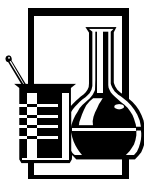

ОЛИГОМЕРЫ-2024

СБОРНИК ТРУДОВ
ХІХ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

ТОМ 2



Самара,
9 – 14 сентября 2024 г.

Министерство науки и высшего образования РФ
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Научный совет РАН по высокомолекулярным соединениям
Научный совет РАН по материалам и наноматериалам
Научный совет РАН по химической физике
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН
Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева

ОЛИГОМЕРЫ - 2024

СБОРНИК ТРУДОВ
XX МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

Самара, 9 – 14 сентября 2024 г.

ТОМ 2

Москва – Самара – Черноголовка

2024

УДК 541.6+539.2

ББК 24.7

Б48

Редакционная коллегия:

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

Олигомеры-2024: сборник трудов XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Т. 2. / [отв. ред. - М.П. Березин]. – Черноголовка: ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 2024. – 164 с.

ISBN 978-5-91845-112-0

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на XX Международную конференцию по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2024». Приводятся результаты последних исследований и разработок по следующим направлениям: теоретические проблемы олигомерных систем; синтез олигомеров; новые функциональные олигомеры; кинетика и термодинамика химических и структурных превращений олигомерных систем; олигомеры в нанотехнологиях; олигомеры в решении экологических проблем; олигомеры в органической электронике, природные и биологически активные олигомеры, олигомеры в медицине и биологии, хроматография олигомеров и полимеров.

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

ISBN 978-5-91845-112-0

- © ФИЦ химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, 2024
- © ФИЦ проблем химической физики
и медицинской химии РАН, 2024
- © Самарский национальный
исследовательский университет
им. академика С.П. Королева, 2024

О Р Г К О М И Т Е Т

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

ОТВЕТСТВЕННЫЕ ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады	5
Синтез и свойства олигомеров. Кинетика и термодинамика химических и структурных превращений олигомерных систем	25
Олигомеры в нанотехнологиях, органической электронике и фотоотверждаемых материалах	41
Материалы на основе олигомеров. Синтез, структура и свойства полимеров и полимерных материалов	62
Олигомеры и полимеры в медицине и биологии. Природные олигомеры	134
Авторский указатель	158



Пленарные доклады

ELECTRORHEOLOGICAL EFFECT IN POLYELECTROLYTES UNDER STRONG ELECTRIC FIELD

Arinstein A., Martin P., Vasilyev G., Zussman E.

Department of Mechanical Engineering, Nanoengineering group

Technion – Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel

E-mail: mearin@technion.ac.il

Having ionizable groups which, in polar solvents (water, for example), can dissociate into charged macromolecules and small counterions, polyelectrolyte macromolecules are affected by electrostatic interaction, that, in turn, can result in arising of additional unusual properties of polyelectrolyte solutions.

When polyelectrolyte solutions are exposed to an electric field, the situation becomes much more complicated and interesting. Indeed, electric fields have a strong impact on the state of systems containing free ions, affecting, for example, a viscosity of such liquid systems. Such a phenomenon is known as the electrorheological effect and is well described both experimentally [1, 2], as well as theoretically on the basis of computer simulations [3, 4].

We will discuss the electrorheological effects in polyelectrolytes under strong electric field at laminar flow, when the electric field applied parallel to the flow direction in contrast to previous studies by several authors where the electric field was applied perpendicular to the flow (see, for example, [5]).

Electrorheological effects result in changes in liquid viscosity, so the viscometry method can be used to measure them. We used Zhukovsky's comparative viscometer to simplify rheological testing while increasing their accuracy at the same time.

The effect of a strong electric field on polyelectrolyte solution properties was studied for dilute, semi-dilute, and entangled polyelectrolytes under different electric field strengths.

1. *Xianxiang Huang, Weijia Wen, Shihe Yang, Ping Sheng. // Nature Materials. 2003, V. 2, p. 727.*
2. *Xianxiang Huang, Weijia Wen, Shihe Yang, Ping Sheng. // Solid State Communications. 2006, V. 139, (11–12), p. 581.*
3. *S. Yamamoto, T. Matsuoka, H. Takahashi, and T. Kurauchi. // Journal of Rheology. 1993, V. 37, p. 554.*
4. *P. Atten, J.-N. Foulc and N. Felici. // International Journal of Modern Physics B. 1994, V. 8, p. 2731.*
5. *G.B. Thurston, E.B. Gaertner. // Journal of Rheology. 1991, V. 35, p. 1327.*

ДИЗАЙН СОПРЯЖЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ГИБРИДНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Аккуратов А.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,

Черноголовка, Россия

E-mail: akkuratow@yandex.ru

Устройства гибридной и органической электроники привлекают все больше внимания со стороны исследователей и коммерческих организаций ввиду их уникальных характеристик. Прежде всего речь идет о возможности изготавливать гибкую и легкую электронику, которую можно интегрировать в предметы одежды, упаковку, а также производить биосовместимые устройства – чипы, сенсоры или детекторы [1]. Производимость устройств на основе органических и гибридных полупроводников во многом определяется подвижностью носителей зарядов используемых материалов, согласованностью энергий их граничных орбиталей с работой выхода электрода, а также морфологией и качеством тонких пленок. Эти свойства, в свою очередь, можно «настраивать» за счет оптимизации сопряженного скелета и боковых заместителей полупроводниковых соединений.

В данной работе рассмотрены некоторые подходы к дизайну сопряженных олигомеров и полимеров с улучшенными зарядово-транспортными характеристиками и пленкообразующими свойствами. Направленная комбинация электронодонорных и электроноакцепторных блоков, и инженерия боковых групп в скелете олигомеров или макромолекул позволила создать на основе полученных полупроводниковых материалов высокоэффективные органические и перовскитные солнечные батареи. КПД лучших устройств с перовскитным фотоактивным слоем достигает 19-20%, что в совокупности с превосходной эксплуатационной стабильностью ячеек делает возможным их применение в качестве автономных источников питания. Установленные взаимосвязи между строением материалов и характеристиками электронных устройств крайне важны для разработки более перспективных полупроводниковых материалов в будущем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (в рамках гос. задания 122111700041-8).

1. Wu X., Fu W., Chen H. // ACS Appl. Polym. Mater. 2022. Т. 4. № 7. С. 609.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Бадамшина Э.Р., Гришук А.А., Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,

Черноголовка, Россия

E-mail: badamsh@icp.ac.ru

Одной из важнейших задач химии высокомолекулярных соединений является синтез полимеров заданной структуры и с заданным комплексом свойств. Ключевая роль в решении этой задачи, в большинстве случаев, отводится поиску катализаторов/инициирующих систем в сочетании с подбором условий реакции для получения полимеров различной молекулярной архитектуры, в том числе полиакрилонитрила. Полимеры акрилонитрила (полиакрилонитрил, ПАН) преимущественно линейного, реже разветвленного строения нашли широкое применение в промышленности для изготовления мембран, пленок, как различные функциональные добавки.

В настоящее время практически весь производимый линейный ПАН используется в качестве сырья для обширного спектра волокон, в том числе углеродных. Существующая технология производства ПАН базируется на радикальном механизме полимеризации, но изучение анионной полимеризации АН продолжается, поскольку она характеризуется высоким выходом полимера, а также возможностями проведения реакции с высокой скоростью при комнатной температуре; контроля молекулярно-массового распределения полимера, получения ПАН-волокна непосредственно из реакционного раствора. При этом анионная полимеризация АН сопровождается протеканием реакции передачи цепи на полимер с образованием ПАН различной степени разветвленности, который в силу своего строения и, соответственно, свойств находит применение в качестве маловязких добавок в смесях полимеров, сшивающих агентов, материалов для мембран и др.

В докладе представлены результаты поиска новых доступных инициаторов анионной полимеризации акрилонитрила, способствующих образованию в зависимости от условий реакции полимеров различной структуры – от линейной до сверхразветвленной; исследований закономерностей, включая кинетические, полимеризации акрилонитрила и изучения структуры и свойств образующихся полимеров.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № 124013000722-8.

ЭПОКСИАКРИЛАТНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ И МОДИФИКАЦИИ РЕЗИН

Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Сычев Н.В.,
Мкртчян Ю.М., Коробейников Г.В., Осыковая Т.В., Зимина Ю.А.,
Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*

E-mail: vaniev@vstu.ru

Ограниченность или фактическое отсутствие отечественного производства ряда каучуков специального назначения, акриловых и эпоксиакриловых олигомеров, соагентов вулканизации на основе (мет)акрилатов приводит к критической зависимости от импорта олигомерных компонентов, используемых в эластомерных и полимеризационноспособных композициях, включая фотополимеризующиеся (ФПК).

В связи с вышеизложенным, в докладе представлены результаты исследований, которые ориентированы на обеспечение технологической независимости страны. Одна из задач заключается в разработке технологии и постановке на производство линейки критически важных продуктов: мономеров и реакционноспособных смол, получаемых, в частности, на основе глицидиловых эфиров отечественного производства.

Синтезированы по безрастворной технологии и идентифицированы методом ИК-спектроскопии эпоксиакрилаты на основе глицидиловых эфиров разной функциональности (моно-, ди-, три). Исследовано их влияние на вулканизационные характеристики резиновых смесей.

С учетом результатов реологических исследований и изучения реакционной способности композиций методом дифференциальной сканирующей калориметрии разработаны рецептуры ФПК для 3D-печати. Тесты показали, что образцы обладают высокой детализацией, что свидетельствует о возможности использования ФПК на основе синтезированных эпоксиакрилатов для получения прецизионных изделий по технологии DLP/SLA.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения номер 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями).

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА В СИНТЕЗЕ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Давлетбаева И.М.¹, Сазонов О.О.¹, Зарипов И.И.²,
Давлетбаев Р.С.²

¹ *Казанский национальный исследовательский технологический университет,*

² *Казанский государственный энергетический университет,
Казань, Россия*

E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Синтез органических полимеров с микро- и мезопористой структурой является актуальным направлением полимерной химии. Такие полимеры перспективны в качестве материалов для хранения и разделения газов, инкапсулирующих агентов для контролируемого высвобождения лекарств, носителей для катализаторов и сенсоров, прекурсоров наноструктурированных углеродных материалов, носителей для биомолекулярной иммобилизации и клеточных каркасов, в качестве материалов с низкой диэлектрической постоянной, фильтрующих/разделительных мембран, протонообменных мембран, шаблонов для репликации структур, как электродные материалы для хранения энергии. Для их получения используют золь-гель технологии, трековое травление, темплатный синтез, в том числе в мицеллах поверхностно-активных веществ и микроэмульсиях, сублимационную сушку. Перечисленные методы позволяют получать поры с варьируемыми формой и размером 5-50 нм и добиваться узкого распределения пор по размерам. Однако все эти методы являются технологически многостадийными и требуют использования расходных материалов.

В данной работе представлен обзор методов прямого синтеза пористых органических полимеров, позволяющих получать микро- и мезопористые полимеры с чрезвычайно высокой площадью поверхности и иерархические пористые полимеры. Разнообразие способов синтеза полимеров создаёт уникальные возможности для разработки архитектуры полимерной матрицы и создания многочисленных пористых полимеров с индивидуальными функциональными возможностями каркаса и поверхности пор.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-10012.

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ

Джардималиева Г.И.

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия.*

²*Московский авиационный институт, Москва, Россия
E-mail: dzhardim@icp.ac.ru*

Металлополимеры и наноккомпозиты на их основе составляют основу многих современных функциональных материалов. Комбинация свойств неорганических (наночастицы металлов, оксидов, карбидов и халькогенидов) и органических компонентов таких материалов позволяет использовать их в качестве магнитных материалов для записи и хранения информации, гетерогенного катализа, сенсорных устройств, а также в области медицины и биологии [1, 2]. Особую роль в таких системах занимают металл-лигандные координационные взаимодействия, обратимый характер которых важен для создания самовосстанавливающихся полимеров [3]. Нами разработаны различные подходы, включая методы сопряженных процессов полимеризации металлосодержащих мономеров и контролируемого термоллиза формирующихся полимерных продуктов; восстановление ионов металлов *in situ* на стадии формирования полимерной матрицы или термическое разложение металлосодержащего прекурсора в расплаве термопластичного полимера; а также золь-гель синтеза. Целенаправленно изменяя условия синтеза, можно получать наночастицы необходимой формы и строения, с контролируемыми размерами и распределением в матрице и, таким образом, регулировать их функциональные свойства (магнитные, каталитические, сенсорные, сорбционные). Полученные металлополимерные наноккомпозиты обнаруживают селективные каталитические свойства в реакциях гидрирования нитро- и ацетиленовых соединений, проявляют ферро- и суперпарамагнитные и сенсорные свойства, а также являются эффективными сорбентами органических загрязнителей.

Работа выполнена в рамках в рамках государственного задания, № государственной регистрации 124013000722-8 и 124013000757-0.

1. *Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I. Nanomaterials Preparation by Thermolysis of Metal Chelates. Springer, Cham. 2018. 549 p.*
2. *Dzhardimalieva G.I. et al. // Eur. Polym. J. 2021. V. 142. 110163.*
3. *Irzhak V.I., Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I. // Polymers. 2022. V. 14. 5404.*

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ КАРБОЦЕПНЫХ ОКСИРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ

Кижняев В.Н., Балаховцев И.Д., Покатилов Ф.А., Акамова Е.В.

Иркутский государственный университет,

Иркутск, Россия

E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru

Водорастворимые гомо- и сополимеры N-винилпирролидона (ПВП) и N-винилкапролактама (ПВКЛ) являются весьма востребованными синтетическими полимерными веществами медико-биологического назначения. Наиболее перспективные и универсальные материалы на их основе для использования в медицинских целях – гидрогели, сочетающие наряду с механическими и эластическими широким спектром необходимых для медицинского применения свойств. Это обуславливает их использование в качестве носителей иммобилизованных лекарственных субстанций, среды для выращивания биологических тканей и биоматериалов. Одним из вариантов создания лактамсодержащих полимерных сеток являются макромолекулярные реакции предварительно модифицированных введением в структуру макромолекул оксирановых циклов ПВП и ПВКЛ с полимерными N-H и O-H кислотами (тетразолсодержащими полимерами, акриловой и метакриловой кислотами) или полимерными основаниями (поли-N-винилимидазолом, поливиниламинотриазолом). В результате реакции «якорных» оксирановых циклов, распределенных в макромолекулах лактамсодержащих полимеров случайным образом с N-H незамещенными тетразольными циклами, карбоксильными или аминок-группами полимерных контрагентов макромолекулярные клубки разнородных полимеров оказываются связанными в единое формирование, называемое парным полимером. Получаемая в результате реакций трехмерная сетка может объединять цепочечные фрагменты с диаметрально противоположными свойствами: ионизирующиеся и неиногенные, гидрофильные и гидрофобные блоки. В случае же реакции «якорных» оксирановых циклов с нуклеофильными имидазольными циклами происходит формирование структуры типа полувзаимопроникающей сетки, состоящей из сшитых макромолекул лактамсодержащего полимера и включенного линейного поли-N-винилимидазола. Нередко наиболее эффективной средой для указанных макромолекулярных реакций является вода.

ПОЛИИМИДНЫЕ КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов

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

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Краткий обзор современного состояния исследований в области синтеза структуры и свойств нового типа полимерных и, в частности, полиимидных (ПИ) материалов с наноразмерными порами. Эти объекты можно разделить на несколько типов: т.н. «полимеры с внутренней микропористостью» (РІМ), аэрогели, аморфные сверхразветвленные жесткоцепные полимеры и ковалентно связанные полимерные каркасы (СОF). Полимеры типа РІМ содержат структурные фрагменты, искривляющие плоскостную геометрию внутри повторяющегося звена и за счет этого препятствующие плотной укладке цепей. Возникающие при этом в полимере нерегулярно расположенные полости нанометрового размера создают избыточный свободный объем, который не может релаксировать. Материалы РІМ весьма широко и эффективно используются при получении газоразделительных мембран. Аэрогели обычно получают из растворов полиимидов заменой растворителя при температурах ниже температуры, при которой полимерная сетка может приобретать относительную подвижность. Этим достигается сохранение формы аэрогеля. Все более возрастающее внимание привлекает разработка пористых ПИ материалов типа ковалентно связанных каркасов. В отличие от других типов, для материалов типа СОF хорошо работает принцип направленного конструирования, то есть создания материалов со строго заданными структурными характеристиками. Обсуждаются методы синтеза и свойства материалов этого типа. Потенциальные области применения нанопористых сетчатых ПИ материалов включают разделение и хранение газов, использование в качестве носителей в гетерогенном катализе, в качестве компонентов сенсорных устройств, и т.д.

Работа поддержана РНФ (грант № 24-23-20161).

АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С (ДИ)МЕТАКРИЛАТАМИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ГИДРОФОБНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Курмаз С.В.

*Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН,*

Черноголовка, Россия

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Для решения актуальных задач фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических и микробных заболеваний весьма перспективными являются наноразмерные системы гидрофобных фотосенсибилизаторов (ФС) на основе амфифильных сополимеров, обладающие высокой стабильностью, низкой токсичностью и выраженным фотодинамическим действием [1, 2].

В докладе представлены результаты в области синтеза/дизайна и физико-химических исследований оригинальных сополимеров N-винилпирролидона дендритного типа – 3D-платформ для ФС ряда порфиринов и фталоцианинов. Обсуждаются физико-химические (растворимость, размер и стабильность в водных средах) и фотофизические (поглощение, флуоресценция, квантовые выходы) свойства наноразмерных систем ФС в зависимости от характеристик и свойств полимерного носителя. Методом DFT рассмотрены возможности межмолекулярных взаимодействий в системах ФС-сополимер и спрогнозировано образование устойчивых структур.

Обсуждаются вопросы взаимодействия наноструктур ФС с биологическими объектами - лецитиновыми липосомами, гомогенатом тканей головного мозга мышей и перехода ФС в мембраны модельных систем, что приводит к увеличению поглощения, флуоресценции и квантового выхода синглетного кислорода ФС. Рассмотрены возможности разработки наноразмерных систем ФС, снабженных векторной молекулой, для обеспечения их направленного действия на клетки-мишени и повышения эффективности ФДТ.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013000722-8 и 124020500019-2.

1. Rybkin A.Yu., Kurmaz S.V., Urakova E.A. et al. // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. 273.

2. Kurmaz S.V., Ulyanov I.V., Emelyanova N.S. et al. // *Mendeleev Comm.*, 2024. V. 34. P. 492.

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ И КАРКАСНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Онучак Л.А., Кураева Ю.Г., Копытин К.А.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия*

E-mail: onuchakla@mail.ru

Хроматография, открытая в 1903 г. М.С. Цветом, представляет собой в настоящее время самый совершенный метод разделения и анализа многокомпонентных смесей. Разработаны десятки разных вариантов хроматографии, которые в сочетании с разными детекторами, позволяют решать массив важнейших задач химического анализа в научных исследованиях и в промышленности. Среди всех современных хроматографических методов газовая хроматография занимает лидирующее положение ввиду больших достижений в аппаратном оформлении, высокой разделительной способности колонок (особенно капиллярных), экспрессности анализа, универсальности метода, позволяющего анализировать как низкокипящие газы, так и жидкие и твердые вещества с температурой кипения до 600°C, возможности автоматизации анализа в производственных условиях, в том числе в космических аппаратах. Анализ научной литературы и стандартизированных методик показал, что до 70% всех анализов с помощью газовой хроматографии проводятся на коммерческих капиллярных колонках с олигомерными жидкими неподвижными фазами (полиметилсилоксаны, полиметилфенилсилоксаны, цианопропилфенилсилоксаны, полиэтиленгликоли). Хорошо разделяя вещества различных классов, они являются малоэффективными для разделения изомеров. Между тем разделение изомеров имеет большое практическое значение. Сложность разделения изомеров с помощью хроматографических и других методов связана с близостью их физико-химических характеристик. Для эффективного разделения структурных изомеров во второй половине XX века были предложены и эффективно применялись жидкокристаллические неподвижные фазы. Недостатками этих сорбентов являлись большая летучесть в условиях газовой хроматографии и проявление структурной селективности в небольшом температурном интервале.

Нами исследованы возможности бинарных систем на основе олигомеров (полиметилсилоксан, полифенилметилсилоксан, полиэтиленгликоль) с растворенным в них макроциклическим

олигосахаридом (β -циклодекстрином) и его производными в качестве неподвижных фаз для газо-жидкостной хроматографии. Для указанных олигомерных неподвижных фаз определены термодинамические характеристики сорбции и комплексообразования структурных и оптических изомеров, а также селективность в условиях газовой хроматографии. Анализ термодинамических функций сорбции свидетельствует о реализации как внутрисферного (гость-хозяин), так и внешнесферного комплексообразования с макроциклическим олигосахаридом. Установлено, что полярность матричного компонента (олигомера) и заместителей в макроцикле влияют на характер комплексообразования и величину фактора разделения изомеров. Так, например, система, содержащая неполярный полифенилметилсилоксан и малополярный Ме- β -ЦД, показала высокие значения фактора разделения изомеров *мета*- и *пара*-ксилола ($\alpha_{m/n} > 1,1$) в широком интервале температур (80-130°C), а система на основе полярного ПЭГ-400 и полярной добавки 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина – ярко выраженную энантиоселективность по отношению к малополярным изомерам терпенов (пинены, камфены, лимонены).

