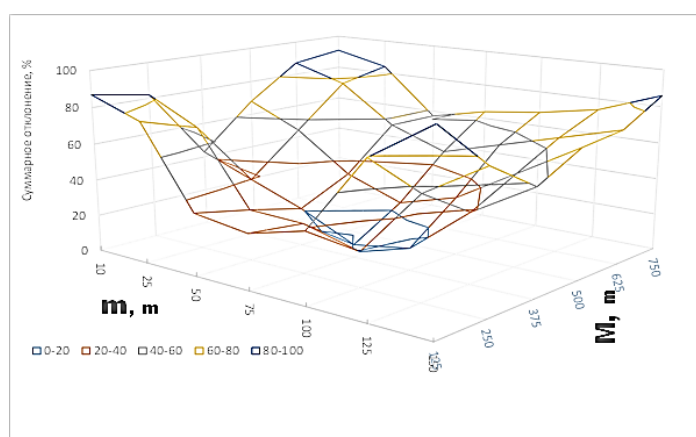


Рис. 2. Зависимость суммарного отклонения при различных задаваемых значениях минимального m и максимального M диаметров наночастиц, обладающих каталитической активностью.

В такой последовательности удалось рассчитать граничные размеры для ряда наносистем, обладающих каталитической активностью в реакции

низкотемпературного окисления СО, и обладающих антимикробной активностью. Для первых граничные размеры оказались достаточно велики, достигая полумикрона, что вполне характерно при образовании гиперциклов и автоколебательных диссипативных систем. Было показано, что для палладий-содержащих наносистем по мере восстановления граничные размеры проходят через оптимум [5]. Во втором случае границы располагаются в области малых размеров частиц – 2-10 нм.

Список литературы

1. Gusev A.I. Rempel A.A. Nanocrystalline Materials. - Cambridge: International Science Publishing, 2004. - p. 21.
2. Rakhimov T. K. Calculation of active fractions sizes in supported nanocrystals //Computational nanotechnology. – 2015. – №. 2. – С. 20-30..
3. Рашидова С.Ш. Нанополимеры: синтез, структура и свойства. / мат-лы конф. «Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: синтез, свойства и применение». Ташкент, 2014, Т. 1. - стр. 3-4.
4. Rakhimov T., Mukhamediev M., Gafurova D. Bordering conditions determination for nanocomposites special properties //Bulletin of National University of Uzbekistan: Mathematics and Natural Sciences. – 2019. – Т. 2. – №. 3. – С. 165-178.
5. Рахимов Т. Х., Мухамедиев М. Г. Влияние восстановительной обработки нанокатализаторов на образование активных центров //Universum: химия и биология. – 2016. – №. 7 (25).

ТЕРМООКИСЛЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИЙ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ОКСИДОМ ЦИНКА

к.х.н. Воробьева Е.В.¹, профессор Попов А.А.^{2,3}

¹ Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины
г. Гомель, Беларусь

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

² Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова
г. Москва, Россия

При наполнении полиолефинов наночастицами ZnO получаемые композиты по сравнению с исходными материалами характеризуются высокой прочностью, твердостью, в ряде публикаций отмечено улучшение диэлектрических и трибологических свойств. Однако соединения переходных металлов, в том числе и цинка, являются активными катализаторами процесса окисления полимерной части композита. Для устранения негативного влияния переходных металлов на полимер в его состав вводят антиокислительные добавки или антиоксиданты.

Цель работы – изучить влияние нанодисперсного наполнителя ZnO на термоокислительную стойкость полиэтиленовых пленок, стабилизированных промышленным синтетическим антиоксидантом ирганоксом 1010.

Полимерные композиции для исследований получали путем смешивания порошков полиэтилена низкого давления (ГОСТ 16338-85, марка 20308-005), антиоксиданта ирганокса 1010 и порошка наночастиц оксида цинка (размер частиц 30 ± 10 нм, фирма AladdinChemistryCo.Ltd). Образцы получали методом термического прессования, термоокисление проводили в термошкафах на кристаллах KBr при температуре 150°C . Степень окисления полимера характеризовали показателем экстинкции полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полученных образцов. Термоокислительную стойкость полимеров выражали как продолжительность индукционного периода окисления (ИПО) образцов. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (фирма «Brüker», Германия).

Полиэтиленовые пленки, содержащие 0,1% масс. ирганокса 1010, характеризуются высокой термоокислительной стойкостью – ИПО пленочных образцов составляет 31 час (рисунок 1, кривая 1). При появлении в составе материала 1% масс. наночастиц оксида цинка ИПО пленок резко сокращается до 11-12 часов (рисунок 1, кривые 3, 4), что объясняется каталитическим влиянием наполнителя на процесс окисления полимера. Научный и практический интерес представляют результаты влияния концентрации наночастиц оксида цинка в композитах на термоокислительную стойкость при разных условиях диспергирования

частиц в композите. Если образцы изготовлены без применения ультразвука на стадии диспергирования частиц в композиции, то для них повышение концентрации наполнителя в полимере влечет снижение термоокислительной стойкости (рисунок 1, кривые 4, 2). У образцов, изготовленных с применением ультразвукового диспергирования наночастиц, термоокислительная стойкость возрастает с увеличением концентрации наночастиц в материале (рисунок 1, кривые 3, 5), что может рассматриваться как синергизм антиоксиданта и нанонаполнителя. Подобное явление отмечено для микроразмерного наполнителя ZnO[1].