Газо-адсорбционная хроматография с применением металлоорганических каркасных полимеров (МОКП) в настоящее время является популярной альтернативой цеолитам и известным неподвижным фазам благодаря своим уникальным свойствам – высокой пористости, большого структурного разнообразия по форме и размеру пор, химической стабильности и термостабильности в различных средах. В докладе будут представлены результаты исследования адсорбционных и разделительных свойств ряда микро- и мезопористых МОКП в условиях газо-адсорбционной хроматографии, даны примеры быстрого разделения на микронасадочных и наполненных колонках смеси структурных изомеров октана, ксилолов, пространственных изомеров (*цис*- и *транс*-декалины), а также хлорпроизводных метана. Микропористые МОКП обладают высокой способностью к концентрированию из газовых сред хлорпроизводных метана и других соединений с малыми размерами молекул вследствие доступности всего порового пространства каркаса, включая поры малого диаметра.

АННЕЛИРОВАННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Пономаренко С.А.^{1,2}

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

²*Московский государственный университет, Химический факультет,
Москва, Россия*

E-mail: ponomarenko@ispm.ru

В настоящее время в качестве полупроводниковых материалов в органической электронике все чаще используются аннелированные либо содержащие аннелированные фрагменты олигомеры. Это связано с тем, что при аннелировании, в отличие от линейного сопряжения, образуются более жесткие структурные фрагменты, обладающие как более сильным межмолекулярным взаимодействием, так и меньшим количеством колебательных и вращательных степеней свободы, что снижает динамический беспорядок и приводит к повышению основной характеристики полупроводников – подвижности носителей зарядов.

В докладе будет представлена классификация аннелированных олигомеров, а также примеры их синтеза и использования в различных устройствах органической электроники – органических полевых транзисторах (ОПТ) и газовых сенсорах на их основе [1], органических светоизлучающих транзисторах [2], ОПТ с электролитическим затвором [3] и биосенсорах на их основе [4], органических [5] и гибридных [6] фотовольтаических ячейках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (договор Д24-0493 в рамках гранта № 075-15-2024-560).

1. *Polinskaya M.S., Trul A.A., Borshchev O.V. et al. // J. Mater. Chem. C. 2023, V. 11. No. 5. P. 1937-1948.*
2. *R.S. Fedorenko, A.V. Kuevda, V.A. Trukhanov, et al. // Advanced Electronic Materials. 2022. V. 8. No. 7. P. 2101281*
3. *Shaposhnik P.A, Trul A.A, Poimanova E.Yu., et al. // Organic Electronics. 2024. V. 129. P. 107047.*
4. *Poimanova E.Yu., Shaposhnik P.A., Anisimov D.S., et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2022. V. 14. No. 14. P. 16462-16476.*
5. *Balakirev D.O., Mannanov A.L., Emelianov N.A., et al. // Dyes and Pigments. 2023. V. 216. P. 111343.*
6. *Latypova A.F., Emelianov N.A., Balakirev D.O. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2022, V. 5. No. 5. P. 5395–5403.*

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

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

²*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*

E-mail: rozentsvet@mail.ru

Установлены общие закономерности и характерные особенности процессов катионной полимеризации изопрена в присутствии иницирующих систем на основе алюминийорганических соединений (АОС – AlEt_3 , AlEt_2Cl и AlEtCl_2) в сочетании с третичными, вторичными или первичными алифатическими алкилгалогенидами (АГ). Показано, что использование иницирующих систем АОС – третичные АГ позволяет синтезировать функциональные полимеры изопрена с концевыми галогеналлильными звеньями [1]. Впервые обнаружена возможность иницирования процессов катионной полимеризации изопрена под действием АОС в сочетании с вторичными и первичными АГ [1, 2]. Варьирование природы АГ и условий полимеризации обеспечивает получение полностью растворимых полиизопренов с разнообразными молекулярными и физико-химическими характеристиками: от низкомолекулярных олигомеров до твердых термопластичных полимеров. Для всех синтезированных полиизопренов определено строение основной полимерной цепи, структура начальных и концевых звеньев, а также представлены механизмы формирования макромолекулярной цепи [2].

Показано, что, с практической точки зрения, синтезированные полимеры изопрена являются эффективными заменителями импортных алифатических углеводородных смол при производстве кровельных герметизирующих композиций.

1. Розенцвет В.А., Саблина Н.А., Ульянова Д.М. и др. // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 499. С. 66.

2. Rozentsvet V.A., Ulyanova D.M., Sablina N.A. et al. // J. Macromol. Sci.: Part A: Pure Appl. Chem. 2023. V. 60. № 10. P. 705.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРЫ И РАСЧЕТЫ СОСТАВОВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР И СВОЙСТВАМИ

Симонов-Емельянов И.Д.

*МИРЭА – Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),
Москва, Россия*

E-mail: igor.simonov1412@gmail.com

Рассмотрены теоретические основы построения структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), включающие построение гетерогенности в пространстве дисперсными наполнителями с позиций модели Шкловского-Де Жена, представления об образовании в гетерогенной структуре свободного объема и формирование структуры полимерной матрицы при заполнении свободного объема и ее функционального деления на три составляющие – $\varphi_n = (B + M) + \Theta$ (где B – доля полимерной фазы-матрицы при максимальной упаковке дисперсной фазы, M – доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях и Θ – доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами наполнителя).

Впервые представлена классификация ДНПКМ, объединяющая в единое целое построение структуры дисперсного наполнителя (решетки) и полимерной матрицы в единой структуре композиционного материала в параметрической форме.

Получены фундаментальные зависимости между параметрами гетерогенности в пространстве (параметры решеток – Z и k_{yn}) и обобщенными параметрами B и Θ , проведена классификация всех ДНПКМ по структурному принципу [тип структуры: ВНС – высоконаполненные дисперсные системы, СНС – средне-наполненные (СНС-1 и СНС-2), ННС – низко-наполненные и РС – разбавленные системы].

Показано, что построение всех возможных типов структур и составов ДНПКМ следует начинать с ВНС при максимальном содержании дисперсного наполнителя равного φ_m (начальная точка) с последующим расширением (разбавление) системы, которое осуществляется раздвижкой частиц на расстояние a_{cp} и заполнением свободного объема полимерной матрицей Θ : ВНС $\rightarrow$ СНС (СНС-2 и СНС-1) $\rightarrow$ ННС $\rightarrow$ РС.

Разработаны экспериментальные методики определения основного параметра дисперсного наполнителя для построения структур ДНПКМ - максимальная упаковка ($k_{уп}$) и максимальное содержание дисперсных наполнителей (параметр φ_m) разных размеров.

Установлена связь между параметрами решеток Z и обобщенным параметром Θ , а также типа решетки с типом структуры ДНПКМ: $KP \rightarrow ВНС$; $TP \rightarrow СНС$ ($СНС-2$ и $СНС-1$); $БК \rightarrow ННС$ и $ГР \rightarrow РС$.

Проектирование структуры и расчет содержания дисперсного наполнителя (φ_n) следует проводить для каждого типа дисперсной структуры ДНПКМ по формуле:

$$\varphi_n = (1 - \Theta) \varphi_m$$

Получены зависимости физико-химических, реологических, физико-механических, электрофизических, теплофизических характеристик ДНПКМ от обобщенных параметров структуры, а также от параметров решеток Z дисперсного наполнителя и показано, что тип структуры и ее параметры определяют свойства ДНПКМ.

Полученные зависимости впервые позволили провести сравнение между собой характеристик ДНПКМ с одинаковыми типами структур, а не при постоянном значении содержания дисперсной фазы ($\varphi_n = \text{Const}$), что не корректно.

Эта концепция положена в основу создания высокотехнологичных, высокопрочных, теплопроводных и теплоизоляционных, а также электропроводящих и т.д. ДНПКМ.

Новые теоретические положения можно распространить на построение структур композиционных материалов на основе металлической и керамической матриц.

ОЛИГОМЕРЫ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Повышенная вязкость расплава высоконаполненных композитов на основе жесткоцепных суперконструкционных полимеров приводит к ограниченности выбора способов их переработки. Эффективным решением является использование олигомеров, соответствующих матричных полимеров. Такие олигомеры отвечают двум главным требованиям к модификаторам – высокая термостойкость и термодинамическая совместимость.

Выявлено, что олигомерные продукты синтеза полиэфиркетона (ПЭЭК), полифениленсульфона (ПФСн) и полифениленсульфида (ПФС) могут служить модификаторами вязкости и механических свойств композиционных материалов с волокнистыми наполнителями. Введение указанных олигомеров, в соответствующие композиты, приводит к эффекту временной пластификации, существенно снижая вязкость расплава при переработке без ухудшения механических свойств. В частности, олигомер ПФСн с молекулярной массой (ММ) 19000 г/моль значительно снижает вязкость расплава угленаполненных композитов на основе ПФСн и полиэфиримида (ПЭИ), улучшая адгезионное взаимодействие между матрицей и наполнителем, что повышает механические свойства. В частности, для композита с 30% УВ, введение олигомера ПФСн приводит к повышению модуля упругости при изгибе на 47%, а прочности при растяжении на 24%. Аналогичным образом, введение олигомера ПФС с ММ 10000 г/моль в композит с 30% УВ приводит к повышению модуля изгиба на 11.8% и прочности растяжении на 20.3%. Причиной повышения механических свойств также служит уменьшение разрушения волокон вследствие снижения вязкости и, соответственно, сдвиговых напряжений при переработке.

Также использование олигомеров позволяет регулировать реологические свойства ПЭЭК и получать высоконаполненные композиты, содержащие до 50% УВ с различной вязкостью расплава, с модулем упругости более 30 ГПа и пределом прочности при растяжении более 250 МПа.

ОТ ЭПОКСИДОВ И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА К ПОЛИКАРБОНАТАМ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Черникова Е.В., Белецкая И.П.

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

E-mail: chernikova_elena@mail.ru

Диоксид углерода CO_2 играет важнейшую роль в органической и полимерной химии как источник дешевого и доступного сырья для синтеза многих ценных продуктов, включая полимерные материалы с необходимым комплексом свойств, а также как растворитель для проведения химических реакций. В последние десятилетия наблюдается бурное развитие направлений полимерной химии, позволяющих получать биоразлагаемые полимеры с использованием CO_2 . К ним относятся главным образом поликарбонаты, получаемые сополимеризацией CO_2 с эпоксидами. Это актуальное направление вызывает огромный интерес среди научного сообщества и представителей индустрии. Области применения поликарбонатов и их последующая утилизация зависят не только от химической природы мономеров, но и от молекулярной массы, стереорегулярности и даже концевых групп полимера. Поликарбонаты с концевыми гидроксильными группами легко «деполимеризуются» с образованием циклических карбонатов. Линейные и звездообразные олигомерные поликарбонаты с концевыми гидроксильными группами, так называемые полиолы, представляют интерес для производства полиуретанов. Высокомолекулярные алифатические поликарбонаты характеризуются невысокой температурой стеклования, низкими прочностными характеристиками и одновременно с этим хорошими барьерными свойствами и оптической прозрачностью, что делает их перспективными кандидатами для создания пленок и покрытий. Поликарбонаты с объемными боковыми заместителями и их блок-сополимеры с циклическими ангдридами и сложными эфирами являются пластиками и по своим свойствам сопоставимы с поликарбонатом на основе бисфенола А. В докладе будут обсуждаться вопросы синтеза, свойств, потенциального применения поликарбонатов и перспективы развития этой области химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития МГУ, проект № 23-Ш07-02.

КОСТНОЗАМЕЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ

Чесноков С.А.¹, Ковылин Р.С.¹, Юдин В.В.¹, Храмова Д.В.¹,
Морозов А.Г.¹, Егорихина М.Н.², Алейник Д.Я.², Рубцова Ю.П.²,
Линькова Д.Д.², Федюшкин И.Л.¹

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

²*Приволжский исследовательский медицинский университет,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: sch@iomc.ras.ru*

Восстановление целостности костной ткани, поражённой в результате болезни, травмы, ранения является одной из основных проблем медицины. Для замещения или стимуляции роста костной ткани используются костные трансплантаты (блоки, порошки, гранулы, пасты или шпаклевки) из костнозамещающих материалов. Лучшее решение – установка по месту дефекта имплантата, структура которого обеспечивает восстановление костной ткани. Для этого необходим материал с системой открытых взаимосвязанных пор, в объёме которых будет формироваться костная ткань, что обеспечивает быстрое врастание кровеносных сосудов и клеток в трансплантируемые тканеинженерные структуры. Нами проводятся исследования, направленные на создание новых синтетических костнозамещающих пористых материалов на основе различных олигоэфир(мет)акрилатов (ОКМ-2, МДФ-2, ТГМ-3, ДМЭГ).

Доклинические исследования *in vitro* разрабатываемых материалов показывают отсутствие цитотоксичности (ранг 0-1, МТТ-тест). Регистрируется высокая адгезия, жизнеспособность и пролиферация клеток ММСК человека на поверхности материалов. Доклинические исследования *in vivo* на модели костной раны животных (кролики) показали: безопасность и биосовместимость имплантатов из нового материала; сопоставимость скорости регенерации костной ткани при использовании разрабатываемого и коммерческого материалов; материал имплантата опосредованно оказывает влияние на процесс асептического воспаления в ране и стимулирует пролиферацию остеогенных клеток.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЧВ И ГРУНТОВ

Ярославов А.А., Панова И.Г., Новоскольцева О.А.
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет
Москва, Россия*
E-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

Доклад посвящен новым связующим на основе интерполимерных комплексов (поликомплексов) для природных дисперсных систем, в том числе почв и грунтов. Суть предлагаемого метода состоит в нанесении на обрабатываемую поверхность разбавленных водных растворов полимеров, которые способны быстро реагировать друг с другом и частицами почвы (грунта) непосредственно в закрепляемом слое. В результате получается нерастворимое в воде вяжущее, которое обладает превосходными закрепляющими свойствами и совершенно нетоксично. Структурированная поликомплексными рецептурами поверхность устойчива к ветровой и водной эрозии; разрушенная поверхность полностью восстанавливает свои свойства при увлажнении почвы (искусственный полив, природные осадки).

В докладе обсуждаются фундаментальные аспекты реакций, приводящих к формированию поликомплексов, их структура, механизм действия и свойства, которые делают поликомплексы эффективными и универсальными связующими.

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

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ С НОВЫМ ЭВГЕНОЛСОДЕРЖАЩИМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

Агеенков А.Д., Щербина А.А., Солдатов М.А.

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

E-mail: adageenkov@mail.ru

Известно, что олигосилсесквиоксаны это многокомпонентные смеси с различным содержанием напряженных, ненапряженных и напряженно-ненапряженных структур [1]. Цель настоящей работы установить влияние нового эвгенолсодержащего заместителя на строение образующихся олигосилсесквиоксанов (ОССО) при различной продолжительности ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) соответствующего триалкоксисилана. Описание строения олигосилсесквиоксанов проводили методами ^{29}Si ЯМР-спектроскопии (рисунок 1) и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Установлено, что синтезированные ОССО включают в себя линейные MDDDM, MT(M)DDM, MT(M)DDDM, циклические D4TDDDM, D4TM, D4TDDM, D4TDM структуры, напряженные и напряженно-ненапряженные T6, T6Tn, T4D2, T6D2, TnD2 структуры, а также ненапряженные T8, T8Tn структуры.

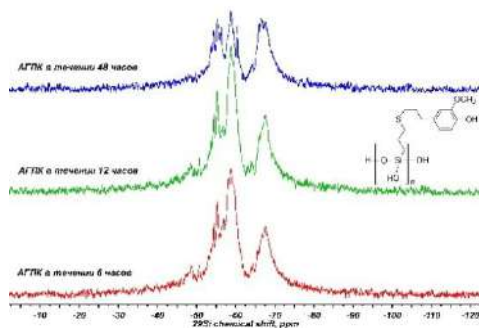


Рисунок 1 – ^{29}Si спектры синтезированных ОССО при различной продолжительности АГПК

1. Бредов Н.С., Киреев В.В., Поляков В.А. Современные подходы к получению органофункциональных силсесквиоксанов. // Высокомолекулярные соединения. С. 2023. Т. 65. № 2. С. 193-209.

ОЛИГОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Алиева Р.В., Сеидова Х.Г., Бабашова Э.М.,
Наджафова-Алиева Г.С., Алиева Ф.Х., Мамедова Г.Ф.
*Институт Нефтехимических Процессов имени академика
Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования
Азербайджанской Республики, Баку*
E-mail: alreyhan@yahoo.com

Наиболее перспективным путем решения глобальных экологических проблем является применение технологий «Зеленой химии». С этой целью в нефтехимических процессах широко применяются экологически приемлемые ионные жидкости (ИЖ).

Совместное использование ионно-жидкостных каталитических систем (ИЖКС) и новых металлокомплексных (МК) модификаторов позволяет получать олигомеры (ОО) и олигоалкилаты (ОА) на основе C_2-C_{12} олефинов, с высокой термоокислительной стабильностью. ОО и ОА характеризуются как синтетические масляные фракции (н.к. $\geq 350^\circ C$) и могут применяться в составе различных олигомерных композиций (ОК). Добавление ОО и ОА, в нефтяные масла, в том числе в масло Т-46 приводит к увеличению физико-химических показателей ОК. Также в состав ОК добавляли сложные эфиры алкениллантарной кислоты (СЭ) и олигомерные фракции C_{22} (ОЭ) полученные олигомеризацией этилена в присутствии МК систем. Были определены кинематическая вязкость (КВ) при $100^\circ C$ и $40^\circ C$ и индекс вязкости (ИВ) (табл. 1).

Таблица 1. Вязкостные показатели олигомерных композиций.

ОК	Состав ОК	КВ при $100^\circ C$	КВ при $40^\circ C$	ИВ
1	Т-46	10.12	76.35	54
2	Т-46 + 5% ОО	9.41	75.24	101
3	Т-46 + 5% ОА	7.30	56.90	84
4	Т-46 + 5% ОА + 5% СЭ	50.75	7.10	96
5	Т-46 + 5% ОА + 5 % ОО	9.41	75.24	101
6	Т-46 + 5% ОА + 5% ОЭ	8.12	51.70	128
7	Т-46 + 8% ОА + 7.23% ОЭ	9.98	76.23	112
8	Т-46 + 8% ОА + 7.23% ОО	9.98	76.23	112
9	Т-46 + 5% ОА + 7.23% ОЭ + 5% ОО	8.12	51.70	128

Таким образом, результаты свидетельствуют, о том что на основе синтезированных продуктов в присутствии ИЖКС и МК возможно получать высококачественные олигомерные композиты.

СИНТЕЗ ОЛИГОАРИЛСУЛЬФОНА НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА И 4,4'-ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Багавеев А.М.^{1,2}, Ахмадуллин А.Р.⁴, Качаева Э.А.^{1,2}, Алтахла А.^{2,3},
Абдулганеев Д.Р.^{1,2}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

²ООО «НТЦ «Ахмадуллины», г. Казань, Россия

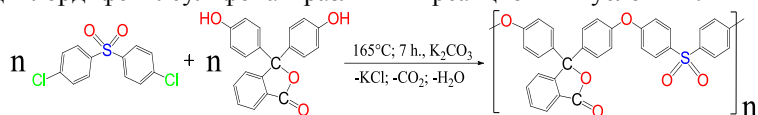
³Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

⁴Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
"Лицей №131" Вахитовского района г. Казани

E-mail: bagaveevartur1@gmail.com

Олигоарилсульфоны на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона и фенолфталейна применяются в качестве суперконструкционных полимерных материалов в радиоэлектронной, космической и авиационной отраслях промышленности.

Синтезированы олигоарилсульфоны на основе фенолфталейна и 4,4'-дихлордифенилсульфона в различных реакционных условиях:



Олигоарилсульфоны представляли собой порошки белого цвета, с выходом 82-93.7%. Определена $[\eta]$ синтезированных олигомеров и рассчитана M_n (15759–37356 г/моль).

Методом ИК-спектроскопии установлена структура олигоарилсульфонов. Наблюдаются характерные полосы при ν , см^{-1} : 1288, 1149 (Ar(O)S(O)Ar); 1770 (C=O); 1246 (Ar(O)Ar); 1114 (COC(O)); 3098-3036 (CH); 1604-1585, 1504-1489, 1169, 1103, 837 (Ar).

Показана возможность направленного синтеза олигоарилсульфонов с различным показателем текучести расплава (1.3–17.97 г/10 мин при 365°C , 5 кг, фильера 2 мм.),

Термическая стабильность полученных олигоарилсульфонов изучена с помощью метода ТГА, потеря массы, которых при ($T_{5\%}$)= 498°C , ($T_{40\%}$) образцов составила $587\div 598^{\circ}\text{C}$ с остаточной массой $M_{\text{ост.}} \sim 60\%$.

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРА ПОЛИКРОТОНИЛИДЕНИМИН-О-БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Бекназаров Х.С.¹, Назаров Н.И.²

¹Ангренский университет, Ангрен, Узбекистан

²Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан

E-mail: hasan74@mail.ru

Для развития химической промышленности разрабатываются новые олигомеры на основе местного сырья, заменяющие импортные термостабилизаторы.

Синтез олигомера поликротонилиденимин-о-бензойной кислоты осуществляли на основе кротонового альдегида и 2-аминобензойной кислоты. Молекулярную массу синтезированного олигомера определяли криоскопическим методом. Среднемолекулярная масса олигомера составила 892, а брутто формула олигомера $C_{52}H_{56}N_6O_8$.