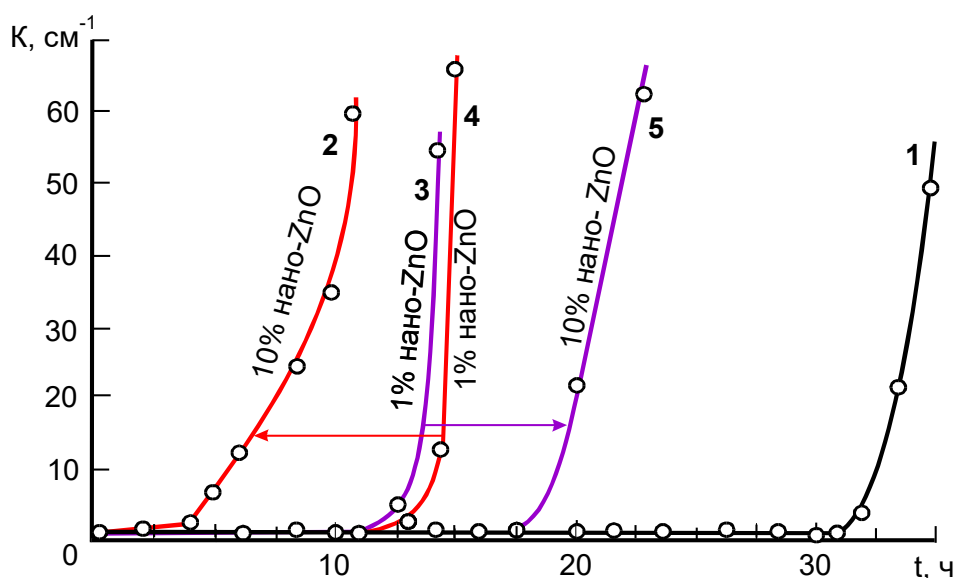


Рисунок 1 – Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0,1 % масс. ирганокса 1010 и nano-ZnO (кривые 2-5, концентрация отмечена на кривых) от продолжительности термоокисления пленок t (ч) при 150°C на подложках из KBr

(кривые 3,5 и 2,4 – пояснения в тексте)

Таким образом, качество распределения наночастиц ZnO в ингибированном полимере определяет направление зависимости «концентрация нанонаполнителя – термоокислительная стойкость композита». При ультразвуковом диспергировании наночастиц ZnO в ингибированном полиэтилене увеличение концентрации нанонаполнителя (с 1 до 10 % масс.) сопровождается ростом термоокислительной стойкости материала.

Список литературы:

- 1 [D.G. Lin, E.V. Vorob'eva, N.V. Marchenko Oxidation of Polyethylene Inhibited with a Phenolic Antioxidant under the Conditions of Contact with

Metallic Zinc // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. V.81. № 11. P.1981-1986. [DOI:10.1134/S1070427208110220](https://doi.org/10.1134/S1070427208110220)].

О ВЛИЯНИИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ЭНТРОПИИ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ АМФИФИЛЬНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ

профессор Василевская В.В.

Институт элементоорганических соединений
им.А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

Амфифильные гомополимеры представляют собой макромолекулы, состоящие из идентичных мономерных звеньев, каждое из которых содержит существенно различные (гидрофобные и гидрофильные) группы. Это амфифильные мономерные звенья, а макромолекула, собранная из них, является амфифильной на уровне отдельного мономерного звена [1, 2].

Благодаря амфифильной природе каждой повторяющейся единицы амфифильные гомополимеры обладают одновременно сродством и антагонизмом к полярным и неполярным растворителям, приобретают эффективную поверхностную активность и способны формировать сложные морфологические структуры.

Набор возможных морфологических состояний амфифильных гомополимеров включает все структуры, которые наблюдаются в растворах низкомолекулярных поверхностно-активных веществ, а также ряд дополнительных состояний, формирование которых обусловлено их полимерной природой.

При этом амфифильные гомополимеры обладают рядом преимуществ по сравнению с низкомолекулярными ПАВ. Это более простая процедура синтеза, широкие возможности для постполимеризационной модификации, значительное снижение критической концентрации самоорганизации, возможности создания различных структур без специальных процедур и т.д.

Огромное разнообразие сценариев самосборки и конформационных превращений амфифильных гомополимеров открывает возможности для многих перспективных применений и вызывает растущий интерес к изучению таких макромолекул. Это представляется важным также и потому, что к числу амфифильных на уровне отдельного звена макромолекул относятся практически все биологические макромолекулы и, по-видимому, именно амфифильность составляющих их звеньев определяет характерные особенности самоорганизации в живых системах [4].

Поверхностная активность амфифильных звеньев может быть учтена в рамках простейшей двухбусинковой модели [1], где звено представляется в виде гантели из связанных бусинок, каждой из которых приписываются характерные параметры взаимодействия (Рис.1а).

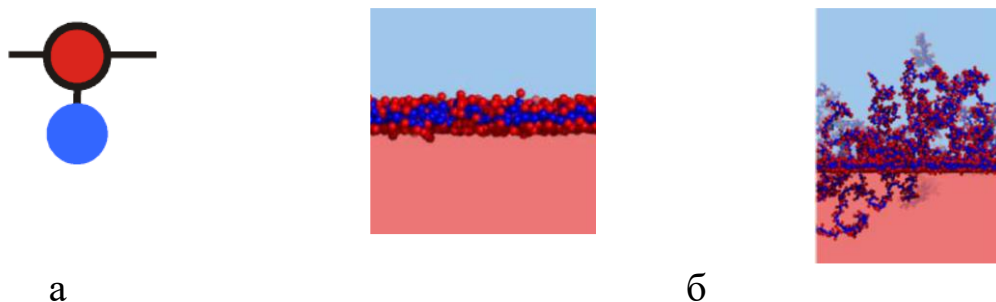


Рис. 1. Модель амфифильного звена (а) и слой амфифильного гомополимера на границе двух жидкостей (б).

Такая простейшая модель позволила нам описать практически все наблюдаемые в эксперименте морфологические структуры [5-6], выявить области их стабильности, определить условия преобразования, описать особенности адсорбции амфифильных гомополимеров на плоской поверхности [7-8] и на сферических каплях несовместимых растворителей [9], обнаружить и описать явление специфического притяжения, обусловленного ориентационной энтропией мономерных групп [9].

В докладе будут представлены основные результаты, позволяющие выявить природу этой силы и особенности ее влияния на самоорганизацию амфифильных гомополимеров.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20104). Расчеты выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М. В. Ломоносова и Межлабораторного вычислительного центра ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. V. V. Vasilevskaya, P. G. Khalatur, A. R. Khokhlov. *Macromolecules* **2003**, 36, 10103.
2. T. S. Kale, A. Klaikherd, B. Popere, S. Thayumanavan. *Langmuir* **2009**, 25, 9660.
3. V. V. Vasilevskaya, E. N. Govorun. *PolymerReviews* **2019**, 59, 625.
4. В. В. Василевская, В. А. Ермилов. *Высокомолекул. Соед.* **2011**, 53, 1603.
5. D. E. Larin, A. A. Glagoleva, E. N. Govorun, V. V. Vasilevskaya. *Polymer* **2018**, 146, 230.
6. A. I. Buglakov, D. E. Larin, V. V. Vasilevskaya. *Macromolecules* **2020**, 53, 4783.
7. A. A. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya. *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 184902.
8. A. A. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya. *J. Colloid and Interface Sci.* **2021**, 585, 408-419.
9. A. I. Buglakov, D. E. Larin, V. V. Vasilevskaya. *Polymer* **2021** (submitted)

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

***д.т.н. Атаханов А.А., Турдикулов И.Х., Саидмухаммедова М.К.,
Мамадиёров Б., Кузиева М., Шахобутдинов С., к.ф.-м.н. Ашуров Н.Ш.,
Кулумбетов О.***

**Институт химии и физики полимеров АН РУз
г. Ташкент, Узбекистан**

Пластмасса и пластиковая упаковка - неотъемлемая и важная часть мировой экономики. Согласно данным [1] производство пластмасс резко выросло за последние 50 лет до 311 миллионов тонн в год и, как ожидается, снова удвоится в течение следующих 20 лет, поскольку пластики начинают использоваться во все большем количестве сфер применения. Несмотря на множество преимуществ пластиковой упаковки, она также имеет важные недостатки, одним из которых является образование трудноразлагаемых отходов в естественных условиях. Около 14% пластиковой упаковки собирается для вторичной переработки. Пластмассы, которые все же перерабатываются, в основном перерабатываются в менее ценные области, которые после использования не подлежат переработке.

Создание биоразлагаемых полимерных материалов в настоящее время является приоритетным направлением, реализация которого позволит минимизировать загрязнение окружающей среды полимерными отходами. Отличительная особенность – способность быстро разлагаться под действием различных факторов окружающей среды (t, УФ, вода, O₂ воздуха и т.д.) до низкомолекулярных соединений, которые в дальнейшем потребляются различными микроорганизмами.

Нами проведены исследования по получению композиционных биоразлагаемых пленок на основе полиэтилена и природных полимеров. В качестве последнего была использована производные целлюлозы (микрористаллическая целлюлоза, наноцеллюлоза, оксинаноцеллюлоза) [2], крахмал (кукурузный, картофельный, рисовый) [3] и яблочного пектина [4]. Кроме этого, были получены композиции с включением синтезированных нами прооксидантов, инициирующих разложение композиций под действием УФ-лучей [5].

Путем варьирования содержания природных полимеров в смеси (5...40 мас%) и оксо-добавок (0,5-4%) получены композиции различного состава. Для улучшения совместимости, а также равномерного распределения дисперсной фазы в полимерной матрице использовали компатибилизатор, который также был синтезирован авторами на основе низкомолекулярного полиэтилена и малеинового ангидрида [6]. Проведены физические, физико-химические, механические исследования полученных композиций и

предложены оптимальные составы с требуемыми эксплуатационными характеристиками и способностью разлагаться в условиях, приближенных к естественным природным условиям. На основе полученных результатов, в производственных условиях АО «Жиззахпластмасса», апробирована технология получения биоразлагаемых пленок на основе полиэтилена и получены опытно-промышленные партии.

В работе принимали участие Турдикулов И.Х., Саидмухаммедова М.К., Мамадиёров Б., Кузиева М., Шахобутдинов С., к.ф.-м.н. Ашуров Н.Ш., Кулумбетов О.

Список литературы

1. Ellen MacArthur Foundation and McKinsey and Company. The New Plastics Economy-Rethinking the Future of Plastics (Online), 2016. Available at: <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>. (Accessed on December 2016).
2. А.А. Атаханов, Б.Н. Мамадиёров, И.Х. Турдикулов, М.К.Саидмухаммедова, С.Ш. Шахобутдинов. Исследование структуры и свойств композиционных пленок на основе полиэтилена и модифицированных форм целлюлозы // Ж. “Композиционные материалы”, 2019, №2, с.78-80.
3. I.H. Turdikulov, B.N. Mamadiyrov, M.Q. Saidmuhammedova, A.A. Atakhanov. Obtaining and studying properties of biodestructable composite films based on polyethylene. Open Journal of Chemistry. 2020, 6, 1, 030-036.
4. V. A. Mirzoirova, M.G. Mukhamediev, A. A. Atakhanov, M. Abdurazakov. Obtaining of Biodegradable Composite Films Based on Polyethylene and Pectin. Annals of the Romanian Society for Cell Biology, 2021, v.25, №6, 7400–7413.
5. И.Х. Турдикулов, М.Қ. Саидмухаммедова, Н.Д. Карева, А.А. Атаханов. Получение оксоразлагаемых материалов на основе полиэтилена. «Современные проблемы науки о полимерах». Республиканская конференция. Сборник тезисов, 25-26 ноября, 2020г, с.29.
6. I. Turdikulov, M. Saidmuhammedova, N. Ashurov, M. Abdurazzakov, A. Atakhanov, S. Rashidova. Functionalization of low-molecular-weight polyethylene by melt grafting of maleic anhydride for using as compatibilizer. Journal of Chemistry and Chemical Technology, 2021 (inprint)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ПОЛНОАТОМНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

к.ф.-м.н. Ларин С.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН
г. Санкт-Петербург, Россия

Компьютерное моделирование полимерных систем является классическим методом, позволяющим на молекулярном уровне изучать зависимость эксплуатационных характеристик материала от химического строения и структуры полимера, от типа и количества частиц наполнителя в композите и т.п., способствуя тем самым решению как практических задач, так и фундаментальной проблемы взаимосвязи структуры и свойств материалов. Современный уровень развития методов компьютерного моделирования позволяет с использованием наиболее детальных полноатомных моделей рассматривать процессы, протекающие в полимерных системах на масштабах порядка десятков микросекунд, что открывает возможности по исследованию даже таких длительных процессов как кристаллизация полимерного связующего в композите. В представленном докладе рассмотрено использование компьютерного моделирования для изучения структурных, термических, механических и барьерных свойств полимерных материалов на основе различных классов полимеров.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ БИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