Структуру синтезированного олигомера изучали 1H ЯМР-спектроскопией. При анализе спектра ЯМР кротонилиденимин-о-бензойной кислоты сигналы протонов в бензольном кольце (H-3 и H-4) представляют собой квинтетный резонанс при 7.392-7.386 м.д., (H-5) триплетный резонанс при 6.996-6.990 м.д., (H-6) дублетный резонанс при 7.9 м.д., (H-9) дублетный резонанс при 8.408-8.390 м.д., (H-10) триплетный резонанс при 6.129-6.041 м.д., (H-11) мультиплетный резонанс при 6.149-6.132 м.д. и (H-12) дублетные резонансные сигналы при 1.938-1.922 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C кротонилиденимин-о-бензойной кислоты наблюдаются соответствующие сигналы: 1-С бензольного кольца связанной с карбоксильной группы при 118,957 м.д., 2-С при 147,155 м.д., 3-С при 128,777 м.д., 4-С при 134.595 м.д., 5-С при 126.355 м.д., 6-С при 133,004 м.д., углерод в карбоксильной группе 170,421 м.д., углерод в $-N=CH-(C-9)$ 159.596 м.д., углероды C-10 и C-11, связанные двойной связью 130.601 и 137.756 м.д., углерода в метильной группе и 18,038 м.д.

Строение кротонилиденимин-о-бензойной кислоты установлено также методом ИК-спектроскопии. В полученном ИК-спектре кротонилиденимин-о-бензойной кислоты наблюдались следующие характерные области поглощения. Область поглощения при 1654.92 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $N=CH$ - азометиновой группы, при реагировании альдегидной группы кротонового альдегида и 2-аминобензойной кислоты. Полученные спектры подтверждает структуру синтезированного олигомера.

СИНТЕЗ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ МЕТОДАМИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ И АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АЛКОКСИСИЛАНОВ

Бредов Н.С., Киреев В.В.

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

E-mail: bredov.n.s@muctr.ru

Получение не полностью конденсированных функциональных олигосилсескквиоксанов с метакрилатными, фенильными, аминопропильными, мономалеамидными, циклофосфазеновыми и другими группами методом гидролитической поликонденсации алкоксисиланов не теряет своей актуальности, однако отличается длительностью процесса, значительным расходом растворителя и, соответственно, низкой экономической эффективностью. При получении олигосилсескквиоксанов с различными функциональными группами между ними возможно протекание побочных процессов.

Метод ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) алкоксисиланов характеризуется значительно меньшей продолжительностью процесса (до 10 ч) и возможностью проведения реакций без растворителя, однако, в то же время имеет ограничения в применении, связанные как со строением функциональных групп (протекание побочных реакций в случае функциональных аминогрупп в органических заместителях у атомов кремния), так и вязкостью реакционной смеси. Совместной АГПК 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана с фенилтриметоксисиланом, диметилдиметоксисиланом, диметилдиэтоксисиланом или метилфенилдиметоксисиланом могут быть получены не полностью конденсированные метакрилатсодержащие олигомерные силсескквиоксаны или силсескквиоксан-силоксаны.

Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в активной среде, являющаяся частным случаем АГПК, не имеет ограничений по вязкости образующегося продукта. Но, вследствие более жестких условий и продолжительности процесса не подходит для синтеза олигосилсескквиоксанов с метакрилатными, аминопропильными и мономалеамидными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

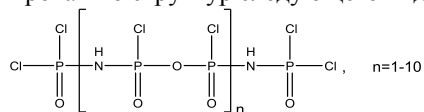
СИНТЕЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРИЛИМИДОВ И ИХ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ

Есин А.С., Райтман О.А., Горлов М.В.
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: esin.a.s@muctr.ru

Фосфоразотистые соединения представляют большой интерес в области химии элементоорганических полимеров и олигомеров и применяются в широком диапазоне областей: медицине, металлургии, аэрокосмической и военной промышленности [1].

Так, для экстракции редкоземельных элементов применяют олигомерные имидофосфорные органические эфиры [2]. Короткоцепные гомологи таких соединений могут быть получены действием алифатических спиртов на трихлорфосфазодихлорфосфорил $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (ТХДФ), гидроксилирование которого и последующая фосфазен-фосфазановая перегруппировка приводят к образованию бис(дихлорфосфорил)имина $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ (БДХФИ). Последний представляет также интерес как прекурсор ионогенных солей.

Подробное исследование гидролиза ТХДФ показало, что в системе, помимо целевой реакции с образованием БДХФИ, протекает конкурентное взаимодействие последнего с водой, приводящее к конденсации и формированию структур следующего вида:



Методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии изучены особенности гидролиза БДХФИ и последующей его конденсации. Также исследовано влияние температуры на протекание вышеуказанных процессов. Несмотря на то, что в описываемом случае олигомеризация является нежелательной и требует ингибирования, образующиеся соединения могут быть выделены, дериватизированы и изучены для целевого применения, в том числе для водоподготовки и извлечения минерального сырья.

1. Allcock H.R., Chen C. Polyphosphazenes: Phosphorus in Inorganic–Organic Polymers // J. Org. Chem. American Chemical Society, 2020. Vol. 85, № 22. P. 14286–14297.
2. Bredov N.S. et al. Linear 2-Ethylhexyl Imidophosphoric Esters as Effective Rare-Earth Element Extractants // Applied Sciences. 2020. Vol. 10, № 4. P. 1229.

СИНТЕЗ ДИВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ ПОСРЕДСТВОМ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ДВУВТОРИЧНЫХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ

Зайцев Б.А., Швабская И.Д.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: zaitsev@hq.macro.ru

Осуществлен синтез двувторичных ароматических диолов (ДАД) (основных прекурсоров дивинилароматических соединений [1-3]). Определены оптимальные условия получения этих диолов различными методами избирательного каталитического гидрирования ароматических diketонов, включающими никель Ренея, его модификации и восстановление боргидридом натрия. Показано, что использование боргидрида натрия даёт возможность получать чистые диолы в мягких и относительно безопасных условиях (в системах CHCl_3 : PEG400 : H_2O , при комнатной температуре и атмосферном давлении) [4].

Осуществлен синтез дивинилароматических мономеров и олигомеров (аналогов 1,4-дивинилбензола) посредством кислотнокаталитической дегидратации ДАД. Определены оптимальные условия получения этих ненасыщенных соединений с высоким выходом методами гомогенного катализа в ароматическом растворителе (бензол, толуол) в присутствии моногидрата *p*-толуолсульфокислоты и ингибиторов радикальной полимеризации при кипячении раствора диола с азеотропной отгонкой реакционной воды. Показано, что предлагаемый метод даёт возможность получать в течение одного или нескольких часов наиболее чистые продукты при относительно невысокой температуре, атмосферном или пониженном давлении.

1. Zaitsev B.A., Shvabskaya I.D. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83. № 7. P. 1270.
2. Zaitsev B.A., Shvabskaya I. D. // J. Polym. Res. 2015. Vol. 22. N 7. Article: 127, P. 1-12.
3. Zaitsev B.A., Kleptsova L.G., Shvabskaya I.D. // Polym. Eng. Sci. 2023. Vol. 63. № 7. P. 1874.
4. Зайцев Б.А., Клептова Л.Г., Швабская И.Д. // Журнал Общей Химии, 2024, Т. 94, № 2, С. 174.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ОЛИГОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Шульга Ю.М.

*Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия
E-mail: kir@icp.ac.ru*

Впервые исследована радиационная стойкость теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) и покрытий на их основе. Изучено влияние гамма-излучения ^{60}Co на гидрофобные свойства и молекулярную структуру фторсодержащих покрытий алюмоборосиликатной стеклоткани, полученных из растворов теломеров ТФЭ (ацетон, пентафторхлорбензол, фреон 113+этанол, фреон 113+аммиак). Анализ проведенных ИК-спектроскопических исследований показал, что под действием излучения в присутствии кислорода воздуха происходит отрыв концевых групп теломеров, состоящих из фрагментов молекул телогенов, в которых проводился синтез. Помимо этого, происходит образование COOH -концевых групп, приводящее к ухудшению гидрофобности образцов. Однако облучение теломерных покрытий в вакууме приводит к незначительному уменьшению интенсивности колебаний концевых групп и не влияет на гидрофобные свойства теломерных покрытий. Показано, что под действием излучения морфологическая структура теломеров становится более неоднородной, появляются области с более выраженной кристаллической структурой. Проведено сравнение радиационной стойкости индивидуальных теломеров ТФЭ и покрытий на их основе с промышленным ПТФЭ (тефлон).

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. регистрации 124013000722-8 и 124013000757-0) с использованием УНУ «Гамматок-100» и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

1. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография "Фторполимерные материалы" (глава 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.

СПИН-ЗАВИСИМАЯ САМОСБОРКА КОМПОЗИТОВ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИ(3-АЛКИЛТИОФЕНОВ) С АРОМАТИЧЕСКИМИ НАНОДОБАВКАМИ

Криничный В.И.
*Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН
Черноголовка, Россия
E-mail: kivi@icp.ac.ru*

Органические полимерные полупроводники являются перспективными для создания на их основе различных молекулярных устройств нового поколения.

Методами теории функционала плотности и электронного парамагнитного резонанса исследована зависимость электронных и магнитных параметров спиновых носителей заряда, инициированных в олигомерах поли(3-алкилтиофенов), от их структуры и конформации. Идентифицирована локализация части носителей вследствие специфичности их образования, релаксации и взаимодействия со своим окружением. Обнаружено экспоненциальное сужение запрещенной зоны олигомера с увеличением степени его полимеризации. Получены анизотропные параметры спиновых гамильтонианов изученных систем и рассчитаны их спектры ЭПР высокого разрешения.

Установлена взаимосвязь электронных и спиновых свойств композитов олигомеров с молекулярным строением полиароматических добавок с протяженной π -структурой. Впервые обнаружена периодичность изменения этих свойств, вызванная взаимодействием поляронных спинов с π -электронной структурой нанодобавок. Показана возможность регулируемой самосборки комплексов олигомеров при введении полиароматических углеводородных добавок. Образование полностью органических спинтерфейсов сопровождается уменьшением торсионного угла между мономерами, пространственной ориентацией и сближением олигомерных цепей, усиливающими сверхтонкое взаимодействие спинов носителей заряда со своим микроокружением и ускоряющими их внутри- и межцепочечную подвижность. Это открывает новые горизонты управляемой функциональности полимерных молекулярных устройств со спин-зависимыми электронными свойствами.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, номер Госрегистрации № AAAA-A19-119032690060-9 / FFSG-2024-0010.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИЛ СОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПЛИТ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВТОРИЧНОГО ПЭТФ.

Носков А.В.¹, Панов Ю.Т.¹, Потапочкина А.Ю.², Ращупкина Д.А.¹

¹*Владимирский государственный университет им. Столетовых,*

²*ООО "Владимирские Зеленые Технологии", Владимир, Россия*

E-mail: noskov.vzteh@mail.ru

Полиуретановые материалы активно применяются в различных направлениях благодаря широкому спектру своих свойств. Одним из значимых свойств вспененных полиуретанов, является низкая теплопроводность и как следствие широкое применение в качестве теплоизоляционных материалов таких как: напыляемая теплоизоляция, теплоизоляция трубопроводов, полиизоциануратные (ПИР) панели и многие другие. В настоящее время ПИР панели производят непрерывным методом и как следствие к вязкости сырья предъявляются высокие требования. В работе [1] рассмотрен метод получения гидроксил содержащих олигомеров на основе вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Данный метод заключается в полной деполимеризации ПЭТФ диэтиленгликолем с последующей этерификацией фталевым ангидридом до требуемой молярной массы. Однако полученные материалы обладают высокой вязкостью.

Исследована возможность модификации, полученных полупродуктов дистиллированными жирными карбоновыми кислотами методом этерификации. Исследована взаимосвязь изменения вязкости и гидроксильного числа в зависимости от концентрации жирных карбоновых кислот. Проведен сравнительный анализ полученного олигомера со сложными полиэфирами на основе диэтиленгликоля, фталевого ангидрида и жирных карбоновых кислот, производимых предприятиями РФ.

1. Носков А.В., Панов Ю.Т., Потапочкина А.Ю., Ращупкина Д.А. Получение сложных полиэфиров на основе вторичного ПЭТФ // В сб. тезисов Девятой всероссийской каргинской конференции «ПОЛИМЕРЫ- 2024», Москва, 2024 г., с. 60.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ПАРАБОЛ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Покидова Т.С.

*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

E-mail: pokidova@icp.ac.ru

Для исследования реакций присоединения пероксильных радикалов к молекуле с кратной связью использовалась модель трех пересекающихся парабол (МЗПП), [1]. При взаимодействии олефина, содержащего полярную группу с полярным пероксильным радикалом проявляется диполь-дипольное взаимодействие. Вклад взаимодействия - ΔE_{μ} оценивается по уравнению $\Delta E_{\mu} = E_{e0(A)} - E_{e0(B)}$, где А – параметр рассматриваемой реакции, В - параметр реакции сравнения. Рассчитанные значения основных параметров br_e (кДж^{1/2} моль^{-1/2}), E_{e0} , ΔE_{μ} (кДж·моль⁻¹) для реакций присоединения $RO_2^{\bullet}$ к различным олефинам (323 К) приведены в таблице.

олефин	br_e	E_{e0}	ΔE_{μ}	br_e	E_{e0}	ΔE_{μ}
	$HO_2^{\bullet}$			$C_8H_{15}O_2^{\bullet}$		
$CH_2=CHOC(O)CH_3$	18.05	86.6	-9.1	18.09	87.0	-8.7
$CH_2=CHC(O)OCH_3$	18.64	92.4	-3.3	18.72	93.2	-2.5
$CH_2=CHC(O)OCH_3$	19.16	97.6	1.4	19.34	99.5	3.8
$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$	20.37	110.4	14.7	20.45	111.2	15.5
$CH_2=CHOC_4H_9$	19.53	101.5	5.8	19.54	101.6	5.9
олефин	$C_6H_5C(CH_3)_2OO^{\bullet}$			$C(CH_3)_3OO^{\bullet}$		
$CH_2=CHOC(O)CH_3$	18.10	87.1	-8.6	18.29	88.9	-6.8
$CH_2=CHC(O)CH_3$	18.66	92.6	-3.1	18.77	93.7	-2.0
$CH_2=CHC(O)OCH_3$	19.28	98.7	3.0	19.34	99.5	3.8
$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$	20.33	109.9	14.2	20.47	111.4	15.7
$CH_2=CHOC_4H_9$	19.31	99.2	3.5	19.44	100.5	4.8

Работа выполнена по гос. заданию 124020200104-8 (FFSG-2024-0004).

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

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI)

ХакиMBOLАТОВА К.Х., Ковригина Т.В., Чалов Т.К., Кузнецова Е.А.
*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы,
Республика Казахстан*
E-mail: ics_kamila@mail.ru

Ионообменные методы очистки воды используются при необходимости достижения очень низких концентраций загрязняющих веществ в очищаемой воде или ее полного обессоливания. Раньше для осуществления этого метода использовали природные сорбенты (цеолиты, сульфоугли). Однако в результате появления синтетических ионообменных смол эффективность применения ионного метода для очистки резко возросла. С этой целью получен анионит на основе глицидилового производного бензиламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленimina и изучена его сорбционная способность по отношению к ионам хрома.

Нами получен новый полифункциональный анионит сетчатой структуры на основе эпоксиамина, который синтезировали в две стадии. Сначала из бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии едкого натра при температуре 50°C в течение 6 ч синтезировали глицидиловое производное амина (эпоксиамин). Затем проводили его поликонденсацию с полиэтиленимином (ПЭИ) в растворе ДМФА, при температуре 60-65°C и продолжительности 4-5 ч, после чего форконденсат отверждали при температуре 100-110°C в течение 60 ч. Затем полимер измельчали и получали анионит с размерами частиц 0.5-1.0 мм. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли по 0,1 н раствору HCl. Найдено, что СОЕ полученного ионита ГБА:АГЭ:ПЭИ составляет 4.80 мг-экв/г.

Были исследованы сорбционные свойства анионита на основе ГБА:АГЭ:ПЭИ по отношению к бихромат-ионам из модельных растворов в статических условиях. Установлено, что максимальное значение сорбционной емкости (СЕ) ионита по ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ составляет при pH 4.5 343.2 мг/г (2 г/л), что значительно выше, чем у гелевого анионита марки АМП, у которого СЕ по ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ достигает 167,0 мг/г при pH 4.0 (1.88 г/л).

Работа выполнена в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова по программе BR21882220 целевого финансирования научных исследований на 2023-2025 гг., осуществляемого КН МОН РК.

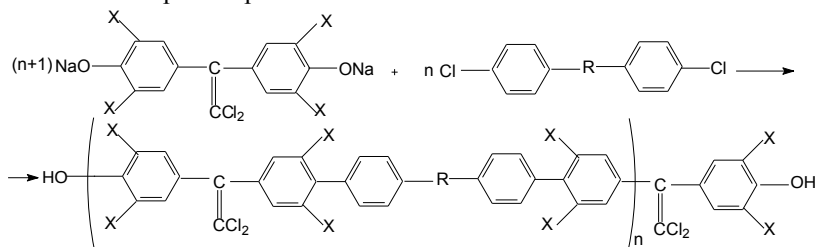
ПРОСТЫЕ ОЛИГОЭФИРЫ С ДИХЛОРЭТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

Хараев А.М.¹, Бажева Р.Ч.¹, Ялхороева М.А.²,
Парчиева М.М.², Алакаева Д.А.¹

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

²*Ингушский государственный университет, Магас, Россия*
E-mail: am_charaev@mail.ru

Представлены результаты синтеза простых ароматических олигоэфиров с концевыми фенольными группами различной степени конденсации. Олигоэфиры получены методом высокотемпературной поликонденсации в диметилсульфоксиде с использованием толуола в качестве азеотропообразователя по схеме:



где: R – CO или SO₂, X – H в случае использования бисфенола 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2,2-дихлорэтена; X – Br в случае использования бисфенола 1,1-бис(3,5-дибром-4-гидроксифенил)этилена.

Для подтверждения образования олигоэфиров нужной структуры использованы методы ацетилирования, ИК – спектроскопию и элементный анализ. Наличие атомов галогена качественно подтверждается флуоресцентным анализом, также с помощью пробы Бельштейна. Полученные олигоэфиры показали высокую реакционную способность в реакциях акцепторно-каталитической полиэтерификации при получении различных сложных полиэфиров, а также в реакциях высокотемпературной поликонденсации при получении различных полиэфиркетонов и полиэфирсульфонов блочного строения. Синтезированные на основе олигоэфиров ароматические полиэфиры обладают повышенными значениями огнестойкости, хорошими механическими показателями.

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

РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ, ИХ ТЕКСТУРА, ПАРАМЕТРЫ ТЕЧЕНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО ОЛИГОМЕРА

Целищев Ю.Г.
ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия
E-mail: tselishch@yandex.ru

Применение частиц в качестве наполнителей жидких олигомерных и полимерных матриц изменяет свойства композиций и композитов и придает им дополнительные функциональные качества. Изменение температурно-временных и сдвиговых параметров течения таких композиций, размеров частиц, их текстурных характеристик может сопровождаться не только изменением реологических свойств композиций, но и проявлением ими новых, нетипичных качеств.

В качестве дисперсного наполнителя были использованы различные марки диоксида кремния и синтезированные порошкообразные материалы на его основе, характеризующиеся частицами разных размеров и разных текстурных и физико-химических свойств. В качестве олигомерной матрицы использовался олигодивинилизопрен. Текстурные параметры дисперсных наполнителей - площадь поверхности и характеристики пор (размер, объём, распределение по размерам) определялись различными методами по адсорбции ими азота. Параметры течения олигомерной композиции изменялись с приложением ротационных, сдвиговых, колебательных с изменением амплитуды, частоты и времени, и вибрационных воздействий.

По результатам исследований определено влияние ступенчато-изменяющегося напряжения сдвига с увеличивающимися во времени периодами воздействия и «покоя» на изменение структурных образований - разрушения/регенерации SiO_2 в композиции.

Получено, что большая величина деформации наполненной композиции наблюдается при небольших частотах и больших амплитудах колебаний

С использованием колебательных воздействий на композиции определено нижнее пороговое содержание диоксида кремния ([0.25-0.5] % об.) в олигомерной композиции, приводящее к большим изменениям в ней структурных образований и вязкости.

Получено, что вязкоупругие свойства олигомерной композиции зависят от природы дисперсного компонента, его количества и размеров частиц, от его текстурных свойств и температуры дисперсионной среды.

СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМ ПОЛИУРЕТАНОМ

Шаповалова Д.А., Борисов С.В., Ваниев М.А., Новаков И.А.
*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*
E-mail: dariakham@yandex.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений в области модификации эпоксидных олигомеров является создание биполимерных матриц, путем введения термопластичных полимеров в состав связующего. Для систем реактопласт-термопласт, лимитирующим фактором выступает совместимость выбранной пары, заключающийся в заметном снижении технологичности связующего при создании смесей с высокой концентрацией модификатора. Нами разработан подход, основанный на совмещении различных количеств термопластичного полиуретана (ТПУ) с триэтилентетрамином (ТЭТА) с последующим отверждением эпоксидной смолы ЭД-20 (патент РФ 2813712). Физико-механические характеристики полученных материалов достигают 110.6 МПа. Индекс сопротивления истиранию увеличивается на 0.95-2.31 единицы для модифицированных образцов. В этой связи целью работы является исследование свойств материалов на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 (ООО «Композит-проект»), отвержденной триэтилентетрамином (ООО «Композит-проект»), модифицированным термопластичным полиуретаном марки Есориг-Т (ООО «ПФ «Аксиос-Джет»). Механически измельченный ПУ растворяли в ТЭТА при 60°C с периодическим перемешиванием в течение 24-48 часов. Полученные растворы с концентрациями ПУ от 15 до 30% масс. использовались в качестве отвердителя эпоксидиановой смолы в соотношении ЭД-20:ТЭТА = 10:1. При помощи оптической микроскопии в исследуемой смеси ТЭТА-ПУ было выявлено образование коацерватных капель, размер которых с течением времени и увеличением концентрации ПУ растет, а при отверждении наблюдается образование микрокапсул. Модуль упругости и при статическом изгибе для модифицированных образцов увеличивается на 20%, в сравнении с не модифицированными, а прирост прочности составляет от 8 до 30%. Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (FZUS-2024-0001).