*д.х.н. Аконова Т.А. к.х.н. Демина Т. С., профессор Зеленецкий А.Н., член-
корр. РАН Озерин А.Н.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
синтетических полимерных материалов
имени Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, Россия

Получение сложных композиций природных и синтетических полимеров, пригодных для создания биоматериалов, представляет большую проблему, связанную с термодинамической несовместимостью таких компонентов и сложностью поиска совместного растворителя. Поэтому к возможностям метода твердофазной экструзии для модифицирования полимеров, сейчас наблюдается постоянно возрастающий интерес [1, 2], а механохимические технологии в целом названы в десятке передовых технологий в химии на Всемирном химическом конгрессе IUPAC 2019 года [3]. Метод отличается отсутствием растворителей и токсичных добавок в ходе синтеза, а также низкой температурой процессов (ниже температуры плавления компонентов). Для получения производных полимеров в твердом агрегатном состоянии (максимально концентрированные системы) наиболее пригодны двухшнековые экструдеры, содержащие в наборных шнеках силовые элементы для эффективного сжатия и деформирования реакционных смесей. Высокая энергия когезии, и, как следствие, неспособность к расплавлению без разложения, препятствует эффективному проведению химических реакций с участием полисахаридов по расплавленным технологиям. С этой точки зрения, твердофазный подход для получения новых материалов на основе полисахаридов является весьма эффективным, обеспечивающим возможность создания технологий нового экологического уровня, позволяет избежать многоступенчатости процессов и технологических операций, связанных с использованием растворителей в ходе синтеза. Комбинированием природных (полисахариды, белки) и биорезорбируемых синтетических полимеров (полиэфиры, поливиниловый спирт) получен ряд композиций, изучены структура и свойства продуктов, выявлены закономерности проведения процессов и проведена их оптимизация на опытно-промышленном оборудовании. По инновационным для переработки природных полимеров технологиям получен ряд новых биоразлагаемых полимерных материалов, эффективных для решения биомедицинских задач, безопасность которых обеспечивает отсутствие необходимости в катализаторах и инициаторах процессов на всех стадиях синтеза и переработки. Предложены различные

подходы к формированию макропористых гидрогелей на основе хитозана и хитозансодержащих композиций, в том числе лазерно-индуцированные для создания гидрогелей с заданной архитектурой методом стереолитографии. Разработаны многокомпонентные сополимерные системы на основе хитозана и олиго/полиэфиров, способные к образованию стабильных ультрадисперсных растворов, пригодных в качестве формовочных растворов при создании нетканых нано-/микроволоконистых материалов с заданными свойствами. Рассмотрена способность биополимеров стабилизировать границу раздела фаз масло/вода в процессе получения полимерных микрочастиц методом испарения растворителя из эмульсий. Исследовано влияние направленного модифицирования химической структуры биополимеров на выход микрочастиц, их распределение по размерам и морфологию поверхности. Оценена возможность перевода биополимеров в форму наночастиц и их применение для стабилизации эмульсий Пиккеринга с целью формования полимерных микрочастиц со структурой ядро/оболочка. Полученные материалы изучены в отношении их эффективности в качестве полимерных матриц для тканевой инженерии [4-6].

Список литературы

1. Andersen J.; Mack J. Mechanochemistry and organic synthesis: from mystical to practical. *Green Chem.* 2018, 20, 1435-1443. DOI: 10.1039/C7GC03797J
2. Crawford, D.E.; Miskimmin, C.K.G.; Albadarin, A.B.; Walker, G.; James S.L. Organic synthesis by Twin Screw Extrusion (TSE): continuous, scalable and solvent-free. *Green Chem.* 2017, 6, 1507-1518. DOI: 10.1039/C6GC03413F
3. Gomollon-Bel, F. Ten chemical innovations that will change our world. *Chem. Int.* 2019, 41(2), 12-17. DOI: 10.1515/ci-2019-0203
4. Bardakova, K.N.; Akopova, T.A.; Kurkov, A.V. et al. From aggregates to porous three-dimensional scaffolds through a mechanochemical approach to design photosensitive chitosan derivatives. *Mar. Drugs* 2019, 17 (1), 48. DOI: 10.3390/md17010048
5. Demina, T.S.; Kuryanova, A.S.; Bikmulina, P.Y. et al. Multicomponent non-woven fibrous mats with balanced processing and functional properties. *Polymers* 2020, 12, 1911. DOI: 10.3390/polym12091911
6. Demina, T.S.; Sevrin, C.; Kapchiekue, C.; Akopova, T.A.; Grandfils, C. Chitosan-g-polyester microspheres: effect of length and composition of grafted chains. *Macromol.Mater.Eng.* 2019, 304 (10). DOI: 10.1002/mame.201900203

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF CATION- AND ANION- CONDUCTING POLYMERS ON NANOARCHITECTURED ELECTRODES

Ruzimuradov O.¹, Pasquini L.², Di Vona M.L.³, Knauth Ph.²

³ Turin Polytechnic University in Tashkent
Tashkent, Uzbekistan

² Aix Marseille Univ, CNRS, MADIREL (UMR 7246) and International
Laboratory: Ionomer Materials for Energy, Campus St Jérôme,
Marseille, France

³University of Rome Tor Vergata, Dep. Industrial Engineering, and International
Laboratory: Ionomer Materials for Energy,
Roma, Italy

The synthesis of new or improved solid electrolytes is an imperative for the successful implementation of electrochemical energy technologies. Indeed, solid electrolytes present huge advantages vs. the currently mostly used liquid or gel electrolytes in terms of safety, durability and miniaturization.

We have recently introduced electropolymerization as a powerful technique for the preparation of thin-film polymer electrolyte separators. Electrodeposition has many important advantages. i) It is a self-limiting process, because the deposition rate decreases with increasing separator thickness, due to the increasing resistance, so that very thin membranes can be prepared. ii) Ionomers with very high ion exchange capacity (IEC) can be obtained using 100 % functionalized electrodeposition precursors, giving a high carrier concentration in the membranes. iii) Conformal deposition, even on complicated electrode geometries, such as nanostructured electrodes, is possible by electrochemistry giving high quality electrode/electrolyte interfaces. All three factors conspire to reduce the area specific resistance (ASR) of the electrode/solid electrolyte assembly, improving the microdevice performances. Furthermore, electrochemical processes are generally fast, flexible and controllable by changing the electrochemical parameters, such as current, voltage, electrolyte composition, and they are economical and scalable.