*Олигомеры в нанотехнологиях,
органической электронике
и фотоотверждаемых
материалах*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДАМИ ЦВА И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Анисимова Н.Д., Арсеньев М.В.

Институт металлоорганической химии РАН,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: and@iomc.ras.ru

В основе процессов фотоиницирования радикальной полимеризации *o*-хинонов лежат реакции фотовосстановления дикарбонильных соединений, которые происходят с образованием промежуточного продукта фенол-эфира (схема 1). Исследования показывают, что путь фотореакции во многом зависит от природы как донора водорода, так и хинона [1].

В данной работе рассмотрен процесс образования фенол-эфира на основе *o*-хинонов (3,5-ди-*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-диол, 3,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-диол, 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-дион) в присутствии третичных аминов (N,N-диметиланилин, *пара*-циано-N,N-диметиланилин). Геометрия соединений была оптимизирована методами DFT с использованием

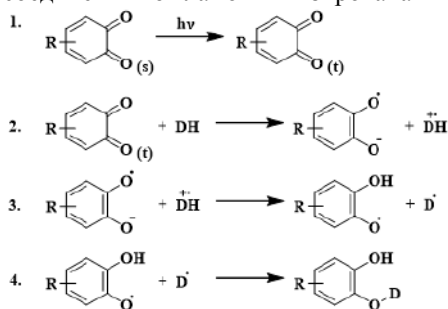


Схема 1

программы Gaussian 09 с функционалом B3LYP и базисными наборами 6-31G (d,p), 6-311G (2d,2p) в газовой фазе. С помощью квантово-химических расчётов были рассчитаны энергии реакции фотовосстановления на уровне B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311G(2d,2p).

Методом электрохимического титрования были получены зависимости кривых ЦВА от состава «модельных» смесей: (Q – QH₂) и QH₂ с амином. Во всех системах (Q – QH₂) наблюдается образование пика, характерного двухступенчатому восстановлению хингидрона Q•QH₂.

1. Shurygina M.P., Kurskii Yu.A., Chesnokov S.A., et al. // International Edition. 2006. Vol. 55, No. 9. p. 1585-1592

ЭФФЕКТ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ФОТООТВЕРЖДЕНИИ ОЛИГОМЕРА ОКМ-2 ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Батенькин М.А.¹, Менсов С.Н.^{1,2}

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

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

E-mail: batenkinmax@iomc.ras.ru

Фотополимеризующиеся композиции (ФПК) на основе полифункциональных мономеров широко применяются в технологиях фотолитографического синтеза. При этом свойства получаемого изделия (физико-механические, оптические и т.п.) определяются не только конечной конверсией мономера, но и кинетикой процесса формирования полимерного материала. В таких средах процесс полимеризации идёт по радикальному механизму. Под действием света в жидкой ФПК возникают первичные радикалы роста, которые, присоединяя к себе молекулы мономера, обеспечивают рост полимерной цепи. После прекращения экспонирования свободные радикалы остаются в композиции и некоторое время могут вести дальнейшую полимеризацию. Эффект постполимеризации может играть важную роль при иницировании ФПК последовательностью световых импульсов, что характерно при использовании современных полупроводниковых источников излучения (светодиоды и лазеры). Эффективным способом управления мощностью таких источников является широтно-импульсная модуляция (ШИМ), когда излучение периодически включается и выключается через определенные интервалы времени. Соответственно, необходимо знать, какие процессы протекают в ФПК во время пауз между импульсами света, и какое влияние будет оказывать эффект постполимеризации на кинетику полимеризации при периодически прерываемом фотоиницировании.

В работе экспериментально методом ИК-спектроскопии исследован эффект постполимеризации в ФПК на основе олигомера ОКМ-2. Для определения роли постполимеризации проведено численное моделирование этого процесса в рамках кинетической модели, учитывающей изменение концентрации как мономера, так и свободных радикалов. Рассмотрено влияние постполимеризации на кинетику отверждения при фотоиницировании одиночными импульсами света и периодической последовательностью световых импульсов.

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ (МЕТ)АКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ АРОМОСОДЕРЖАЩЕГО ИМИДАЗОЛА

Беганцова Ю.Е., Конев А.Н.

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

E-mail: begantsova@mail.ru

В отличие от линейной полимеризации, трехмерная полимеризация создает сетки с физической структурой, которая сильно зависит от условий отверждения, поэтому важно понимание кинетических особенностей процесса образования полимерной цепи.

Впервые исследована иницирующая способность фенантролинсодержащего имидазола (1) в фотополимеризации (мет)акрилатных мономеров с тремя и более полимеризационноспособными группами в аэробных условиях с использованием светодиода в качестве источника света.

Все используемые в работе акрилатные мономеры в присутствии 1 полимеризуются без ярко выраженных индукционных периодов с конверсиями аналогичными, демонстрируемыми данными мономерами на известных коммерческих фотоинициаторах. Максимальные конверсии фотополимеризации установлены для мономеров с длинным и гибким спейсером между акрилатной группой и узлом ветвления. Наибольшая скорость фотополимеризации обнаружена для глицеролпропоксилат триакрилата ($20.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 33.6 мВт/см^2).

Тетра и пента/гексаакрилаты полимеризуются с меньшими скоростями и демонстрируют меньшие конверсии, по сравнению с триакрилатами вследствие более высокой вязкости мономеров.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИМХ РАН.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ РЕЗИСТОВ

Бороздина А.А.¹, Курбатов В.Г.², Малков Г.В.²

¹*Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, Пермь, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: gaff.alice@yandex.ru

Невозможно представить современный мир без микроэлектроники, которая прочно закрепились во многих сферах нашей жизни и является основой большинства технологий. В настоящее время, литография выступает как ведущий метод производства интегральных схем для микроэлектроники. Для создания особо малых по размеру элементов используется электронно-лучевая литография, т.к. длина волны электронного пучка, используемого при экспонировании, настолько мала, что дифракция не определяет размеры рисунка.

Электронные резисты являются ключевым компонентом в электронно-лучевой литографии, необходимым для переноса рисунка транзисторов и проводников на подложку. В нашей стране отсутствует производство данных резистов, а их импорт приостановлен, в связи с чем разработка собственных резистов необходима для поддержания стабильности и конкурентоспособности отечественного производства в сфере микроэлектроники.

В данном исследовании рассматривается позитивный электронно-лучевой резист с полимерной основой, являющейся сополимером метилметакрилата и метакриловой кислоты. Анализ зарубежного аналога данного резиста был проведен с использованием ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии, в результате которого выявлен состав, молекулярная масса и степень полидисперсности полимера. Было исследовано влияние растворителей, используемых для синтеза полимерной основы, определено влияние полярности осадителя на полидисперсность полимера, а также установлена зависимость между концентрацией инициатора и молекулярной массой полимерной основы.

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

ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ФЕНОЛ- ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ – ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ НЕГАТИВНЫХ РЕЗИСТОВ

Букреева К.С.^{1,2}, Курбатов В.Г.¹

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
E-mail: 2307inori@inbox.ru*

Отсутствие разработок материалов для литографических процессов в нашей стране обуславливает зависимость от поставок импортных материалов. В современных условиях санкционной политики в отношении Российской Федерации все материалы необходимые для литографических процессов запрещены к поставке. Ввиду этого разработка отечественных резистов, в том числе и негативных, несмотря на меньшую распространенность, является одной из наиболее актуальных задач.

Проанализирован состав промышленно выпускаемого импортного образца негативного резиста. С помощью спектральных методов установлен состав летучей части, а также проанализирован состав полимерной основы. Показано, что в качестве полимерной основы используется эпоксицированный фенол-формальдегидный олигомер. С помощью пиролитической газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором также подтвержден состав растворителя в композиции и пленкообразующей основы.

На основе полученных данных предпринята попытка синтеза полимерной основы, используемой в исследуемом негативном резисте. Изучено влияние условий синтеза на структуру образующихся олигомеров и их молекулярно-массовые характеристики. Установлены закономерности процесса образования эпоксидного олигомера из фенол-формальдегидного олигомера. Показано их влияние на величину молекулярной массы, а также показателя полидисперсности. Определено содержание эпоксидных групп в синтезируемых эпоксидных олигомерах.

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

ФОТООТВЕРЖДЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕСЯ УПРАВЛЯЕМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

Зайченко Н.Л., Матвеева И.А., Шашкова В.Т., Любимов А.В.,
Любимова Г.В., Кольцова Л.С., Шиенок А.И.
*Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*
E-mail: zaina@chph.ras.ru

В настоящее время органические соединения, характеризующиеся множественной управляемой люминесценцией, используются для создания нового поколения так называемых «умных» материалов для молекулярной электроники, то есть молекулярных переключателей, логических устройств и т.д. Среди соединений с множественной люминесценцией предпочтение отдается органическим материалам по сравнению с их неорганическими аналогами. В настоящей работе методом фотоотверждения различных акриловых олигомеров получены линейные и сетчатые полимеры, содержащие три новых органических люминофора - гибридное соединение, молекула которого объединяет два разных люминофорных фрагмента – гидроксизамещенный 2,4,5-триарилимидазольный и 8-азометин-7-гидроксикумариновый, и модельные соединения, соответствующие этим фрагментам. В линейных полимерах наблюдаются 2 полосы люминесценции, которые можно отнести к структурам с переносом протона в имидазольном и азометинокумариновом фрагментах. Изучено влияние числа гидроксильных групп в олигомерах, природы матрицы и наличия сетки на проявление люминесцентных свойств. Установлено, что в случае двух соединений наблюдается множественная люминесценция, зависящая от длины волны возбуждения и концентрации гидроксильных групп в линейных акриловых полимерах. Показано, что природа полимера сильнее влияет на реакцию переноса протона в азометинокумариновом фрагменте, чем в имидазольном.

Работа выполнена в рамках Госзадания 0082-2014-0015.

УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Киселев А.Г., Бузин Н.В., Мухаметова Г.М., Мельников В.П.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
E-mail: agkis@rambler.ru*

Проводящие композиты представляют собой суспензии проводящих наноматериалов в среде растворителя и полимера, выполняющего роль стабилизатора. Этот растворитель должен быстро испаряться после нанесения, но не должен быстро высыхать на соплах печатающей головки во время простоя в течение коротких периодов времени [1].

Струйная печать — это экономичный метод нанесения материалов для мелкосерийного производства печатных плат. Процесс по существу включает в себя выброс фиксированного количества композита в камеру из сопла за счет внезапного уменьшения объема камеры. Выброшенная капля падает под действием силы тяжести и сопротивления воздуха, пока не ударяется о подложку, растекается под действием импульса, приобретаемого при движении, а поверхностное натяжение способствует течению вдоль поверхности [2].

Технический углерод представляет собой субмикронные частицы с большой площадью поверхности и примерно сферической формой.

В рамках работы был получен токопроводящий композит на основе суспензии технического углерода в растворе олигомера, который является стабилизатором суспензии и адгезивом к подложке. Олигомер представляет собой сополимер различных метакрилатов, синтезированный свободнорадикальной полимеризацией.

Работа выполнена в рамках Госзадания FFZE-2022-0009.

1. *Saidina D.S., Herold C., Fontana S., Mariatti M. et al. Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics // J. Elec. Mat., 2019.*
2. *Singh M., Haverinen H. M., Dhagat P., Jabbour G.E. Inkjet Printing—Process and Its Applications // Adv. Mat. Sci., 2010. Vol. 22, № 6. P. 667.*

СВОЙСТВА СВЕТООТВЕРЖДАЕМОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D – ПЕЧАТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ОЛИГОСИЛЕСЕСКВИОКСАНАМИ

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

¹АО «ОЭЗ «ВладМиВа», Белгород

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

E-mail: bourne4432@gmail.com

Композиции, предназначенные для 3D-печати должны обладать термической стабильностью, низкой объёмной усадкой и вязкостью, высокой скоростью отверждения. Гидролитическую поликонденсацию γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана проводили в гомогенной среде в присутствии кислотного катализатора (HCl). Химическую структуру полученных соединений охарактеризовали с использованием ЯМР ^1H , ЯМР ^{29}Si спектроскопии, MALDI-TOF и гель-проникающей хроматографии. Олигосилсесквиоксаны с метакрилатными группами в органическом радикале использовали для модификации светоотверждаемой композиции бис-ГМА/ТГМ = 60:40 масс. %. В качестве фотоинициатора использовали 2 масс. % этил (2,4,6- триметил бензоил) фенилфосфината. Образцы печатали на 3D-принтере Anycubic photon mono x 6k (λ_{max} =405 нм, толщина слоя 25 мкм). При добавлении 5 масс. % олигосилсесквиоксана показатели: прочность на разрыв, удлинение при разрыве и ударная вязкость увеличивались на 3.5; 35.4 и 20.3 масс. % соответственно. При добавлении 10 - 15 масс. % - наблюдалось снижение прочностных показателей. Вязкость композиции при введении 25 масс. % олигосилсесквиоксана на 20.5% меньше исходной. Значение потери массы ТГ (ДТГ) напечатанных образцов увеличивалось с 400 до 425°C при добавлении 25 масс. % олигосилсесквиоксана, остаток углерода увеличился с 6.45 до 19.25%. Образование SiO_2 препятствует растрескиванию и расширению, улучшая термическую стабильность изделия. Полученные данные использованы при разработке материала для 3D печати - «Нолатек».

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОРООБРАЗУЮЩЕГО АГЕНТА
НА ЭВОЛЮЦИЮ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРНОГО МОНОЛИТА НА ОСНОВЕ
ОЛИГОКАРБОНАТДИМЕТАКРИЛАТА ОКМ-2

Ковылин Р.С., Юдин В.В., Шурыгина М.П., Федосеев В.Б.,
Чесноков С.А.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
Нижегород, Россия
E-mail: roman@iomc.ras.ru*

Пористые полимерные монолитные материалы толщиной 2 мм были получены радикальной полимеризацией под действием видимого света олигокарбонатдиметаакрилата (ОКМ-2) в присутствии н-бутанола (10-70 масс.%). Поровые характеристики и морфология полимеров изучены методами ртутной порометрии и СЭМ. Монолитные полимеры как с открытыми, так и с закрытыми порами размером не более 100 нм образуются при содержании спирта в исходной композиции до 20 масс.%. Поровая структура таких материалов представляет собой систему отверстий в объеме полимера (поры дырочного типа). В объеме полимера с содержанием н-бутанола более 30 масс.% образуются открытые сообщающиеся поры с удельным объемом до $2.22 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним размером пор до 10 мкм. Такие пористые монолиты представляют собой структуру из ковалентно связанных полимерных глобул (поры межчастичного типа). Свободное пространство между глобулами представляет собой систему открытых сообщающихся пор. В узкой области концентраций н-бутанола (от 20 до 30 масс.%) в объеме полимера формируются участки с порами как дырочного, так и межчастичного типа, а также обнаружен промежуточный тип - сотовые структуры из полимерных глобул, соединенных мостиками. Установлено, что переход от одного типа поровой системы к другому сопровождается резким изменением прочностных характеристик полимера. Аппроксимация экспериментальных данных сигмоидной функцией позволила определить концентрацию порообразующего агента, вблизи которой наблюдается порог перколяции.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

Котельникова А.А., Ковылин Р.С., Чесноков С.А.
*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия*
E-mail: aakot@iomc.ras.ru

Тема разработки и совершенствования способов получения керамик не теряет актуальность, поскольку охватывает широкий спектр областей применения. Появление 3D-печати позволило реализовывать новые способы решения проблемы формирования сложных керамических структур. Данное исследование направлено на разработку фотополимеризующейся суспензии, содержащей частицы Al_2O_3 (50 – 60 об.%), диспергированные в диметакрилате этиленгликоля, стабилизированной путем введения диспергатора. Концентрацию коммерчески доступного диспергатора КН550 варьировали от 2 до 5 масс.%. Размер частиц порошка Al_2O_3 составлял от 1 до 5 мкм. Течение полученных композиций сопровождается ростом вязкости, что указывает на дилатантный характер течения. Методом УФ-полимеризации суспензий синтезированы «зеленые тела», которые далее подвергали процедурам отжига и спекания. Методом ИК спектроскопии показано, что введение максимального количества как диспергатора, так и мономера приводит к увеличению скорости фотополимеризации и предельной конверсии. Обнаружено, что структура «зеленых тел» не зависит от концентрации КН550. Согласно СЭМ после отжига и спекания керамический образец представлял собой монолитное тело, практически не содержащее поры.

Таким образом, в работе предложены новые перспективные составы стабильных высоконаполненных суспензий на основе отечественных материалов для получения методом УФ-полимеризации керамических изделий.

ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОЛИГОМЕРОВ

Кузнецов И.Е.¹, Пирязев А.А.^{1,2}, Сагдуллина Д.К.¹, Анохин Д.В.¹,
Живчикова А.Н.³, Сидельцев М.Е.¹, Теплякова М.М.³, Иванов Д.А.^{1,2},
Аккуратов А.В.¹

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Университет науки и технологий Сириус, Сочи, Россия*

³*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*
E-mail: kusnetsovilja@gmail.com

Характеристики устройств органической электроники зависят от полупроводниковых свойств материалов активного слоя, которые, в свою очередь, связаны с морфологией пленок. Контроль морфологии может быть достигнут с помощью различных подходов [1]. Однако наиболее простым и эффективным методом является подбор оптимального растворителя для нанесения пленок [2]. В нашей работе мы изучали влияние растворителя, из которого происходит формирование пленок, на морфологию и зарядово-транспортные характеристики малых молекул ТВ-Т, ТВ-Ph, ТВ-TPh и ТВ-Tz, состоящих из тиафеновых, бензольных, бензотиадиазольных и тиазолтиазольных блоков. В качестве альтернативы широко используемому хлорбензолу было предложено использовать неполярный гексан. Мы обнаружили, что на транспорт дырок существенное влияние оказывает морфология пленки и ориентационный порядок молекул. В частности, высокоориентированная текстура пленок ТВ-TPh, сформированных из гексана, позволила достичь наибольшей подвижности дырок по сравнению с пленками на основе тиафена и тиазолтиазола, которые показали незначительное увеличение подвижностей. Таким образом, наши результаты показывают, что замена галогенсодержащих растворителей на неполярные углеводороды является простым подходом к контролю морфологии и улучшению электрофизических свойств органических полупроводниковых материалов.

1. Min J., Güldal N.S., Guo J., Fang C., Jiao X., Hu H., Heumüller T., Ade H., Brabec C.J. // J. Mater. Chem. A. 2017. Т. 5. С. 18101-18110.

2. Zheng X., Lu H., Feng S., Hou R., Liu W., Ming S., Xu X., Wu Y., Bo Z. // Dyes and Pigments. 2021. Т. 194. С. 109560.

СОЗДАНИЕ ОЛИГОМЕРНОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ФОТОРЕЗИСТОВ С РАБОЧЕЙ ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 365 НМ

Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А., Малков Г.В.
*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Несмотря на развитие фотолитографических процессов и появление продуктов с рабочей длиной волны 248 и 193 нм, материалы с рабочей длиной волны 365 нм, являются одними из наиболее крупно тоннажных и востребованных в микроэлектронике. Причем в связи с введенными ограничительными мерами, материалов даже для данного технологического процесса отсутствуют в нашей стране. Ввиду этого разработка олигомерных основ как на основе крезолов, ксиленолов, так и альтернатива им на основе фенолов доступных в нашей стране является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка фенол- и крезолформальдегидных олигомеров, используемых в качестве фоторезистов с рабочей длиной волны 365 нм.

В качестве объектов исследования использовались: фенол, *n*-третбутилфенол (ПТБФ), дифенилолпропан (ДФП), *p*-крезол, *m*-крезол, *o*-крезол, 3,5-ксиленол, 2,3-ксиленол, формалин, в качестве источника формальдегида. В качестве катализаторов были использованы соляная кислота, щавелевая кислота, ионообменный смолы различных марок.

Исследовано влияние типа и количества катализатора синтеза на молекулярно-массовые параметры получаемых фенол- и крезолформальдегидных олигомеров. Увеличение количества катализатора при синтезе олигомеров во всех случаях приводило к снижению молекулярной массы синтезируемых продуктов.

Изучена температура размягчения полученных олигомеров. Показано, что комбинируя фенольные мономеры различного строения можно в широких пределах варьировать температуру размягчения получаемых олигомеров. Установлена взаимосвязь структуры синтезированных продуктов и стойкостью к различным проявителям.

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

ОЛИГОМЕР НА ОСНОВЕ ТИОФЕНА И ФЛУОРЕНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Лолаева А.В.¹, Живчикова А.Н.^{1,2}, Аккуратов А.В.¹, Кузнецов И.Е.¹

¹Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия,
E-mail: alina.lolaewa@yandex.ru

Органическая электроника - быстроразвивающаяся область, которая может обеспечить создание гибких, легких, растяжимых и экономически эффективных устройств, что недостижимо для традиционной неорганической электроники.

В данной работе был синтезирован новый олигомер на основе тиофена и флуорена **ТФТФТ** (Рисунок 1), обладающий хорошей подвижностью носителей заряда ($2 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$). Характеризация нового олигомера методами оптической спектроскопии, циклической вольтамперометрии и термогравиметрии (Таблица 1) также подтвердила его перспективность для применения в устройствах органической электроники.

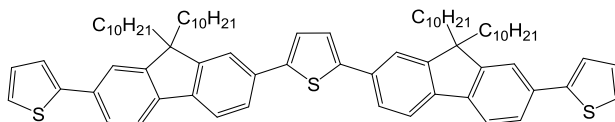


Рисунок 1. Структурная формула **ТФТФТ**.