More recently, we explored the co-deposition and sequential deposition of a cation-conducting (PSS) and an anion-conducting ionomer (PVBtMA). The sequential deposition can be an elegant way for the synthesis of bipolar membranes with an ion-blocking interface (change from cation to anion conduction). The co-deposition is anticipated to give an ampholytic membrane with a distribution of cation and anion exchange groups. The electrodeposited samples were analyzed by NMR spectroscopy (study of the chemical structure), optical and electron microscopy (study of the microstructure) and impedance spectroscopy (determination of the ionic conductivity).

The electropolymerisation was first studied by cyclic voltammetry to observe the appropriate potential and current ranges. Using this knowledge, potentiostatic and galvanostatic electrodeposition were also investigated; both techniques have specific advantages discussed in the following. Figure 1 shows typical cyclic voltammograms for the sequential deposition of two layers of cation and anion-conducting polymer (PSS and PVBtMA) and their co-deposition. In this case, 40 cycles were applied for the co-deposition and 20 cycles for each step in sequential deposition in order to keep a comparable overall thickness in both cases.

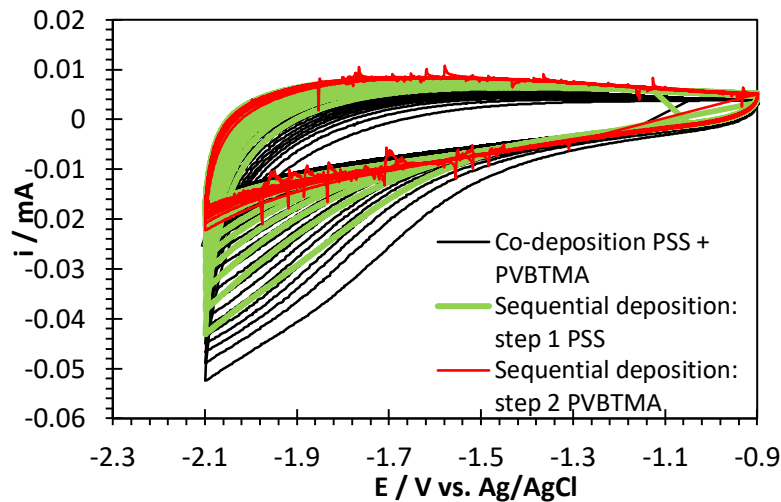


Figure 1. Cyclic voltammograms of co-deposition (40 cycles) and sequential deposition of PSS and PVBtMA (20 cycles for each layer).

One notices a larger current for the co-deposition of the ionomers. The current decreases with the cycle number, due to the already formed ionomer layer. The current is small during the second step of the sequential deposition (PVBtMA), evidently because the already deposited PSS layer increases significantly the electrode resistance.

Typical impedance spectra before and after the co-deposition of a mixed PSS/PVBtMA layer are shown in Figure 2. They are fitted by an equivalent circuit with two parallel// (Constant phase element (CPE) in series. The ionic conductivity of the ionomer is determined from this increase (see below). The CPE_1 value corresponds to a thin-film material. The large impedance arc at low frequency is attributable to the electrode response, based on the CPE_2 value corresponding to a typical interfacial capacitance of the order of $\mu F/cm^2$. Before the ionomer deposition, the response is typical of a blocking electrode. After the ionomer deposition, the resistance R_2 decreases strongly, indicating that some charge transfer is possible at the interface.

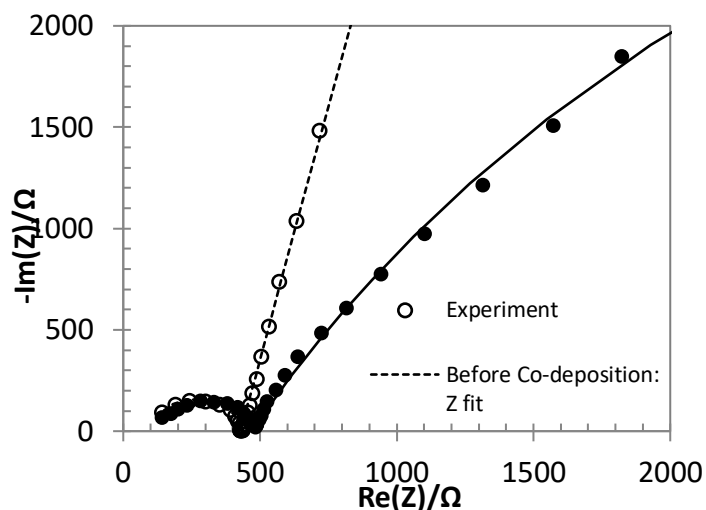


Figure 2. Impedance spectra before and after the co-deposition of PSS and PVBtMA by cyclic voltammetry on a Ti electrode.

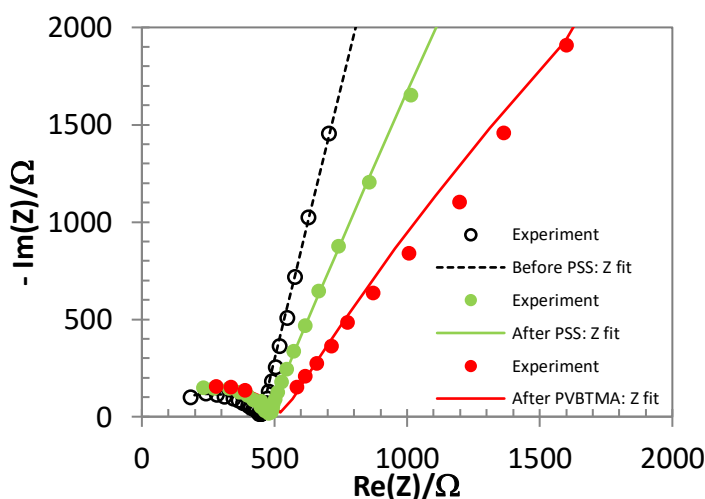


Figure 3. Impedance spectra before and after the potentiostatic deposition of PSS (step 1) and PVBtMA (step 2) on glassy carbon.