Таблица 1. Физико-химические, оптические и термические свойства **ТФТФТ**.

T_d , °C	Поглощение, нм $\lambda_{\text{раствор}}$ / $\lambda_{\text{пленка}}$ максимум / максимум	E_g , эВ	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, V vs. Fc/Fc ⁺	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
326	409 / 404	2,6	0,31	-5,11	-2,51

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 122111700041-8 (FFSG-2022-0004).

ЗАПИСЬ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ТОЛСТОМ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМСЯ СЛОЕ

Менсов С.Н.^{1,2}, Полуштайцев Ю.В.²

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*

²*Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: mensov@rf.unn.ru

Периодические рельефно-фазовые структуры, морфология которых перпендикулярна поверхности слоя, составляют основу целого ряда современных компонентов и устройств: от оптоэлектронных датчиков и структурированных световодов до биомедицинских микрореакторов, скаффолдов и элементов микрофлюидики. Отличительной их чертой является то, что толщина в десятки-сотни раз превышает период (элементарный поперечный размер), а в микроканальной оптике это соотношение может достигать тысяч. Традиционные способы создания тонкослойных структур – травление, прямая лазерная запись, послойный синтез – здесь не эффективны, впрочем, как и проекционные методы, в которых толщина структурирования материала ограничена глубиной резкости оптической системы. Однако применение фотополимеризующихся композиций (ФПК), в которых можно видимым светом инициировать неоднородную полимеризацию в объёме, позволяет реализовывать нелинейные волновые процессы на достаточно протяжённых трассах за счёт локального увеличения показателя преломления при образовании полимера.

В работе была исследована возможность создания периодической структуры в слое слабопоглощающей фотополимеризующейся среды, толщина которого больше, чем глубина резкости используемой проекционной установки. Численным моделированием найдены режимы устойчивого самоканализирования близкорасположенных световых пучков, в результате которого могут быть получены регулярные волноведущие треки. Приведены результаты экспериментов по созданию толстых периодических структур из ФПК на основе промышленного олигомера ОКМ-2 с бутанолом. Получены решётки с периодом 10 μm в слое толщиной больше одного миллиметра. Рассмотренный подход создания протяжённых треков может расширить и технические возможности существующих DLP-систем 3D-печати, а также улучшить оперативность изготовления изделия путём формирования толстых микроструктурированных слоёв.

РАЗРАБОТКА НАПОЛНЕННЫХ ГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Мкртчян Ю.М., Сидоренко Н.В., Зимина Ю.А., Ваниев М.А.
*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*
E-mail: m.sc.yuri@vstu.ru

В современных технологиях прецизионной 3D-печати, базирующихся на процессах радикальной полимеризации в условиях фотоинициирования, технически возможно использование широкого ассортимента реакционноспособных композиций, в том числе – содержащих мелкодисперсные наполнители различной природы. Добавление таких наполнителей позволяет расширить функциональные возможности получаемых изделий, придавая им новые свойства и улучшенные характеристики.

Предполагалось, что материалы, полученные из фотополимеризующихся композиций (ФПК) на базе метакриловых олигомеров, наполненные гидроксидом алюминия, будут обладать повышенной прочностью. Для определения вязкости композиций использовали ротационный вискозиметр Brookfield DV-II+Pro. Измерения производили при скорости вращения шпинделя 2 об/мин. Вязкость композиций ожидаемо возросла с увеличением содержания гидроксида алюминия: при 0, 15, 30 и 45% (масс.) она составила 342, 464, 541 и 907 мПа·с соответственно. Образцы для испытаний были получены на DLP 3D-принтере Minicube 2HD. Испытание на статический изгиб проводилось на универсальной испытательной машине Zwick/Roell согласно ГОСТ 4648-2014. Показано, что введение 15% гидроксида алюминия приводит к увеличению прочности при изгибе на 80% (до 33.5 МПа). Обнаружено, что при концентрации более 15% наблюдается уменьшение прочности: при 30% она снижается до 27.6 МПа, а при 45% — до 20.7 МПа, а при 45% — до 20.7 МПа. Твердость образцов возросла на 20% и достигла 80.9 усл. ед. по Шору по шкале Д.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения № 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями).

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ И ХРОМОФОРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ KrF ЛИТОГРАФИИ

Орган В.М.^{1,2}, Пугачёва Т.А.¹, Малков Г.В.¹, Курбатов В.Г.¹

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
E-mail: organ.v.m@icp.ac.ru

В процессе нанесения фоторезиста на подложку возникают негативные эффекты, вызванные стоячими волнами, либо интерференцией в тонких плёнках, что вызывает дефекты получаемого изображения. Использование антиотражающего покрытия позволяет либо снизить влияние этих эффектов, либо полностью их исключить в процессе литографии. Актуальным является синтез полимерной основы, а также хромофорного соединения, используемых в составе нижних антиотражающих покрытий для KrF литографии.

Образцы сополимеров были получены радикальной полимеризацией в две стадии при различных соотношениях мономеров малеиновый ангидрид (МА) : метилметакрилат (ММА) = 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30. Для подтверждения состава полимеров были использованы такие методы, как ЯМР и ИК-спектроскопия.

С помощью потенциометрического титрования у всех образцов рассчитаны кислотные числа. Их величина для первой стадии колеблется от 300 до 400 мгКОН/г, а для второй стадии – от 123 до 187 мгКОН/г. Рассчитанное содержание малеинового ангидрида в сополимере меняется от 30 до 40%, а количество прореагировавших карбоксильных групп у образцов второй стадии находится в пределах 40-71% в зависимости от соотношения мономеров.

Величина среднечисловой молекулярной массы для образцов первой стадии составила от 1150 до 4980, а для второй стадии – 2230-6500. Среднемассовая молекулярная масса для первой стадии находилась в пределах 2940-11410, для сополимеров второй стадии – 8450-18530.

Также было синтезировано хромофорное соединение для антиотражающего покрытия на основе 9-антраценметанола и 4, 4' – оксидифталевого ангидрида. Его состав был подтверждён с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии.

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

СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИЗАМЕЩЕННЫХ О-БЕНЗОХИНОНОВ

Тараканова А.Е., Арсеньев М.В., Чесноков С.А.
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН
Нижний Новгород, Россия
E-mail: anasta5ia.tar@yandex.ru

Эффективным компонентом иницирующих систем радикальной полимеризации олигоэфирметакрилатов под действием видимого излучения являются пространственно-экранированные *о*-хиноны. Их эффективность существенным образом зависит как от иницирующих свойств пары *о*-хинон/донор водорода, так и от ингибирующих свойств дикарбонильного соединения, при этом ингибирующие свойства *о*-хинонов коррелируют с экранированием карбонильных групп – чем больше экранирование карбонильных фрагментов, тем меньше ингибирующая способность *о*-хинонов [1]. Кроме того, увеличение пространственных затруднений в *о*-хиноне должны приводить и к снижению реакционной способности *о*-хинонов в реакциях нуклеофильного присоединения и повышать стабильность данных соединений по отношению к ряду широко применяемых компонент (спиртов и пр.) фотополимеризующихся композиций. В данной работе рассмотрен трехстадийный синтез новых сверх затруднённых тризамещенных *о*-бензохинонов из фенола, используя такие окислители как диоксид селена и 2-йодоксибензойная кислота исследованы реакции фотовосстановления синтезированных *о*-бензохинонов в присутствии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов; сравнена эффективность бинарных фотоинициаторов на основе *о*-хинон/амин для полученных хинонов с известным 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном при фотополимеризации ОКМ-2.

1. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н., Захарина М.Ю., Шушуннова Н.Ю., Чечет Ю.В., Куропатов В.А. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2014. Т. 56. №. 1. С. 13.

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ГЕЛЬ-ЗОЛЬ МЕТОДОМ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СУСПЕНЗИЙ В ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ

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

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
E-mail: ktarusina@bk.ru

Постоянное развитие полупроводниковых технологий, требуют все более точной планаризации (полировки). Одним из главных компонентов, обеспечивающих качество химико-механической планаризации, являются суспензии абразивных материалов. Ввиду этого актуальной задачей является разработка суспензий для химико-механической планаризации, которые в основном поставлялись из-за рубежа и в настоящее время недоступны для отечественной промышленности.

Проведен гель-золь синтез частиц диоксида кремния. В качестве прекурсора для гель-золь-синтеза частиц использовался тетраэтоксисилан (ТЭОС). Структура частиц образующихся частиц доказана с помощью ИК-спектроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа. Размеры и форма частиц анализировалась с помощью динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии. В качестве гидролизующих агентов использовались водный раствор аммиака и гидразин-гидрат. Соотношение ТЭОС : гидролизующий агент варьировалось от 1 : 0.25 до 1 : 1. Показано, что использование гидразин-гидрата в данных соотношениях приводит к образованию агрегированных частиц диоксида кремния и наблюдается быстрая седиментация частиц после останова мешалки. Для гидразин-гидрата наименьшие размеры частиц диоксида кремния наблюдается при соотношении ТЭОС : гидразин-гидрат 1 : 0.25. Вероятно, для получения седиментационно-устойчивых суспензий с использованием гидразин-гидрата его количество следует еще снижать. В случае использования аммиака получаются наименьший размер частиц и седиментационно-устойчивые суспензии при соотношении ТЭОС : NH_3 = 1 : 0.5.

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

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАТРУДНЕННЫМИ *o*-БЕНЗОХИНОНАМИ

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

Предложен механизм двухстадийного ингибирования радикальной полимеризации метилметакрилата затрудненными алкилзамещенными *o*-бензохинонами, которые в сочетании с донорами водорода способны инициировать фотополимеризацию олигоэфиракрилатов. На первой стадии наблюдается индукционный период, по окончании которого на второй стадии полимеризация протекает с более низкой скоростью, чем в отсутствие бензохинона. Индукционный период уменьшается с уменьшением акцепторных свойств бензохинонов и с увеличением объема заместителя в 6 положении, экранирующего рядом расположенную карбонильную группу. Это доказывает, что присоединение первого макрорадикала происходит по атому кислорода карбонильной группы в 1 положении хинонового кольца. Образующийся при этом более сильный ингибитор, промежуточный оксифеноксильный радикал, экранирован со стороны заместителей в 1 и 3 положениях хинонового кольца, что обуславливает его избирательное поведение в реакции обрыва со вторым макрорадикалом по механизму диспропорционирования с образованием фенолэфира и активное взаимодействие с молекулой мономера в регенерации цепи. Доказательством регенерации цепи служит нелинейная зависимость продолжительности индукционного периода от начальной концентрации бензохинонов и образование полимера с ММ 10^4 во время периода индукции, которое продолжается и после его окончания. Последнее доказывает, что регенерация цепи с участием промежуточного радикала происходит и на второй стадии ингибирования. Присутствие промежуточного радикала на данной стадии единственно возможно только в качестве продукта равновесной реакции между бензохиноном и фенолэфиром. Равновесная концентрация промежуточного радикала в данной реакции меньше, чем его выход в реакции обрыва первого макрорадикала с молекулой бензохинона. Поэтому на первой стадии промежуточный радикал действует как ингибитор, а на второй – как замедлитель.

По данным ГПХ кроме моды, соответствующей низкомолекулярному полимеру, на второй стадии ингибирования появляется высокомолекулярная мода с ММ порядка 10^5 . Мода по ММ близка полимеру, полученному в неингибированной полимеризации. Это предполагает, что образование полимера, которому соответствует данная мода, происходит в результате квадратичного обрыва цепи, обычно наблюдаемого в присутствии замедлителя. При высоких концентрациях бензохинона высокомолекулярная мода вырождается. В этих условиях переход из периода индукции ко второй стадии ингибирования сопровождается увеличением ММ унимодального низкомолекулярного полимера до постоянного значения, соответствующего стационарным условиям полимеризации в присутствии замедлителя. Рост ММ обусловлен обогащением высокомолекулярной фракции низкомолекулярного полимера небольшим количеством полимера, образующегося за счет квадратичного обрыва, доля которого увеличивается с уменьшением концентрации промежуточного радикала в переходном периоде.

Работа выполнена по госзаданию, тема № 4.

*Материалы на основе
олигомеров. Синтез, структура
и свойства полимеров и
полимерных материалов*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Абдрахманова Л.А., Хантимиров А.Г., Низамов Р.К., Хозин В.Г.

Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

E-mail: laa@kgasu.ru

Производство древесно-полимерных композитов (ДПК) является одним из наиболее перспективных направлений в сегменте композиционных полимерных материалов, потенциал данного вида материала раскрыт далеко не полностью. Ключевой проблемой всех ДПК, в том числе и на основе поливинилхлорида (ПВХ) является снижение прочности при совмещении полимерной матрицы с древесными наполнителями, поэтому эти композиты нуждаются в усилении межфазного взаимодействия, что может быть достигнуто за счет использования эффективных связующих агентов. В наших работах рассмотрены и изложены механизмы усиливающего действия углеродных наноструктур различной химической природы, а также полимеризующихся неорганических золей [1, 2]. В настоящее время широкий интерес и применение находят мезопористые мезоструктурированные материалы типа МСМ-41 в качестве катализаторов, адсорбентов, селективных мембран, а также матриц для получения однородных по размеру наноструктур и большого числа функциональных композитных материалов. В данной работе мезопористый структурированный материал МСМ-41 выбран в качестве связующего агента в системе ПВХ-древесная мука. Влияние на структуру и свойства ДПК МСМ-41 отличается от выявленных закономерностей для мезопористых углеродных структур, а именно значительно более высокими значениями прочности на растяжение и изгиб, а также более, чем двукратным увеличением показателя текучести расплавов, то есть снижением вязкости композиции при переработке.

1. Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. // сборник трудов XVIII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. 2019. Т. 2. С. 67.

2. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Обухова В.Б. // сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. 2022. Т. 2. С. 153.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИАМИНОВ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Агафонов С.Н., Цегельская А.Ю., Кузнецов А.А.
*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва*
E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Газоразделительные мембраны на основе ароматических полиимидов (ПИ) обладают высокой селективностью разделения для некоторых пар газов: CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 , H_2/CO , O_2/N_2 , но проницаемость большинства ПИ мембран низкая, что ограничивает их применение. Одним из подходов для повышения проницаемости ПИ, в которых свободный объем может быть значительным, а его релаксация затруднена. В связи с этим нами синтезирована новая серия линейных жестких полностью зациклизованных ПИ на основе метил-замещенных диаминов и диангидридов ароматических карбоновых кислот (рис. 1) с логарифмической вязкостью 0.4 - 1.8 дЛ/г. Для синтеза ПИ применен

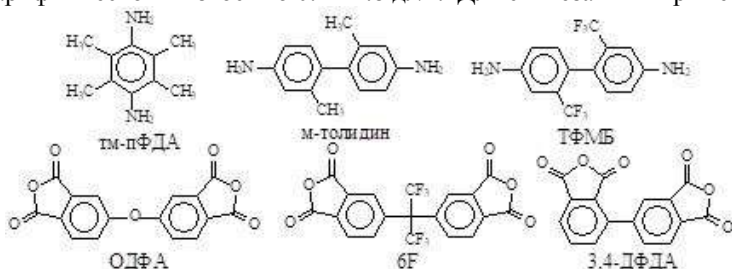


Рисунок 1. Структуры мономеров, используемых для синтеза ПИ.

разработанный ранее в ИСПМ РАН высокоэффективный метод одностадийной каталитической полициклоконденсации в активной среде (140°C, 1-2 ч). Структура и свойства ПИ охарактеризованы методами ЯМР, ИК-спектроскопии, вискозиметрии, ТГА. Почти все ПИ растворимы в амидных растворителях и CHCl_3 , и обладают пленкообразующими свойствами. На следующем этапе предполагается изготовление из полученных ПИ пленочных мембран и исследование их газоразделительных характеристик

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005. Использована приборная базы ЦКП «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ СОЕВОГО ВОСКА АЭРОГЕЛЯ ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Баскаков С.А.^{1,2}, Баскакова Ю.В.¹, Кабачков Е.Н.^{1,3}, Жидков М.В.¹, Альперович А.В.¹, Красникова С.С.¹, Черняев Д.А.¹, Шульга Ю.М.¹

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*ООО «ГРАФЕНОКС», Черноголовка, Россия*

³*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: yshulga@icp.ac.ru*

Разработана специальная технология получения композитного аэрогеля, состоящего из оксида графена и соевого воска (GO/Wax). Восстановление оксида графена проводили ступенчатым нагревом этого аэрогеля до 250°C. Аэрогель, полученный в процессе ступенчатой термической обработки rGO/Wax, исследован методами ИК и КР спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии. Термическая обработка привела к увеличению доли воска, и сопровождалась увеличением угла смачивания поверхности аэрогеля с 136.2° до 142.4°. СЭМ-анализ показал, что пространственная структура аэрогеля формируется листами оксида графена. Воск образовывал довольно крупные (200-1000 нм) агрегаты в складках листов оксида графена и небольшие (несколько нм) отложения на плоской поверхности листов. Сорбционные свойства аэрогеля rGO/Wax были изучены по отношению к восьми растворителям, нефти и нефтепродуктам. Установлено, что дихлорбензол и гексан обладают максимальной и минимальной сорбционной емкостью: 85.8 г/г и 41.9 г/г, соответственно. В случае нефти и нефтепродуктов показатели находились в пределах 52-63 г/г. Установлено, что аэрогель rGO/Wax обладает высокой устойчивостью к циклам сорбции-десорбции. В ходе циклических испытаний также был выявлен эффект набухания, который проявляется по-разному для разных частей аэрогеля.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации 124013000757-0 и 124013000692-4) с использованием УНУ «Гамматок-100» и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО ПЭНП

Бекташи Н.Р., Мамедли С.Б., Бекташи С.А., Манафов М.А.,
Искендерова Э.Г., Джафаров В.Д.

*Институт Полимерных Материалов, Министерства Науки и
Образования Азербайджанской Республики
Сумгаит, Азербайджан*

E-mail: nazimbektash@gmail.com

Создание полимеров с заранее заданными свойствами и композиционных материалов на их основе остается актуальной проблемой современного материаловедения. В связи с этим молекулярно-массовые характеристики полимеров играют ключевую роль в регулировании их свойств. Изучение влияния молекулярной массы (ММ) модификаторов на эксплуатационные свойства полимерных композиций представляет научный интерес. Представленная работа посвящена изучению влияния ММ модификатора, в качестве которого использованы сополимеры малеинового ангидрида с акриловой кислотой (МААК), на прочностные свойства композитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП, марки 10803-020) наполненным α -кварц-альбитом, минералом добываемый в Кедабекском регионе Азербайджанской Республики. Оптимальные прочностные показатели были зафиксированы при соотношении ПЭНП-наполнитель 40:60%. Для достижения поставленной цели были использованы сополимеры с различной молекулярной массой ($M_n = 800, 2100$ и 5500) с концентрацией от 2 до 5%. Указанные сополимеры МААК были синтезированы методом радикальной полимеризации в специальных лабораторных условиях в присутствии пероксида бензоила. Изучение прочностных свойств полимерных композитов показало, что, как и в предыдущих наших исследованиях, наблюдается повышение прочностных свойств при уменьшении молекулярной массы модификатора. При этом, предел прочности увеличивается от 13 до 19 МПа, теплостойкость от 110 до 135°C, а величина относительного удлинения, как и следовало ожидать, существенно падает (60-20%). Вероятно, такая ситуация связана с изменением характера взаимодействия двух несовместимых фаз и увеличением подвижности макромолекул. По теории известно, что низкая ММ полимера повышает адгезию между полимерной матрицей и наполнителем. Полученные результаты согласуются с известными теоретическими представлениями.

СВЯЗЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ С ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПЛОТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Богданова Ю.Г.¹, Борисов И.Л.², Боровик В.В.¹,

Грушевенко Е.А.², Должикова В.Д.¹

¹*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,*

²*ИНХС им. А.В. Топчиева РАН*

Москва, Россия

E-mail: yulibogd@yandex.ru

Методом смачивания в рамках двухжидкостного метода Оуэнса-Вендта-Кабли определена удельная свободная поверхностная энергия плотных полимерных мембран на основе гидрофобных аморфных стеклообразных полимеров различного строения и высокоэластичных полимеров ряда полидецилметилсилоксанов, фторалкилакрилат-замещённых полиметилсилоксанов и сополимеров полидецилметилсилоксанов и полиметилгидросилоксанов с полибутадиеном. Установлено, что основной вклад в величину поверхностной энергии всех исследованных мембран вносит дисперсионная составляющая (γ_{sv}^d). Значения γ_{sv}^d были сопоставлены с газопроницаемостью (P) плотных мембран по азоту.

Показано, что зависимости $\ln(P) = f(\gamma_{sv}^d)$ имеют линейный характер независимо от фазового состояния полимера. Углы наклона этих зависимостей для стеклообразных и высокоэластичных полимеров противоположны по знаку, что согласуется с данными о различных моделях сорбции молекул газа на их поверхности. Линейная корреляция $\ln(P) = f(\gamma_{sv}^d)$ также прослеживается для плёнок одного и того же полимера, сформированных поливом из растворов с использованием различных растворителей. Полученные результаты могут быть использованы для экспрессного прогноза газопроницаемости плотных мембран. При этом в случае мембран на основе высокоэластичных полимеров зависимости $\ln(P) = f(\gamma_{sv}^d)$ следует строить для каждого класса. Вопрос об индивидуальном характере зависимостей $\ln(P) = f(\gamma_{sv}^d)$ для определённых классов стеклообразных полимеров пока остаётся открытым.

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1) в части определения удельной свободной поверхностной энергии мембран; и Госзадания ИНХС РАН в части синтеза и определения газотранспортных свойств мембран.

ПОЛИМЕРЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И РАСТВОРОВ ФОСФАТОВ МЕДИ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Борисов С.В., Шаповалова Д.А., Любибогов А.А.,
Ваниев М.А., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*

E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных смол, как правило, горючи. Для ее снижения в рецептуру вводятся фосфор- и азотсодержащие соединения. Кроме того, в литературе имеются сведения о способности металлической меди ингибировать радикальные процессы в конденсированной фазе. Нами было предложено использовать растворы фосфатов меди и аммония в фосфорной кислоте в качестве реакционноспособных антипиренов эпоксидных олигомеров, что и стало целью данной работы.

Содержание обозначенных растворов варьировалось от 0.25 до 8.0 % масс. по отношению к связующему, включающему смолу ЭД-20 и триэтилентетрамин.

Наилучшими значениями физико-механических величин характеризуются образцы, содержащие 1.5 % масс. раствора – разрушающее напряжение и модуль упругости при статическом изгибе достигают 89.2 МПа и 3.9 ГПа соответственно. Значение кислородного индекса при этом не превышает 25.1 % об. В результате рентгеновской дифракции в материале было зафиксировано некоторое содержание кристаллической фазы, которую нельзя идентифицировать как фосфат меди или аммония, в том числе кислоты.

При использовании растворов фосфатов меди и аммония в фосфорной кислоте в качестве отвердителя (без триэтилентетрамина) значения кислородного индекса полученных образцов достигают 33.6 % об. Горение их сопровождается высоким интумесцентным эффектом: коэффициент вспучивания превышает 74. Уровень физико-механических характеристик данной серии образцов существенно выше: разрушающее напряжение и модуль упругости при статическом изгибе достигают 106 МПа и 4.2 ГПа соответственно.

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 17/634-24.

НОВЫЕ ТЕРМООТВЕРЖДАЕМЫЕ ДИИМИДЫ С КОНЦЕВЫМИ ПРОПАРГИЛОВЫМИ ГРУППАМИ

Боченков В.С.¹, Шамсутдинова Р.Н.¹, Рыжков А.И.¹, Баклагин В.Л.²,
Цегельская А.Ю.¹, Абрамов И.Г.², Бузин А.И.¹, Кузнецов А.А.¹.

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

²*Ярославский государственный технический университет,
г. Ярославль, Россия*

E-mail: v.bochenkov@ispm.ru

Методом одностадийной высокотемпературной каталитической конденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с N-BOC-(4-пропаргилокси)анилином (АПР) в расплавленной бензойной кислоте синтезирована серия новых термоотверждаемых димидов, содержащих концевые пропаргилловые группы. Структура полученных соединений изучена методами ¹H ЯМР и ИК-спектроскопии. Термические свойства термоотверждаемых олигоимидов оценены с использованием методов ДСК и ТМА. Исследовано влияние симметричности серединного бис-имидного фрагмента, полученного из изомерных диангидридов дифенилтетракарбоновой кислоты ((2,3,3',4'-ДФТК и 3,4,3',4'-ДФТК), на физико-химические характеристики диимидов. Аналогичное сравнение свойств проведено также для пары новых пропаргилсодержащих диимидов, синтезированных из 4,4-бифенилендиоксидифталевого и 3,4-бифенилендиоксидифталевого диангидридов. Термические свойства и растворимость в органических растворителях существенно зависят от строения центрального бис-имидного фрагмента. Несимметричность бис-имидного фрагмента, полученного из изомерных диангидридов дифенилтетракарбоновой кислоты (3,4-ДФДА и 3,4-БФОДА), придает диимидам растворимость в амидных растворителях. Для изученных диимидов наблюдаются практически совпадающие значения температуры плавления и начала отверждения. Несмотря на узкое технологическое окно или отсутствие широкого технологического окна, синтезированные диимиды можно перерабатывать в пластины методом прессования при 280-300°C.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 22-23-01173) и частично по госзаданию Министерства высшего образования и науки РФ, тема FFSM-2024-0005. Использовано оборудование ЦКП «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТА ЦИНКА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ДИСПЕРСИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Варгасова С.В., Терешко А.Е.

Ярославский государственный технический университет,

Ярославль, Россия

E-mail: svetvargasova@yandex.ru

Ввиду ужесточающихся экологических требований органоразбавляемые лакокрасочные материалы стараются заменить водно-дисперсионным. Но до сих пор высокой противокоррозионной защитой обладают материалы с использованием токсичных растворителей. При этом эффективные противокоррозионные материалы содержат в своем составе токсичные хроматы, которые негативно влияют на здоровье человека и окружающую среду. Разработка водно-дисперсионного материала с нетоксичным противокоррозионным агентом могла бы решить весь спектр возникающих проблем. Вследствие чего, целью исследований является разработка технологии и рецептуры получения противокоррозионных водно-дисперсионных материалов с нетоксичными пигментами.

Объектами исследования являются водная дисперсия поливинилацетата (ПВА) и фосфат цинка.

Чтобы оценить влияние фосфата цинка на агрегативную устойчивость и свойства покрытий, сформированных из дисперсии ПВА, проводились исследования поверхностной энергии полученных покрытий [1]. Дисперсию ПВА совмещали с водной вытяжкой фосфата цинка. Покрытия получали при различном времени экспозиции полученных систем. Показано, что происходит изменение поверхностной энергии за счет увеличения полярной составляющей в течении 10 суток экспозиции, что свидетельствует о перераспределении в системе поверхностно-активных веществ (ПАВ), стабилизирующих дисперсию [2]. Микроскопические исследования подтверждают наличие более крупных агрегатов в системе при данном времени экспозиции. Таким образом, показано влияние фосфата цинка на свойства получаемых водно-дисперсионных материалов, что необходимо учитывать при их разработке.

1. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.

2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.

ПОСТРАДАЦИОННОЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СДВИГОВОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Вечкутова А.В.^{1,2}, Аллаяров С.Р.¹, Демидов С.В.¹

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

²*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева,*

Самара, Россия

E-mail: vchktv@yandex.ru

Обсуждаются результаты изучения влияния гамма-радиации на высокотемпературное сдвиговое измельчение, с целью создания способа переработки термопластов на примере полипропилена (ПП) и смесей полипропилена с полиэтиленом.

Влияние гамма-радиолиза на переработку полиолефинов методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВТСИ) мало изучено, что не способствует широкому распространению данного способа переработки полимеров на практике [1]. Результаты экспериментов показали, что под действием гамма-радиации происходит аморфизация ПП, что снижает энергозатраты на переработку и оптимизирует процесс ВТСИ. По использованной методике были получены спеченные из порошков переработанных полиолефинов пресс-заготовки, характеризующиеся удовлетворительной монолитностью, что позволяет в дальнейшем разработать методику получения тонкодисперсного порошка полиолефинов их смеси методом ВТСИ из полимерных отходов с использованием предварительного гамма-облучения. Радиолиз на воздухе приводит к появлению кислородсодержащих групп у полиолефинов, что увеличивает гидрофильность вторичного ПП, т.е., пострадиационное ВТСИ может быть использовано как эффективный способ функционализации вторичных полиолефинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 124013000722-8 с использованием УНУ «Гамма-100 ФИЦ ПХФ РАН».

1. Allayarov S.R., Confer M.P., Demidov S.V., Malkov G.V., Bogdanova S.A., Shaimukhametova I.F., Nikolsky V.G., Perukhin Yu.V., Podvalnaya Yu.V., Zyukin I.V., Dixon D.A. // Polymer. 2021. V. 237. № 124342. P. 1-37.

СВОЙСТВА ЭПОКСИАНГИДРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ ОЛИГОИМИДОМ

Вяткина М.А.¹, Горбаткина Ю.А.¹, Корохин Р.А.¹, Солодилов В.И.¹,
Петрова Т.В.¹, Третьяков И.В.¹, Сторожук И.П.²

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики РАН,
Москва, Россия*

²*Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и
вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
E-mail: maria26396@gmail.com*

Современные эпоксидные композиционные материалы (КМ) часто производят на основе связующих, модифицированных термостойкими термопластами, которые повышают теплостойкость матриц и их прочность при различных видах нагружения, однако усложняют процесс изготовления КМ. В настоящее время идёт поиск альтернативных модификаторов, одними из которыми могут стать реакционноспособные термостойкие олигомеры. Они встраиваются при отверждении в эпоксидную сетку, образуя однофазную матрицу.

В данной работе впервые исследованы эпоксанигидридные связующие, модифицированные олигоимидами с концевыми реакционно-способными ангидридными группами. Рассмотрены четыре модификатора. Оценена их совместимость с ангидридом. Для систематического изучения выбран тот, который лучше всего совмещается с ангидридом. Его добавляли в связующее в количестве 5 – 17% от массы эпоксидной смолы. Для исследованных модифицированных связующих рассчитаны составы, обеспечивающие стехиометрическое соотношение эпоксидных и ангидридных групп. Изучение вязкости эпокси-олигоимидных связующих в широком диапазоне температур и скоростей сдвига показало их хорошие технологические свойства. Отверждённые матрицы обладают повышенной теплостойкостью, значительно более высокой адгезионной способностью (наблюдается синергизм адгезионной прочности), улучшенной трещиностойкостью. Однако улучшения их прочности и модуля упругости при квази-статическом и динамическом нагружении (по сравнению с исходной матрицей) не наблюдается. Насколько полученные результаты характеризуют оптимальные возможности нового вида модифицирования покажут дальнейшие эксперименты.

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ КЛЕЯ-ГЕРМЕТИКИ

Галимзянова Р.Ю., Лисаневич М.С., Хакимуллин Ю.Н.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E mail: galimzyanovar@gmail.com

Однокомпонентные реакционноспособные клея-герметики в настоящее время достаточно перспективная область развития клеевых и герметизирующих материалов. Создание таких клеев-герметиков стало возможным и получило развитие, в том числе и благодаря использованию реакционноспособных соединений с концевыми изоцианатными и силантерминированными группами, способными образовывать химические связи между собой за счет реакции с молекулами воды. Использование форполимеров с концевыми изоцианатными группами имеет несколько ограниченное использование, так как в случае получения герметиков толщиной более 0.5 мм возможно образование дефектов с выделением углекислого газа в виде пузырей. Более универсальным оказалось использование форполимеров с концевыми силантерминированными группами исключающих наличие таких дефектов. Алкоксигруппы силана (Si-O-R) легко гидролизуются с образованием силанольных групп (SiOH), которые уже активно реагируют между собой, образуя пространственную сетку в объёме полимера. Одно из важных преимуществ герметиков и клеев на основе силанмодифицированных полимеров – их однокомпонентность.

В Казанском национальном исследовательском технологическом университете более чем 10 лет ведутся исследования по изучению свойств и разработке однокомпонентных реакционноспособных клеев-герметиков на основе бутилкаучука, бутадиен-нитрильного каучука, этиленпропиленового каучука. На основании проведенных исследований разработаны герметизирующие материалы с улучшенным комплексом свойств для герметизации первого контура стеклопакетов, масло-бензостойкие герметики для герметизации топливных баков, краевые герметики для герметизации стыков рулонной кровли и др.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО И РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ МАРКИ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гапанович М.В.^{1,2}, Кольцов Е.Н.^{1,3}, Луценко Д.С.^{1,2}, Поликарпов Д.С.¹,
Калимуллина Д.Р.^{1,2}, Рабенек Е.В.¹, Демидов С.В.¹, Аллаяров С.Р.¹

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

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

³*Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

E-mail: gmw1@mail.ru

Полиимидные пленки находят широкое применение для создания гибкой электроники, в том числе для космических аппаратов и окон ионизационных камер. Как правило, для этого используется полиимид марки «Kapton» производства DuPont, который в Россию в настоящее время не поставляется. В последнее время компанией «Эстраком» стали производиться пленки, позиционируемые как аналоги Kapton. В данной работе исследовано влияние повышенных температур, а также различных доз γ -излучения на механические свойства полиимидных пленок марок «ПМ», «ПМ-А» и «МП-БУ», производимых данной компанией. Отжиг пленок проводился в среде азота в диапазоне температур $T=50\div450^\circ\text{C}$ 30 мин. Облучение образцов γ -лучами ^{60}Co дозой $350\div2000\text{ кГр}$ проводили на установке УНУ «Гамматок-100» ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Мощность дозы облучения 1.8 Гр/с . Исследование механических характеристик проводилось в соответствии со стандартом ASTM D882: «Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting». Было установлено, что прочность на разрыв у всех исследованных пленок меньше таковой для полиимида марки «Kapton» [1] и максимальна для «ПМ-БУ». При этом для всех пленок при проведенном нами отжиге и облучении не наблюдалось существенного ухудшения механических свойств.

Работа выполнена при поддержке фонда содействия инновациям, договор 2ГУПКЭС18/91741 от 26.12.2023 г.

1. Masakatsu K., Hiromichi S., Hirotaro K. // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1984. V. 22. P. 1979.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОН-УРЕТАНОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ

Гильмутдинов А.Ф., Ибрагимов М.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*

E-mail: azat@savrin.ru

Силикон-уретановые полимеры представляют собой материалы, которые сочетают свойства силиконов и полиуретанов [1]. Они создаются путем образования взаимопроникающих сеток. Это позволяет использовать полимеры в различных отраслях промышленности, включая автомобильную, строительную и медицинскую, благодаря их высокой эластичности, устойчивости к воздействию внешней среды и отличной адгезии к различным поверхностям.

Данные полимеры обладают улучшенной прочностью и способностью к амортизации по сравнению с традиционными материалами, что делает их более эффективными в поглощении механических нагрузок и вибраций. Эти полимеры устойчивы к воздействию агрессивных химических веществ, таких как кислоты и щелочи, а также к высоким температурам.

Целью настоящей работы являлось исследование физико-механических свойств ненаполненных силикон-уретановых полимеров на основе силоксанового каучука СКТН-А и уретанового форполимера СКУ-ПФЛ-100, полученных при смешении и отвержденных рассчитанным количеством отвердителем АДЭ-3, подбор оптимальных соотношений компонентов, а также сравнение с отвержденными контрольными образцами на основе СКТН-А и СКУ-ПФЛ-100.

Установлено оптимальное массовое соотношение компонентов которое составляет 3 : 1 (СКТН-А : СКУ-ПФЛ-100). Также оптимальным для этой системы является введение 10% масс. отвердителя.

В результате исследования определены физико-механические показатели у полученного образца полимерного материала. Наблюдается повышение условной прочности при растяжении на 40%, по сравнению с контрольными образцами.

1. Петлин И.А., Созонов Р.В., Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н. // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 4. С. 12.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УФ-ОТВЕРЖДАЕМОЙ АЛКИДНО-СИЛОКСАНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Голубев А.А., Галкин А.А., Щербина А.А.

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

E-mail: temagol20@gmail.com

На сегодняшний день композиции на водной основе привлекают большое внимание у промышленных предприятий и научных организаций ввиду экологичности, низкой стоимости относительно материалов на основе органических растворителей и растущему потребительскому спросу на экологически чистые лакокрасочные материалы. Водоэмульсионные алкидные системы способны отверждаться за счет протекания окислительной полимеризации, однако процесс отверждения требует более длительного времени из-за абсорбции или осаждения сиккативов. В настоящей работе мы представляем получение УФ-отверждаемой алкидно-силоксановой композиции на водной основе. Процесс отверждения такой системы протекает по механизму тиол-еновой клик реакции между -SH группами олигоорганосилоксана и двойными связями -C=C- алкидного олигомера, что позволяет сократить время отверждения до 10 минут [1].

В данной работе для получения водных эмульсий использовался алкидный олигомер на основе жирных кислот таллового масла и олигомер на основе 3-меркаптопропилтриметоксисилана в соотношении 1 к 1 по массе. В качестве поверхностно-активных веществ использовались ОП-7 и лаурилсульфат натрия, для увеличения стабильности коллоидной системы процесс эмульгирования проводили с использованием 1%-го раствора поливинилового спирта.

Агрегативную устойчивость эмульсии оценивали по изменению распределения частиц по размерам. Методом динамического рассеяния света были определены гидродинамические радиусы частиц эмульсии и их распределение при хранении материала в течение 7, 14, 28, 45 и 90 дней. На протяжении всего времени исследования гидродинамический радиус частиц эмульсий находился в диапазоне 132 ± 34 нм, однако происходило увеличение полидисперсности с 0,29 до 0,35.

1. Golubev A.A., Baranova K.S., Bazhanov D.A., Khasbiullin R.R., Shcherbina A.A., Soldatov M.A. Preparation and study of novel uv-curable alkyl-siloxane coating materials. // J. Appl. Polym. Sci. 2024.

СИНЕРГИЗМ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ «ВОЛОКНО – МОДИФИЦИРОВАННОЕ ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ»

Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г.
*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,*
E-mail: viva@chph.ras.ru

Синергизм адгезионной прочности наблюдается в ряде случаев при взаимодействии модифицированных (многокомпонентных) связующих с волокнами. В данной работе он рассмотрен в адгезионных парах, компоненты которых могут служить армирующим наполнителем и связующим при создании армированных пластиков конструкционного назначения. При производстве композитов, как правило, используются модифицированные эпоксидные матрицы. Модификаторами служат: активные разбавители, гибко- и жёсткоцепные полимеры, смеси полимеров, мелкодисперсные наполнители различной природы (металлические, минеральные, органические и т.п.) с частицами различной формы и размеров, в т.ч. наноразмерными. В последние годы пытаются модифицировать эпоксидные олигомеры олигомерами другой природы.

Отверждённые модифицированные эпоксидные матрицы обладают одно- или двухфазной структурой. Синергизм адгезионной прочности наблюдается и у тех, и у других. Приведены примеры синергизма при взаимодействии смол ЭД-20 и ЭД-22, модифицированных мелкодисперсными наполнителями или жёсткоцепными термопластами, со стеклянными и стальными волокнами. Значения сдвиговой адгезионной прочности определялись методом «pull-out». Её зависимости от концентрации модификатора (5–30% масс.) описываются монотонно возрастающими кривыми или кривыми с максимумом.

При объяснении полученных результатов предполагалось, что синергизм адгезионной прочности зависит от структуры и морфологии модифицированной матрицы (от них зависят условия возникновения и формирования опасных дефектов и, соответственно, условия зарождения и распространения трещин, ответственных за разрушение соединений), а также от природы модификатора, его молекулярной массы и концентрации.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЯГКОГО БЛОКА НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНАДИПИНАТА И ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА

Горбунова М.А., Анохин Д.В., Абукаев А.Ф., Иванов Д.А.

*Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

E-mail: mflute2008@yandex.ru

В работе исследовано влияние структуры мягких блоков на кристалличность и фазовое разделение частично-кристаллических мультиблочных термочувствительных полиуретанов (ТПУ) на основе полибутиленадипинат (ПБА) диола, поли-ε-капролактон (ПКЛ) диола и их смеси. По данным термического и структурного методов анализа, скорость роста кристаллов и степень кристалличности ПБА либо ПКЛ снижается с увеличением доли второго полиэфира и достигают минимума при эквимольной смеси ПКЛ/ПБА, при этом улучшаются эластичные свойства образцов. Образцы ТПУ с высоким содержанием ПКЛ демонстрируют повышенную кристалличность, но более низкую температуру плавления по сравнению с ТПУ, содержащего в основном мягкий блок ПБА. Кристаллизация ТПУ при температуре ниже комнатной приводит к увеличению общей кристалличности и изменению фазового состава блока ПБА. Различие в частично-кристаллической морфологии и кинетике кристаллизации можно объяснить эффективностью разделения фаз и плотностью водородных связей между мягкими и жесткими блоками. Результаты показали, что соотношение двух кристаллизующихся полиэфиров в сочетании с выбором температуры кристаллизации позволяет независимо контролировать температуру плавления и общую степень кристалличности ТПУ. Это существенно влияет на механические характеристики материалов. Влияние добавления второго кристаллизующегося полиэфира на поведение кристаллизации, фазовый состав и механические свойства ТПУ обсуждается впервые.

Работа выполнена по теме Государственного задания FFSG-2024-0010, № государственной регистрации 124013000757-0

ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ С АРХИТЕКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО РАЗРУШЕНИЯ ГЕЛЯ ГРП

Графская К.Н.,¹ Ульянова А.А.¹, Балтаева М.Б.¹, Калгаонкар Р.А.²

¹Арамко Инновейшнз, Москва, Россия

²Сауди Арамко, Дахран, Саудовская Аравия

E-mail: kseniia.grafskaia@aramcoinnovations.com

Гидроразрыв пласта (ГРП) является наиболее эффективной технологией интенсификации добычи углеводородов путем создания сетки трещин за счет воздействия значительного давления, создаваемого нагнетанием геля, проппанта и дополнительных агентов в горные породы. Идеальные жидкости для ГРП обладают особыми свойствами: оптимальная вязкоупругость для возникновения и распространения трещины, способность доставлять проппант в трещины и деградация для свободной фильтрации деструктурированного геля и выноса его из скважины на поверхность.

Для контролируемой деградации геля используют агенты – разрушители (РГ). Выбор подходящего типа РГ важен для достижения успешности операции ГРП. Окислители одни из наиболее часто используемых РГ. Для максимальной эффективности деструкции гелевой структуры необходимо контролировать высвобождение РГ, например, путем его инкапсуляции внутри жесткой оболочки.

Мы использовали микрофлюидную систему (рис.1а) для создания микрокапсул типа ядро-оболочка, в которых ядро содержит РГ, а оболочка представляет собой сшитую полимерную сетку, полученную с помощью фотополимерной смолы (рис.1б). Механизм разрушения геля ГРП заключается в следующем: микрокапсулы вводятся в систему и доставляются в трещину вместе с проппантом. Далее при закрытии трещины возникающее напряжение вызывает разрушение оболочки микрокапсул, что в свою очередь приводит к высвобождению РГ.