Typical impedance spectra before and after the sequential deposition of PSS (step 1) and PVBtMA (step 2) are presented in Figure 3. One notices a more important change of the impedance spectrum after the PVBtMA deposition, although the quantity of deposited PVBtMA is small (cf. Figure 2).

Thus, we successfully prepared thin layers of ionomers by electrochemical deposition in cathodic conditions. Cation-conducting PSS and anion-conducting PVBtMA showed ionic conductivity values that were consistent with the literature, when the ionomer was the first layer in a sequential deposition.

Possible applications of these ionomer layers are currently investigated. The ampholytic ionomer might be applied in pH-sensitive microactuators and the bilayers in ionic diodes or water electrolyzers.

References

1. P. Knauth, *Solid State Ionics*, 2009, 180, 911-916.
2. M.L. Di Vona, S. Licoccia, P. Knauth, , *Solid State Ionics*, 2008, 179, 1161-1165.
3. M. Braglia, I.V. Ferrari, T. Djenizian, S. Kaciulis, P. Soltani, M.L. Di Vona, P. Knauth, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, 9, 22902-22910.
4. O. Ruzimuradov, M. Braglia, F. Vacandio, P. Knauth, *J. Solid State Electrochem.* 2018, 22, 3255–3260.
5. L. Pasquini, M. L. Di Vona, E. Sgreccia, O. Ruzimuradov, P. Knauth, *ChemElectroChem*, 2021, 8, 1493–1499.

ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОГЕЛИ В ВОДНО-МАСЛЯНЫХ РАСТВОРАХ

Анахов М.В., к.ф.-м.н. Гумеров Р.А.,

профессор Потемкин И.И.

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, г. Москва Россия

Известно, что полимерные микрогели могут служить мягкой, проницаемой и чувствительной к внешним воздействиям альтернативой твердым коллоидным частицам для стабилизации водно-масляных эмульсий. Физической причиной адсорбции микрогелей на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей является экранирование неблагоприятных контактов «масло-вода» адсорбированными субцепями. Иными словами, при адсорбции происходит уменьшение поверхностного натяжения между жидкостями. Такое явление происходит, если объемные доли двух жидкостей сопоставимы друг с другом, а концентрация микрогелей не слишком велика. Возникает естественный вопрос: что происходит с системой в противоположном случае сильно асимметричной смеси (одна из жидкостей (например, масло) имеет очень маленькую долю) или высокой концентрации микрогелей (общий объем микрогелей превышает объем минорной компоненты смеси двух жидкостей)? В данной работе мы показали, что микрогели поглощают масло, концентрация которого внутри микрогелей может быть на порядки величины больше, чем снаружи, что приводит к дополнительному набуханию микрогеля (по сравнению с набуханием в воде). Таким образом, микрогели могут служить поглотителями и концентраторами жидкостей, растворенных в воде. Такой парадоксальный на первый взгляд эффект имеет достаточно простое физическое объяснение, которое представлено в работе. Микрогели с поглощенным маслом устойчивы к агрегации при очень небольшой концентрации масла в смеси. Увеличение концентрации масла может привести к агрегации микрогелей в димеры, тримеры и т. д. Дальнейшее увеличение концентрации масла приводит к увеличению размера масляных капель и количества микрогелей на периферии капли, т.е. образуется эмульсия.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект No. 21-73-30013.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КОЛЛАГЕНА В КАЧЕСТВЕ КРАСИТЕЛЕЙ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

профессор Рафиков А.С.

Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности
г. Ташкент, Узбекистан

В последние десятилетия коллагеновым биоматериалам, в том числе их металлокомплексам, уделяется особое внимание благодаря своим превосходным свойствам, таким как низкая иммуногенность, биоразлагаемость, биосовместимость, гидрофильность, простота обработки. Взаимодействие между ионами металлов и пептидами вызвало интерес из-за важной роли металлов во многих биологических процессах и потенциального применения в различных областях. Образование комплексов белков с ионами металлов способствует их кристаллизации, причем успехи в макромолекулярной кристаллизации быстро умножались в последние годы благодаря появлению практичных, простых в использовании комплексов. Исследуя комплексы металлов с белками в качестве матрицы для лекарственных средств, сорбентов различных ионов, катализаторов или ингибиторов химических процессов, не достаточное внимание уделяется возможности использования в качестве красителей для текстильных материалов. Такие стабильные во времени комплексы являются своеобразными цветными веществами. Целью данной работы является синтез, определение структуры и свойств комплексов коллагена с ионами переходных металлов, как потенциального красителя текстильных материалов.

Получение комплексов коллагена с ионами переходных металлов. Комплексные соединения получены смешиванием растворов CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CrCl_3 , CoCl_2 с раствором коллагена. Через час после смешивания смеси выливали в этанол. Осажденные в этаноле комплексные соли выделили фильтрованием и высушили в сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянной массы.

С целью выяснения наличия взаимодействия коллагена с ионами металла проведены ИК-Фурье спектроскопические исследования коллагена и его металлокомплексов (рис. 1).

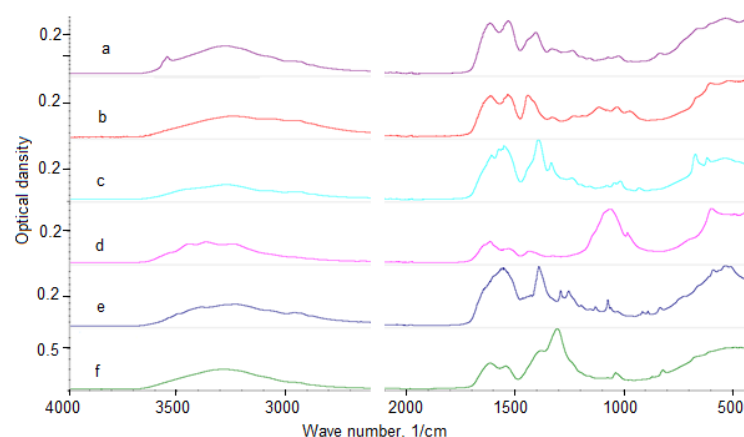


Рис. 1. Фурье-ИК спектры коллагена (е) и его комплексов с Co^{2+} (а), Cr^{3+} (b), Cu^{2+} (с), Fe^{2+} (d) и Ni^{2+} (f).