В ходе работы были произведены подбор оптимальных условий на микрофлюидной системе, а также анализ полученных микрокапсул с помощью оптической микроскопии, ИК и ТГА методов.

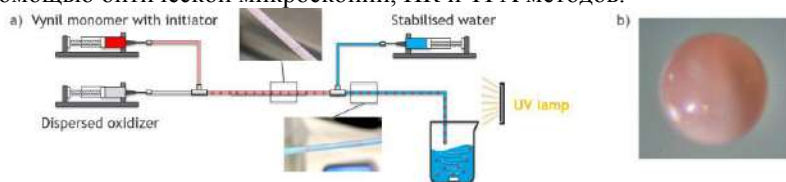


Рис. 1 Схема микрофлюидной системы (а) для получения полимерных микрокапсул с архитектурой ядро-оболочка (б).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОГО ЭФИРА.

Гриневич Т.В.¹, Придатченко М.Л.², Горшков А.В.¹

¹ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Институт энергетических проблем химической физики
им. В.Л. Тальрозе ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия

E-mail: grin@chph.ras.ru

Ранее, при исследовании полимеризации эпихлоргидрина и окиси пропиленна на каталитической системе $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ в присутствии эфиров нами было показано, что в среде эфира реакция идет с образованием диглима с концевыми группами соответствующего эфира [1].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса полимеризации аллилглицидилового эфира (АГЭ) в среде диэтилового эфира (**эфир**).

Для исследования состава продуктов полимеризации АГЭ был применен метод масс-спектрометрии ("AmaZon SL" Bruker Daltonics, Германия).

Проведенные исследования показали, что в процессе полимеризации АГЭ в широком диапазоне концентрации эфира наряду с диэтиловым эфиром олигоАГЭ (диглимом) в продуктах реакции присутствуют макроциклы.

Ранее методом ^{19}F ЯМР спектроскопии было показано, что полимеризация эпихлоргидрина (**ЭХГ**), в присутствии эфира идет на активном центре цвиттер-ионной природы, где основными продуктами реакции являются циклы [2].

Полученные результаты по полимеризации АГЭ в присутствии эфира согласуются с представлениями о цвиттер-ионной природе активного центра. Снижение доли диглима в этом случае может быть связано со стерическим фактором, заложенным в самой структуре мономера.

Работа выполнена в рамках Госзадания 122040500069-7.

1. Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Соловьянов А.А. // Высокомолек. соед. 2003. В. Т.45. № 10. С. 1779.

2. Гриневич Т.В., Соловьянов А.А., Виноградов Д.Б., Булатов П.В., академик Берлин А.А. // Докл. РАН. 2015. Т. 462. № 3. С. 303.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ABS/ЛИГНИН

Гришанович И.А., Кожевников А.Ю.
*Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия*
E-mail: i.grishanovich@narfu.ru

ABS-пластик – перерабатываемый ударопрочный технический термопласт. Основным недостатком ABS является разрушение при воздействии УФ-излучения (фотодеградация). Снижение фотодеградации данного материала возможно с помощью добавок лигнина (как УФ-поглощающего агента). В этом исследовании мы сравнили свойства композитов из смеси ABS/лигнин до и после ультрафиолетового воздействия в течение 250 часов.

Нами были получены образцы композитов с различным содержанием лигнина. Оценка снижения фотодеградации проводилась на основе сравнения механических свойств, интенсивности пиков продуктов фотодеградации по ИК-Фурье спектроскопии, структура продукта деградации идентифицирована с помощью 2D-ЯМР спектроскопии.

Результаты показали, что добавление лигнина в матрицу ABS приводит к снижению фотодеградации во всех исследуемых образцах. Для образцов с лигнином наблюдались немного пониженные механические характеристики, однако для этих образцов были характерны более низкие интенсивности полос поглощения карбонильных, карбоксильных и эфирных связей, появляющихся после УФ-воздействия по данным ИК-Фурье спектроскопии. Кроме того, после УФ-воздействия по данным HSQC-ЯМР были обнаружены новые кросс-пики которые предположительно отнесли к продукту фотодеградации представленному на рисунке 1.

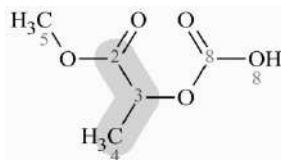


Рисунок 1. Идентифицированный продукт деградации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства экономического развития, промышленности и науки Архангельской области, соглашение № 6 от 23.04.2024 г.

САМООРГАНИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ КЛИНООБРАЗНЫХ МЕЗОГЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

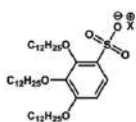
Гурьева Л.Л.¹, Курмаз С.В.¹, Анохин Д.В.^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

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

E-mail: gurieva@icp.ac.ru

Актуальность разработки ион-проводящих полимерных мембран обусловлена созданием современных топливных элементов для водородной энергетики. Химически стабильные, по сравнению с нафиемом, мембраны могут быть получены на основе амфифильных клинообразных мезогенов, молекулы которых состоят из жестких гидрофильных и мягких гидрофобных алкильных блоков, способных к самоорганизации с формированием сетки гидрофильных каналов заданной морфологии для транспортировки ионов. Настоящая работа посвящена синтезу, изучению фазового поведения и свойств новых клинообразных мезогенов - ассиметричной 2,3,4-трис(додецилокси)-бензолсульфоновой кислоты (ТДОБСН) и ее натриевой, литиевой и пиридиновой солей (см. формулу, где $X^+ = H^+, Na^+, Li^+$ и $[C_5H_5NH]^+$). Методами РСА и ДСК показано образование в пленках мезогенов



различных супрамолекулярных структур – смектических, колончатых, примитивных и гироидных кубических фаз с гидрофильными каналами. Установлено влияние внешнего магнитного поля, в сочетании с термической обработкой, на фазовый состав и ориентацию мезофаз. Показана возможность получения механически стабильных мембран, имеющих супрамолекулярную структуру мезогенов, используя в качестве шаблона мезопористый сетчатый сополимер N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля. В нанопорах сополимера формируются упорядоченные структуры, близкие к неравновесным структурам в объеме. Отжиг вблизи температуры изотропизации приводит к необратимому разрушению структуры мезогена в объеме шаблона, что указывает на резкое снижение скорости формирования мезофазы геометрическими размерами пор.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013000757-0 / 124013000722-8 и с использованием оборудования Аналитического ЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ ДЛЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИХ ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Давлетбаева И.М., Зыонг Т.М., Сазонов О.О.

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

Полиуретаны представляют собой полимеры, на базе которых можно создать материалы с широким диапазоном эксплуатационных показателей. Перспективными с точки зрения областей применения, возможности многократной переработки и влияния на надмолекулярную структуру являются сегментированные полиуретаны (СПУ). Такие полиуретаны могут быть использованы в качестве термоэластопластов или в растворённом состоянии.

В данной работе было исследовано влияние металлокомплексного связывания на надмолекулярную организацию и обусловленные этим физико-механические и электрофизические свойства СПУ. В качестве координирующих центров были использованы продукты взаимодействия хлорида меди(II) с N,N'-диэтилгидроксиламином (CuCl_2 -ДЭГА). Предварительно была исследована система CuCl_2 -ДЭГА. Установлено, что CuCl_2 реагируют с ДЭГА в эквимольных количествах. Структура ДЭГА в ходе окисления с участием CuCl_2 претерпевает значительные изменения в ходе реакции, превращаясь в нитрон. Удельное объёмное электрическое сопротивление (ρ_v) CuCl_2 -ДЭГА по мере роста содержания в её составе CuCl_2 уменьшается в 1000 раз. Введение CuCl_2 -ДЭГА в СПУ как в процессе его синтеза, так и в виде его раствора в ТГФ приводит к понижению ρ_v в 10000 раз, уже начиная с 0.1 масс.% содержания в составе СПУ. При этом наблюдается заметный рост прочности и эластичности, модифицированных таким образом сегментированных полиуретанов (МКСПУ). Исследованы закономерности формирования надмолекулярной структуры МКСПУ.

Благодарность: Грант в форме субсидий программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 13 мая 2021 года № 729 «О мерах по реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

РЕДИСПЕРГИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА И 2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Дерновая Е.С.¹, Филатов С.Н.¹, Папиров Р.В.²

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

²*АО «Концерн «Автоматика», Москва, Россия*

E-mail: dernovaya_es@mail.ru

Современные требования к строительным смесям и материалам на их основе способствуют развитию и усовершенствованию технологии производства компонентов строительных смесей на базе отечественного сырья. В связи с чем, актуальным направлением исследований является разработка редиспергируемых полимерных порошков (РПП), так как основная часть производственных затрат приходится именно на их долю.

РПП получали эмульсионной сополимеризацией винилацетата и 2-этилгексилакрилата в присутствии стабилизатора поливинилового спирта и инициатора персульфата аммония с последующей распылительной сушкой полученной дисперсии.

Разработка оптимальных путей синтеза дисперсий сополимеров на этапе эмульсионной сополимеризации мономеров, константы реакционной способности и водорастворимость которых значительно отличаются, позволяет получать полимерные добавки с необходимыми функциональными свойствами.

Изучено влияние режимов проведения эмульсионной сополимеризации и присутствия цинксодержащих соединений на ключевые параметры РПП - температуру стеклования и минимальную температуру пленкообразования.

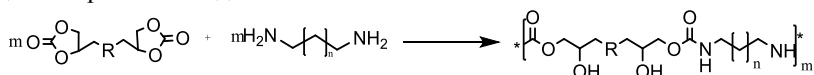
Выяснено, что наибольшее влияние на снижение ключевых параметров РПП на основе сополимера винилацетата и 2-этилгексилакрилата оказывает присутствие $ZnCl_2$ на стадии синтеза дисперсии сополимеров. Полученный РПП апробирован в составе клеевой цементсодержащей строительной смеси. Введение полученной полимерной добавки на уровне 1.5 масс. % позволило повысить адгезионную прочность клеевого соединения в нормальных условиях в 3 раза.

ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ АМИН/ЦИКЛОКАРБОНАТ НА СВОЙСТВА НЕИЗОЦИАНАТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Джалмуханова А.С., Гришук А.А., Карпов С.В., Перепелицина Е.О.,
Бадамшина Э.Р.

*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия
E-mail: jalm@icp.ac.ru*

Полиуретаны (ПУ) обладают превосходными физико-механическими свойствами и широко используются в различных областях промышленности. Традиционно ПУ получают при взаимодействии диизоцианатов с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями. Диизоцианаты и их изоцианатсодержащие производные относятся к классу высокореакционноспособных токсичных соединений, которые при воздействии на организм могут вызвать различного рода дерматиты и проблемы с дыхательной системой человека. Кроме того, использование токсичного фосгена при синтезе изоцианатов также является существенным минусом для использования изоцианатов в качестве сырья для ПУ. Все эти недостатки, связанные с изоцианатами, можно нивелировать используя неизоцианатный метод получения ПУ. Наиболее известный путь синтеза полиуретанов без использования изоцианатного сырья заключается во взаимодействии бис-циклокарбонатов с диаминами:



В настоящей работе методом карбоксилирования диглицидового эфира 1,4-бутандиола (ДГЭБД) синтезирован его бис-циклокарбонат. На основе этого бис-циклокарбоната и этилендиамина при различном мольном соотношении амин/циклокарбонат получен ряд неизоцианатных ПУ (НИПУ). Свойства синтезированных НИПУ были проанализированы комплексом современных физико-химических методов исследования. Установлено, что мольное соотношение амин/циклокарбонат оказывает заметное влияние на свойства целевого НИПУ.

Работа выполнена по теме Государственного задания, №124013000722-8.

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЯЗКОСТИ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПКМ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Донецкова Л.Ю., Буравов Б.А., Соломахин С.М., Дроздов Е.В.,
Хапчаева К.О., Тужиков О.И., Тужиков О.О.

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*

E-mail: lovedonetskova@mail.ru

Согласно указам президента РФ, постановлениям Правительства РФ о развитии российской промышленности инновационный концепт «Полимерные композиционные материалы (ПКМ)» входит в «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», что определяет актуальность поиска новых видов связующих для ПКМ, получаемых, в то числе, методом вакуумной инфузии.

При производстве ПКМ указанным методом важным технологическим параметром связующего является его вязкость. Установлено, что матрица на основе связующих с вязкостью до 500 мПа·с обеспечивает повышенный уровень прочностных и деформационных свойств композита. Учитывая вышесказанное, целью работы является оптимизация вязкости фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатных связующих и их смесей для получения ПКМ пониженной горючести методом вакуумной инфузии.

Методом ротационной вискозиметрии были определены вязкости трёх типов связующих ФОЭМ-1,-2,-3, отличающихся строением, и их смесей. На основании полученных данных были построены математические модели и графические отклики функций температурных зависимостей, определены области скоростей сдвига, при которых жидкости ведут себя аналогично ньютоновским.

Аналогично были получены математические модели изменения прочностных характеристик, позволяющих моделировать свойства от состава смесей.

Установлен факт получения полимеров, характеризируемых в 1.5 раза большими прочностными характеристиками по сравнению с исходными метакрилатами.

Работа выполнена в рамках разработки новых полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов со специальными свойствами для перспективных автономных и беспилотных аппаратов (FZUS-2024-0001).

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕЦ-7-ЕНА

Ершов А.А., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р.
*Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН
Черноголовка, Россия*
E-mail: ershov.artem@phystech.edu

Интерес к полиакрилонитрилу объясняется возможностью получения из этого полимера разнообразных волокон, в том числе углеволокна – материала, обладающего уникальными свойствами. Радикальная полимеризация АН достаточно подробно описана и промышленное производство ПАНа основано именно на этом методе.

В свою очередь, анионная полимеризация АН изучена относительно мало, при этом она обладает рядом преимуществ по сравнению с радикальной: возможностью проведения процесса при низких температурах с высокими выходами полимера и поэтому потенциально пригодна для использования в промышленном производстве ПАНа.

В данной работе проводили исследование механизма и кинетики анионной полимеризации акрилонитрила под действием инициатора 1,8-дiazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (ДБУ) в растворителе (ДМСО) с различным содержанием влаги относительно концентрации ДБУ: 1 к 4; 1 к 2; 1 к 1; 2 к 1; 4 к 1.

Было обнаружено, что при соотношении 1 к 1 наблюдается наибольшая скорость реакции, что говорит о каталитическом действии воды. При этом измеренная методом гель-проникающей хроматографии молекулярная масса образцов так же имела максимум при данном соотношении. Однако степень разветвления увеличивалась линейно при увеличении содержания влаги, что также говорит об интенсификации водой побочных реакций.

Предположительно, как каталитический эффект, так и интенсификацию побочных реакций инициирует комплекс ДБУ-Вода, который является супероснованием в апротонных средах. Наличие данного комплекса подтверждено с помощью ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № FFSG-2024-000715:32 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Закирова Л.Ю., Миндиярова А.Т., Хакимуллин Ю.Н.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: kel118@rambler.ru

Модификация битума марки БНС 90/10 (ГОСТ 22245-90 «Лукойл») с образованием уретанового полимера проводилась непосредственно в битумной среде в результате реакции полиприсоединения между диизоцианатом и диолом. В качестве диолов использовали полиэфиры: Лапрол 3603-2-12, Лапрол 3003, лапрол 1010 (ОАО «Нижнекамскнефтехим»), а в качестве изоцианата - полимерный дифенилметандиизоцианат (ПИЦ) – IsoPMDI 92140 (Lupranat M20S).

Приготовление битум-полимерной композиции осуществляли при температуре 90°C: в нефтяной битум вводился полиэфир при постоянном перемешивании в течение 3 минут. Далее вводился полиизоцианат и перемешивание протекало при тех же условиях в течение 10 мин., после чего проходила выгрузка и испытание полученного вяжущего по стандартным показателям [1-2].

Количество ПИЦ варьировали в интервале 0÷6 масс.%. При содержании ПИЦ 2 масс.% в композиции, идет увеличение пенетрации до 70 мм⁻¹, дуктильности до 5 см, эластичности до 90%, здесь ПИЦ выполняет роль пластификатора. При увеличении содержания ПИЦ до 6 масс.%, наблюдается уменьшение показателей: пенетрации до 50 мм⁻¹, дуктильности до 3.5 см, эластичности до 60%, по-видимому идет рост плотности сшивки за счет вторичных связей. На свойства вяжущего влияют два противоположных фактора – одновременная пластификация полиэфира и отверждение полимера. Наиболее полное сшивание наблюдается с полиэфирами Лапрол-3603 и Лапрол-3003.

1. *Закирова Л.Ю.* Модифицированные гидроизоляционные термоэластопластичные материалы, диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Казань, 2005.

2. *Пузакова Е.В., Закирова Л.Ю., Вольфсон И.С., Хакимуллин Ю.Н., Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хозин В.Г.* / Влияние состава термоэластопластов на свойства модифицированных битумов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 1. С. 120-121.

ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОКАРБОНАТДИМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРИИ *О*-ХИНОНОВ КАК ИНГИБИТОРОВ

Захарина М.Ю., Арсеньев М.В., Конев А.Н.,

Шурыгина М.П., Чесноков С.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: m.zakharina@mail.ru*

Хиноны являются известными ингибиторами радикальной полимеризации. *о*-Хиноны в присутствии доноров водорода могут быть эффективными инициаторами полимеризации. Под действием актиничного излучения *о*-хиноны фотовосстанавливаются в присутствии донора водорода с образованием продуктов, которые также являются ингибиторами полимеризации. Это двоякое свойство иницирующих систем на основе *о*-хинонов, может быть положено в основу фотоуправляемого ингибирования радикальной полимеризации, что делает актуальными исследования влияния природы *о*-хинона на собственную ингибирующую способность в реакциях полимеризации.

Нами исследована кинетика термополимеризации олигокарбонат диметакрилового олигомера ОКМ-2 в присутствии серии новых 3-*трет*-бутил-6-замещённых *о*-бензохинонов. Показано, что все исследуемые *о*-хиноны являются ингибиторами или замедлителями полимеризации ОКМ-2. Зависимости скорости полимеризации ОКМ-2 от концентрации *о*-бензохинона носят ступенчатый характер. С ростом концентрации хинона скорость полимеризации уменьшается до концентрации хинона ~0.5 г/кг и далее не меняется. Показано, что ингибирующая способность *о*-бензохинонов возрастает с увеличением пространственного экранирования карбонильной группы молекулы хинона и увеличением его электроноакцепторности. Зависимость логарифма скорости полимеризации ОКМ-2 от потенциала восстановления *о*-бензохинонов носит линейный характер аналогично зависимости, найденной ранее для *п*-бензохинонов при полимеризации стирола.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА ПЕНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Коваленко К.А., Ильина М.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: ilina_ma@technolog.edu.ru

За годы своего существования фенольные пенопласты завоевали значительное внимание во многих отраслях. Применение фенолформальдегидной пены зависит от ее ячеистой структуры. Например, пенопласты с открытыми ячейками используются преимущественно в цветоводстве, гидропонике и звукоизоляции. На рост и структуру ячеек существенное влияние оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые используют для целенаправленного регулирования структуры пены и размеров пор в процессе производства пены путем снижения поверхностного натяжения между полярными поверхностями смолы и неполярным пенообразователем для облегчения смешивания до гелеобразования смолы.

В рамках данного исследования было изучено влияния природы ПАВ на гидрофильность получаемых флористических пенофенопластов. Объектами исследования выбраны два анионных и два неионогенных ПАВ. Для повышения качества пеноматериалов и равномерного распределения ПАВ в системе композиции получали путем их предварительного смешения в определенном соотношении.

Показано, что изменение соотношения ПАВ в композициях практически не влияет на водопоглощение, водопоглощающую способность, кажущуюся плотность, структуру и размер пор, количество открытых пор, однако существенно влияет на скорость водопоглощения. Применение неионогенного ПАВ с максимальным количеством этиленоксидных групп позволяет достичь максимальной скорости водопоглощения.

Полученные пены могут применяться в качестве флористической пены или среды роста растений для гидропонного проращивания семян. Рыхлость таких пен и невысокие значения разрушающего напряжения при сжатии позволяет легко проникать мягким стеблям и хрупким цветам, таким как тюльпаны, анемоны и весенние цветы.

СИНТЕЗ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРА ЭПИХЛОРИДРИНА

Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х., Чалов Т.К., Ерболова Ф.Е.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

Алматы, Республика Казахстан

E-mail: kovriginatat@mail.ru

Перспективным направлением получения новых ионообменных материалов является применение олигомеров, содержащих в составе функциональные группы с одинаковой реакционной способностью. Известны способы синтеза полифункциональных анионитов путем сополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) и бензилхлорида или бензилбромида с производными винилпиридина (2-метил-5-винилпиридин, 2-винилпиридин). Однако из-за различной реакционной способности функциональных групп мономера они обладают низкими значениями статической обменной емкости (СОЕ).

В данной работе приведены результаты исследования закономерностей образования поликонденсационных ионитов на основе олигомера эпихлоргидрина (ОЭХГ), полиэтиленполиамина (ПЭПА), полиэтиленимиона (ПЭИ) и поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП).

Изучение влияния соотношения реагирующих компонентов на свойства анионитов показало, что уже при минимальном соотношении ОЭХГ:полиамин, равном 1.0 : 0.2 происходит сшивание молекул ОЭХГ. Однако образцы отличаются низкой СОЕ, о чем свидетельствует высокое содержание остаточного хлора (25-35%) и незначительное содержание азота (3-6%).

На свойства синтезируемых анионитов существенно влияет режим отверждения геля. СОЕ достигает наибольшей величины при 80-100°C, дальнейшее увеличение температуры процесса приводит к ее снижению.