В Фурье-ИК-спектре коллагена обнаружены полосы поглощений валентных колебаний ассоциированных NH и OH , ν_{N-H} пептидной группы, $\nu_{C=O}$ при 1633 см^{-1} (полоса амид I), деформационных колебаний NH при 1528 см^{-1} (полоса амид II) и при 1394 см^{-1} (полоса амид III). Полосы поглощений при $1233\text{--}1202\text{ см}^{-1}$ относятся к $\delta_{NH} + \nu_{CN}$. Полосы поглощений при $1163\text{--}921\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям $C-O$ связей. В ИК-спектрах комплексов коллагена также имеются полосы поглощений деформационных и валентных колебаний связей NH , OH и CO групп, но они смещены по сравнению с полосами самого коллагена. Во всех комплексных соединениях имеется новая полоса поглощения $1614\text{--}1621\text{ см}^{-1}$, которая, по-видимому, относится к валентным колебаниям иона $-CO_2^-$. Катион металла связывается с коллагеном не только посредством координационных связей, но и ионной связью с карбоксильными группами гидролизованного полипептида.

По результатам рентгенофазового анализа коллаген оказался аморфным полимером. Комплексообразование с ионами металлов способствует появлению кристаллических фаз и увеличению степени кристалличности (рис. 2).

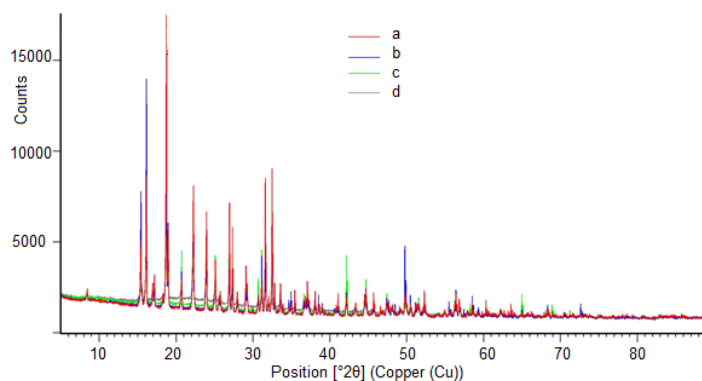


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ комплексов, синтезированных при исходном соотношении коллаген : $CuSO_4$ (моль : моль) = $0.0015 : 0.0072$ (а); $0.003 : 0.0054$ (b); $0.0045 : 0.0036$ (с); $0.006 : 0.0018$ (d)

Синтезированные цветные комплексы Cr^{3+} и Cu^{2+} с коллагеном опробованы в качестве красителей текстильного материала. Технологические режимы подготовки и крашения материала приведены в таблице.

Таблица. Технология крашения материала комплексом коллагена

Отварка	В мыльно-содовом растворе, 2 часа
Промывка	В холодной воде
Мерсеризация	18%-ный раствор NaOH, при 25°C, 30 минут
Промывка	В холодной воде
Отжим	До 90-100% влаги
Крашение	В растворе металлокомплекса, при 40°C, 10 минут
Отжим	До 80-90% влаги
Сушка	При комнатной температуре
Термофиксация	При 125-130°C, 5 минут.

Выводы. Комплексные соединения коллагена с ионами переходных металлов образуются как за счет координационных связей, так и за счет ионных связей между катионом металла и карбоксилат анионом. В широком диапазоне соотношений исходных веществ образцы комплексных соединений сохраняют высокую кристалличность. Синтезированные цветные комплексы Cr^{3+} и Cu^{2+} с коллагеном могут служить в качестве красителей хлопковых, шелковых и смесевых (полиэфир-хлопок) текстильных материалов.

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА ВОМВУХ MORI: ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ

д.х.н. Вохидова Н.Р.

Институт химии и физики полимеров АН РУз
г. Ташкент, Узбекистан

Интерполиэлектродитные комплексы (ИПЭК) представляют особый класс полимерных веществ, образующихся в результате кооперативных обратимых реакций соединения противоположно заряженных полиионов. Поликомплексы привлекательны тем, что варьирование химической природы поликатиона или полианиона создает широкие возможности в получении ИПЭК с различными физико-химическими свойствами.

Несмотря на перспективность и привлекательность хитозана (ХЗ) в качестве объекта исследований, имеются некоторые моменты, которые определяют непредсказуемость поведения макромолекул хитозана в растворах. Следует отметить, что ХЗ является жесткоцепным полимером, композиционно неоднородным полисахаридом, он способен к молекулярную полидисперсность и рН-зависимую растворимость, так же ХЗ склонен к образованию Н-связей. Нами синтезирован ИПЭК при рН=3,5 и рН=6,3 в буферных растворах $5 \cdot 10^{-4}$ М ХЗ и $7,5 \cdot 10^{-3}$ М Na-КМЦ, т.е. с учетом особенностей хитозана.

Установлены оптимальные условия получения стехиометрических и нестехиометрических ИПЭК, так же изучена возможность их применения. Результаты показывают, что ИПЭК хитозана с Na-КМЦ, растворы Na-КМЦ обладают способностью к связыванию почвенными минералами. Однако при обработке почв раствором ХЗ образовалась хрупкая корка. Формированные корки на поверхности почвы практически не промываются водой, т.е. являются стойкими структурообразователями почв.

Обнаружено, что прочность полимерных и интерполиэлектродитных корок по отношению механической нагрузки составляла больше $0,22 \text{ кг/см}^2$. Результаты подтверждают, что при взаимодействии ИПЭК с почвенными минералами образуются наиболее прочные корки, чем исходные полимеры. Это свидетельствует о том, что полиэлектродитные комплексы ХЗ могут быть применены в качестве структурообразователя при эрозии почв.

Получены поликомплексы ХЗ с коллагеном, турбидиметрическим и кондуктометрическим методами установлено, что при соотношении ХЗ:колл=81:19 масс.% раствор обладает относительно высокой оптической плотностью и проводимостью.

Исследована возможность применения ПЭК ХЗ:колл=81:19 масс.% на эффективность и прочность процесса окрашивания шелка, а также на

интенсивность окраски. Обработанный образец прошел испытания на устойчивость окраски к мыльным обработкам и трению.

Результаты свидетельствуют, что интенсивность окраски и насыщенность цвета окрашенной ткани натурального шелка активным красителем была выше в образце, обработанном полиэлектролитным комплексом с массовым соотношением ХЗ:колл=81:19 масс.%, чем в остальных образцах.

Таким образом, нами получены полиэлектролитные комплексы хитозана с коллагеном при варьировании соотношения исходных компонентов: 19:81÷89:11 масс.%. Установлено, что в выбранных условиях при ХЗ:колл=81:19 масс.% аминогруппы ХЗ будут компенсированы с карбоксильными группами коллагена. Обнаружено, что при применении раствора ХЗ:колл=81:19 масс.% в процессе окрашивания шелка, повышается прочность окраски к мылу (5/5/5) и к трению (5/5).

Итак, применение природных нетоксичных полимеров представляет научно-прикладной интерес в перспективе создания препаратов различного назначения. В этом свете, хитозан является многообещающим биополимером из-за его биосовместимости, нетоксичности, антибактериальной активности и доступности.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОПОЛИСАХАРИДОВ

д.ф.-м.н. Нургалиев И.Н.

Институт химии и физики полимеров АН РУз
г. Ташкент, Узбекистан

Проведение компьютерного моделирования в исследовании особенностей атомной структуры нанообъектов, является достойной заменой дорогостоящим экспериментальным исследованиям. Теоретические расчетные методы позволяют не только находить энергетически оптимальные структуры, их предсказывать, а также исследовать закономерности их взаимодействия друг с другом, другими соединениями, предсказывать физико-химические и биологические свойства.

Существуют как универсальные методы, описывающие взаимодействие атомов в молекулах на квантовом уровне, так и более узкие, направленные, например, на описание поведения и взаимодействия биомолекул, которые обусловлены сложностью структуры и размером. В настоящее время есть множество различных методов, позволяющих численно рассчитывать энергию многоатомных структур: методы *ab initio*, методы функционала плотности, полуэмпирические и эмпирические методы. Методы *ab initio* — это методы квантовой химии, не включающие параметры, полученные опытным путем. Данные методы позволяют исследовать систему с помощью многоэлектронной волновой функции. При описании электронной подсистемы метод функционала плотности (DFT) заменяет многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Полуэмпирические методы квантовой химии учитывают экспериментальные параметры. Эмпирические методы например, метод молекулярной механики расчета полной энергии структуры основаны на уравнениях классической механики и включают большое количество экспериментальных параметров.

С развитием вычислительной техники все вышеуказанные методы совершенствуются, углубляются, становятся более точными, учитывают все больше механизмов взаимодействия в атомно-молекулярной решетке наноструктур. Также разрабатываются новые концепции, например крупномасштабное моделирование.

Методом молекулярной динамики проведен расчет по исследованию влияния и влияния pH среды на размер наночастиц хитозана. Определена сила межмолекулярной водородной связи, самой сильной являлась связь между водородом гидроксильной группы и азотом аминогруппы. Также были получены модели цепи хитозана и нанокристаллического хитозана, различающихся размером. Кристаллический хитозан характеризуется более

плотной и упорядоченной упаковкой цепей хитозана, в отличие от агрегированных наночастиц хитозана в растворе. Далее проведен расчет по исследованию влияния и влияния pH среды на размер наночастиц хитозана. Молекулярно-динамический расчет показал изменение размера агрегированных наночастиц хитозана в зависимости от pH, в модели использовали различное количество протонированных аминогрупп. При низкой pH образуются наночастицы большого размера, с уменьшением протонированных аминогрупп размер наночастиц уменьшается. В области низких значений pH размер частиц с его ростом уменьшается. В силу большой удельной поверхности наночастицы проявляют отличные от обычных полимеров свойства и существенное увеличение характерных. Для наночастиц хитозана это существенное изменение несут большое количество протонированных аминогрупп. Однако из-за удельной поверхностной энергии таких частиц они проявляют чрезвычайно высокую склонность к агрегации. Использование триполифосфата приводит к образованию устойчивых во времени наночастиц хитозана. Показано, что на размер наночастиц хитозана оказывает влияние концентрация триполифосфата и хитозана. При малой концентрации хитозана получаются дисперсии с широким разбросом по размерам частиц. Показано, скорость образования, форма и размер агрегированных частиц, образованных цепями хитина, хитозана и карбоксиметилхитозана зависят от структурных характеристик полисахаридов (степень деацетилирования, количество протонированных аминогрупп, степень замещения, длина цепей). При этом агрегаты карбоксиметилхитозана имеют более компактное строение, по сравнению с агрегатами хитозана вследствие большего числа водородных связей между цепями.

Электронная структура полисахаридов играет важную роль в химических реакциях, проявлении специфических свойств, биологической активности. Рассмотрен вопрос квантово-химического описания реакционной способности сульфатированных производных хитозана, исследованы электронные характеристики хитозана и хлорсульфоновой кислоты, показаны реакционно-способные атомы и функциональные группы в структуре, проведена оценка реакции взаимодействия хитозана с хлорсульфоновой кислотой.

Изучено взаимодействие катионов Ag(I) и Cu(II) с мономерами хитозана и хитина, с использованием подходов теории функционала плотности. Наиболее стабильными комплексами Ag(I) и Cu(II) с глюкозамином являются полученные при конфигурации взаимодействия C4. Образование комплексов с Ag(I) более энергетически выгодно, чем с Cu(II), наоборот, комплексы с

Cu(II) более стабильнее, чем с Ag(I), это наблюдение согласуется с экспериментальными данными.

Данный подход апробирован моделирования электронной структуры и установление реакционной способности целлюлозы и его производных, некоторых полиолефинов, а также соединений используемых в солнечных элементах. Исследование влияния наличия различных заместителей на изменение электронной структуры соединений показало, что наличие функциональных групп заместителей изменяют электронную структуру, следовательно увеличивая или уменьшая реакционную способность.

Впервые выдвинута новая концепция по выявлению зависимости реакционной способности функциональных групп полимера от величины щели в электронном спектре, основанная на вибронной теории химических реакций в двухуровневом приближении (НСМО, ВЗМО орбитали).