Проведено исследование сорбционной способности полученных ионитов по отношению к ионам поливалентных металлов. Показано, что аниониты на основе ПМВП селективно извлекают ионы ванадия в присутствии Cu^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} . Так, из раствора с содержанием (г/дм³): V_2O_5 – 4.3; Cu^{2+} - 0.5; Ni^{2+} - 0.5; Fe^{3+} - 0,3 сорбируется до 0.69 - V_2O_5 мг/г; Cu^{2+} - 0.1 и Fe^{3+} - 0.01 мг/г.

Работа выполнена в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова по программе BR21882220 целевого финансирования научных исследований на 2023-2025 гг., осуществляемого КН МОН РК.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКОКСИАМИНОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА ПО РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ RTA-ATRC В ОТСУТСТВИИ И ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА

Колякина Е.В., Аль-Карави Ф.Х., Калинина Д.А., Гришин Д.Ф.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*
E-mail: kelen@ichem.unn.ru

Возможность получения полимерных продуктов с ω -концевым атомом галогена по методике Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) открывает перспективы для дальнейшей функционализации макромолекул путем проведения различных превращений. Один из таких способов модификации полимерной цепи состоит в сочетании олигомерных радикалов по методу Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) в присутствии спиновых ловушек.

Нами разработаны подходы сочетания олигомерных полистирольных (ПС) и полиметилакрилатных (ПМА) радикалов в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона (ФБН) с образованием симметричных алкоксиаминов (АА) как в вакууме, так и в присутствии кислорода воздуха. Процессы сочетания проводились для полученных методом ATRP бромсодержащих олигомеров со среднечисленной молекулярной массой в диапазоне 1300 – 4000 Da. Активация макромолекул осуществлялась под действием каталитических систем на основе $\text{CuBr} : \text{Cu}(0)$ и $\text{CuBr}_2 : \text{аскорбиновой кислоты}$ в присутствии N,N,N',N'',N''-пентаметилдиэтилентриамин в широком температурном интервале 30-80°C. Установлено, что система $\text{CuBr}:\text{Cu}(0)$ в присутствии ФБН наиболее эффективна при осуществлении подхода в вакууме, а каталитическая система на основе CuBr_2 и аскорбиновой кислоты позволяет реализовывать указанный подход не только в вакууме, но и в присутствии кислорода воздуха, при этом аскорбиновая кислота выполняет одновременно роль восстановителя CuBr_2 и деоксигенатора.

Доказательством образования АА и наличия нитроксильного фрагмента в цепи полистирола и полиметилакрилата при сочетании олигомерных макрорадикалов по методу RTA-ATRC является распад АА при температуре 130°C в присутствии кислорода воздуха, приводящий к снижению молекулярной массы до исходных значений используемых олигомеров, а также получение блок-сополимеров с N-инилпирролидоном и акрилонитрилом.

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ARM FIRST НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СОДЕРЖАЩИХ ДИТИОБЕНЗОАТНЫЕ КОНЦЕВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Колякина Е.В., Шанвар С., Гришин Д.Ф.

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

E-mail: kelen@ichem.unn.ru

В последние десятилетия широко развиваются методы контролируемой радикальной полимеризации (КРП), позволяющие получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и структурой, в том числе макромолекулы, содержащие ω -концевой фрагмент. Среди известных методов КРП направление радикальной полимеризации с участием агентов обратной передачи цепи (ОПЦ) имеет несомненные достоинства в плане универсальности его применения для широкого круга мономеров и получения полимеров с заданными молекулярными массами (ММ).

Нами на основе олигомерных образцов полиметилметакрилата (ПММА) с ММ $\sim 4\text{--}10$ кДа, полученных в присутствии ОПЦ-агента – пропил-2-цианодитиобензоата (ПТБ), разработана методика получения разветвленных полимеров с использованием подхода *arm first*. Активация макромолекул, содержащих дитиобензоатные концевые фрагменты, осуществлялась под действием каталитической системы на основе бромида меди (I) при 80°C . В качестве связующих компонентов использовали бифункциональный мономер – дивинилбензол или смесь стирол – дивинилбензол в соотношении от 32:1 до 8:1.

Выявлено, что в идентичных условиях образование разветвленных полимеров протекает с более высокой скоростью при использовании низкомолекулярных образцов ПММА, содержащих дитиобензоатные концевые фрагменты. В случае исходных полимеров с более высокой ММ повышение эффективности образования разветвленных полимеров достигнуто путем увеличения концентрации всех применяемых компонентов системы.

В целом, предложенная методика *arm first* формирования разветвленных полимеров является оригинальным примером сочетания макроалкилпсевдогалогенидов в присутствии каталитической системы на основе Cu(I) . Преимущество предлагаемого подхода заключается в образовании макрорадикалов, а не новых активных радикалов в отличие от применения радикальных инициаторов на стадии реиницирования.

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЙ МОДИФИКАТОР НА ОСНОВЕ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВОГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Костромина Н.В., Малаховский С.С., Тарасов И.В., Олихова Ю.В.,
Горбунова И.Ю.

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

E-mail: kostromina.n.v@muctr.ru

Особая роль для создания композиционных материалов с необходимым комплексом принадлежит полимерной матрице – основы для армированных пластиков. Одним из путей регулирования свойств традиционных и доступных эпоксидиановых олигомеров является структурная модификация, в частности, совместимыми олигомерами, обладающими высокой функциональностью и способными встраиваться в формирующуюся сетчатую структуру. Использование функциональных модификаторов позволяет решить проблемы, препятствовавшие внедрению эпоксидных связующих в новые сферы применения. Одностадийным синтезом был получен эпоксифосфазеновый олигомер (средневесовая молекулярная масса – 900), содержащий 17-18% эпоксидных групп. Реакцию осуществляли одновременной конденсацией гексахлорциклотрифосфазена, дифенилолпропана и эпихлоргидрина в присутствии твердого гидроксида калия в среде эпихлоргидрина. Синтезируемый эпоксифосфазеновый олигомер вводили в связующее на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, в качестве отвердителя использовали 4,4'-диаминодифенилметан, который добавляли в матрицу в стехиометрическом количестве.

Ударная вязкость модифицированной эпоксидной смолы ЭД-20 проходит через максимум с увеличением содержания эпоксифосфазенового модификатора. При этом области сетки химической связи, образованные фосфазеновыми компонентами, могут являться диссипаторами энергии ударного воздействия. Установлено, что введение в состав связующего эпоксифосфазена позволяет повысить температуру стеклования на 20°C и снизить скорость распространения фронта пламени с 18 мм/с для немодифицированных составов до 2 мм/с для модифицированных. Наблюдается повышение устойчивости модифицированных отвержденных связующих к воздействию нефтепродуктов (авиационный керосин и авиационное нефтяное масло).

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ В КАРБОНИЗОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Кугабаева Г.Д.,^{1,2} Баймуратова Р.К.,¹ Голубева Н.Д.,¹ Букичев Ю.С.,¹
Кыдралиева К.А.,² Джардималиева Г.И.^{1,2}

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет), Москва, Россия*

E-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Биметаллические наночастицы Fe-Co и Fe-Ni привлекают значительное внимание в связи с их многообещающими магнитными свойствами и широким спектром возможности практического применения: в качестве носителей записи и хранения информации, каталитических систем в топливных элементах, в суперконденсаторах, литиевых батареях и т.д. Гетерометаллические полимерные нанокompозиты получены путем сокристаллизации акриламидных комплексов Fe(III) и Co(II)(Ni(II)) и их последующей полимеризации во фронтальном режиме и контролируемого термолиза формирующихся полимерных продуктов [1, 2], а также на основе продуктов термолиза координационных полимеров. В результате термических превращений мономерных и полимерных комплексов с заданным соотношением компонентов образуются наноразмерные частицы металлов или их сплавов, стабилизированные карбонизированной полимерной матрицей. Преимущество предлагаемого подхода получения биметаллических наночастиц в N-допированной углеродной матрице состоит в том, что в качестве единого молекулярного прекурсора использованы сокристаллизаты акриламидных комплексов нитратов металлов, сочетающие в одной молекуле необходимые элементы и обладающие способностью во фронтальном режиме формировать металлополимер и нанокompозит на его основе. Согласно структурным исследованиям в случае нанокompозита FeCo/C-N идентифицированы фазы твердого раствора замещения биметаллического сплава FeCo (структура Pm3m); для FeNi/C-N – Fe₃Ni со структурой Fm-3m.

Работа выполнена в рамках государственного задания, № государственной регистрации 124013000722-8 и 124013000757-0.

1. Kugabaeva G. D. et al. // *Magnetochemistry*. 2023. V. 9. 213.

2. Chaudhary P. et al. // *European Polymer Journal*. 2019. V. 112. P. 161.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Кудрявцев Я.В., Терешко А.Е.

*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: kudryavtsevyyv@ystu.ru

В связи с дефицитом металлического железа для производства железоксидных пигментов на текущий момент важной экономической и экологической задачей является возможность использования отходов промышленных предприятий. Особенно остро это касается отходов химической и металлургической промышленности. Исходя из этого, была исследована возможность применения в составе лакокрасочных материалов пигмента, полученного из отхода металлургического производства.

В качестве объектов исследования были использованы лаки на основе олигомерных связующих различной химической природы: пентафталевый, эпоксидный и алкидно-уретановый. В качестве железоксидного пигмента использовался продукт, полученный нами из отхода металлургического производства [1].

Исследована диспергируемость полученного пигмента в олигомерных средах. Установлено оптимальное время диспергирования пигмента в среде алкидного и алкидно-уретанового лака. Показано, что пигмент не диспергируется в среде эпоксидного олигомера.

Для получения пигментированного материала в качестве связующего использовали пентафталевый лак. Из пигментированных материалов с различным наполнением пигментом были получены покрытия и исследованы их физико-механические свойства. Установлено, что введение пигмента повышает твердость покрытий и прочность при растяжении, не снижая при этом эластичности и адгезии.

1. Кудрявцев Я.В., Терешко А.Е. // ЛКМ и их применение. 2024, № 5, с. 35.

ЦИКЛОГЕКСИЛАКРИЛОВЫЕ ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Кулиева И.М., Алиева Р.В., Ибрагимова М.Дж.,
Багирова Ш.Р., Алиева Н.М.

*Институт Нефтехимических Процессов имени
академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования
Азербайджанской Республики, Баку*
E-mail: gulievachem@gmail.com

Композиты на основе (мет)акриловых олигомеров и полимеров имеют широкие области применения и используются в авиакосмической, автомобильной, электронной, биотехнологической, а также медицинской и пищевой промышленности. В последние годы проведение обширных исследований по получению таких композитов с комплексом уникальных свойств имеет широкую актуальность.

В представленной работе приведены результаты по получению олигомер-полимерных композитов (ПК) на основе полиэтилена низкой плотности (ПК-1), полипропилена (ПК-2), воскообразных парафинов и синтезированных нами циклогексилакрилатных мономеров и олигомеров в присутствии новых сульфокатионитов.

Приведены результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) образцов ПК. Термические свойства образцов ПК изучали в среде инертного газа - азота. Результаты представлены на рис. 1 (а, б). Как видно из рис. при нагревании в образцах происходят несколько последовательных процессов: стеклования, плавления и деструкции. Термическая деструкция в основном начинается при температуре 309.6-424°C. Количество остаточной массы для ПК-1 составляет 0.07% при 597.1°C и для ПК-2 28.82% при 398.3°C.

ПК были идентифицированы, также при помощи ИКС, РФА и СЭМ. Результаты свидетельствуют о получении высокодисперсных термостабильных композитов, которые в будущем могут быть применены в различных областях науки и техники.

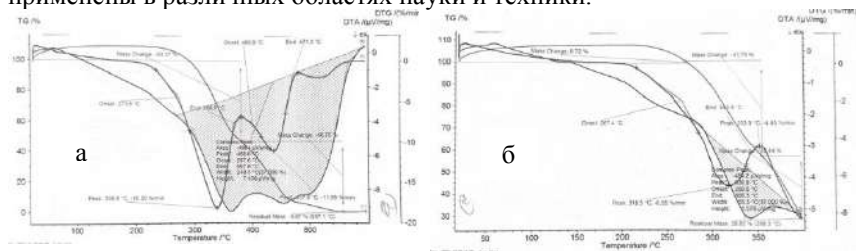


Рисунок 1. ДТА кривые образцов ПК-1 (а) и ПК-2 (б)

СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ «ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-МАКРОЦИКЛ» В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кураева Ю.Г., Фадеева Н.В., Онучак Л.А., Павлова Д.А., Осипова К.О.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва, Самара, Россия*

E-mail: fadeeva_nat@inbox.ru

Циклодекстринсодержащие системы, благодаря способности макроциклов к формированию комплексов включения «гость-хозяин», широко применяются в сорбционных и разделительных технологиях. Неподвижные фазы, содержащие циклодекстрин (ЦД), активно используют, в частности, в газовой хроматографии для разделения структурных и оптических изомеров летучих органических веществ. Чаще всего для получения неподвижной фазы, ЦД растворяют в полимерной матрице.

Цель данной работы заключалась в изучении сорбционных и селективных свойств неподвижных фаз на основе полиэтиленгликоля-400 (ПЭГ) и β -ЦД, и его производных по отношению к изомерам летучих органических соединений методом обращенной газовой хроматографии.

В качестве макроциклических составляющих использовали нативный и модифицированные β -циклодекстрины: *гентакис*(2,3,6-три-*O*-метил- β -циклодекстрин) (Me- β -ЦД) и 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин (HP- β -ЦД).

Показано, что природа заместителей в ЦД существенно влияет на селективные свойства систем «полимер-макроцикл». При введении в полимерную систему нативного ЦД величина фактора разделения, α , для изомеров *m*-, *n*-ксилола имеет наибольшее значение. Установлено, что добавление к ПЭГ 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина, приводит к высоким селективности и фактору разделения во всем температурном интервале для оптических изомеров камфена: $\alpha_{+/-}$ от 1.1 до 1.07 (для ПЭГ-Me- β -ЦД – 1.06-1.00 и ПЭГ- β -ЦД – 1.02-1.06). По отношению к энантиомерам лимонена наибольшие селективность и фактор разделения наблюдались для системы ПЭГ-Me- β -ЦД ($\alpha_{+/-}$ = 1.09). Повышение температуры для ПЭГ-Me- β -ЦД и ПЭГ-HP- β -ЦД приводило к понижению $\alpha_{+/-}$, а для ПЭГ- β -ЦД к его повышению (от 1.02 до 1.05). Наибольшая величина фактора разделения для α -пинена составляла 2.1-1.6 для полимерной системы, содержащей 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИЗОЛЯЦИЯ «ПОДВЕШЕННЫХ»
ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАК ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОВЫШЕННЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННОЙ ФРАКЦИИ

Курочкин С.А.^{1,2}, Перепелицина Е.О.¹, Бубнова М.Л.¹, Березин М.П.¹
¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка Россия*
²*Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
E-mail: oligo@icp.ac.ru

Получено аналитическое уравнение для дискретно-непрерывной функции молекулярно-массового распределения разветвленных полимеров, образующихся при «живой» трехмерной радикальной полимеризации, которое позволяет прогнозировать молекулярно-массовое распределение полимерного продукта. На основе параметров растворимости Гильдебранда с учетом расхода мономера в смеси при полимеризации построены диаграммы, позволяющие оценить изменение энтальпийной составляющей термодинамического параметра Флори – Хаггинса в смешанном растворителе в результате ухудшения термодинамического качества среды, и установлены оптимальные условия проведения полимеризации, способствующие изоляции «подвешенных» двойных связей внутри сжимающихся макромолекулярных клубков (изолирующий эффект). Теоретически показано, что усиление изолирующего эффекта за счет ухудшения термодинамического качества среды приводит к получению полимерного продукта, обогащенного высокоразветвленной фракцией.

Предложенный подход к получению разветвленных полимеров с повышенным содержанием высокоразветвленной фракции экспериментально апробирован на примере радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида, как агента «живой» полимеризации, в растворе н-бутанола [1].

Работа выполнена по теме Государственного задания (номер государственной регистрации 124013000722-8).

1. Kurochkin S.A., Makhonina L.I., Perepelitsina E.O., Bubnova M.L., Berezin M.P., Grachev V.P. // Polym. Sci. B. 2023. V. 65. № 3. P. 284.

ОБ ОТСУТСТВИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
«ЖИВОЙ» ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В
СРЕДЕ С УХУДШАЮЩИМСЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ
КАЧЕСТВОМ РАСТВОРИТЕЛЯ

Курочкин С.А.^{1,2}, Перепелицина Е.О.¹, Бубнова М.Л.¹,
Березин М.П.¹, Грачев В.П.¹

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка Россия*

²*Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*
E-mail: oligo@icp.ac.ru

Методом радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола с обратимым ингибированием (в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида) в условиях ухудшающегося термодинамического качества растворителя синтезированы разветвленные полистиролы. Полученные полимеры исследованы методами эксклюзионной хроматографии в сочетании со статическим светорассеянием, озонолиза, ЯМР, дифференциальной сканирующей калориметрии. Разветвленные полимеры характеризуются пониженными величинами характеристической вязкости по сравнению с линейными аналогами. Константа уравнения Марка–Куна–Хаувинка для этих полимеров в растворе тетрагидрофурана ($a = 0.29$) подтверждает нелинейную архитектуру макромолекул и в совокупности с высоким содержанием “подвешенных” двойных связей свидетельствуют об их разветвленном строении. Сохранение “подвешенных” двойных связей в полимере на уровне теоретически рассчитанного количества и выше подтверждает, что в условиях “живой” радикальной полимеризации реакция внутримолекулярной сшивки (циклизации) не является доминирующей даже при разбавлении реакционной смеси осадителем. Температуры стеклования разветвленных полистиролов на 20–35 градусов ниже температуры стеклования линейного полистирола, что косвенно подтверждает отсутствие циклических структур в макромолекулах и демонстрирует возможности регулирования теплостойкости разветвленных полимеров путем варьирования длины первичной полимерной цепи.

Работа выполнена по теме Государственного задания (номер государственной регистрации 124013000722-8).

АНАЛИЗ СОСТАВОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ, СМАЗЫВАНИЯ И ОЧИСТКИ ПРЕСС-ФОРМ

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

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
E-mail: mitrofanova.e.v@ipc.ac.ru

Пластмассовые корпуса для микросхем в настоящее время пользуются все большей популярностью. Ведутся активные разработки пластмассовых корпусов для электронных устройств и изделий, включая сотовые телефоны, компьютеры, бытовые электроприборы и т.д. данные материалы имеют низкую стоимость, легкость, хорошие физико-механический свойства (стойкость к агрессивным средам, УФ, прочность, влагонепроницаемость, герметичность). Обычно при разработке материалов для корпусирования микросхем подразумевают комплекс материалов, предназначенных для герметизации микросхем, смазывания и очистки пресс-форм. Ввиду ограниченной возможности поставок таких материалов созрела необходимость разработки собственных материалов для корпусирования. Для ускорения разработки собственных материалов требуется анализ составов материалов импортных аналогов.

Для всех исследуемых материалов было проведено разделение органической и неорганической части. Экстрагированием образцов материалов для герметизации в различных растворителях были выделены растворимые вещества и с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии было установлено, что в качестве пленкообразующего соединения в материалах герметизирующих и предназначенных для смазывания пресс-форм использовалась эпоксидсодержащая смола. А в качестве отвердителя – фенолформальдегидные смолы. Пленкообразующим соединением в очищающем материале является меламинформальдегидная смола.

Содержание неорганического наполнителя в герметизирующих материалах составляло от 72 до 88%; в смазывающих материалах около 70%; в материалах для очистки пресс-форм – от 18 до 21%. В качестве неорганической части преимущественно используется диоксид кремния, а в очищающих материалах еще до 5% диоксида титана.

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

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДА НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Балагова М.З.,
Хаширова С.Ю.

*Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия*

E-mail: new_kompozit@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза статистических и блоксополимеров полиэтилентерефталата (ПЭТ) с использованием олигомерного политетраметиленоксида (ПТМО) с молекулярной массой 1000 и 2000. Проведены исследования по синтезу сополимеров путем варьирования концентрации вводимого ПТМО от 10-80 масс. % и способа его введения.

Исследование статистических сополимеров методом кислотно-основного титрования показало, что практически все полученные сополимеры ПЭТ/ПТМО характеризуются высокими значениями концевых карбоксильных групп. Напротив, введение ПТМО на второй стадии процесса – в начале сополиконденсации благоприятно сказывается на значениях числа карбоксильных групп, т.е. блоксополимеры более упорядочены (организованы) в пространстве и количество свободных СООН групп в таких структурах не значительно. При этом следует отметить, что более умеренные значения по данному показателю показал ПТМО с молекулярной массой 1000, что указывает на вовлечение всех его молекул в структуру сополимера и получение высокоорганизованной структуры сополимера.

Исследование механических свойств, как и статистических, так и блок-сополимеров показали, что с увеличением содержания ПТМО различной молекулярной массы происходит равномерное снижение жесткости и прочности, а также модуля упругости как при изгибе, так и при растяжении. Увеличение числа гибких алифатических звеньев в полимерной цепи приводит к снижению модуля упругости.

Дальнейшие исследования в этом направлении послужат основой для разработки синтеза сополимеров ПЭТ различного назначения.

Работа выполнена в рамках КНТП по теме № 075-15-2022-1240 в центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ.

РЕАКЦИОННАЯ ЭКСТРУЗИЯ СМЕСИ ОЛИГОМЕРА ОКСИДА БОРА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Новиков В.А.^{1,2}, Стегно Е.В.¹, Айбуш А.В.¹, Грачев А.В.¹,
Шаулов А.Ю.¹, Берлин А.А.¹

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

²*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Олигомерная форма неорганических оксидов является базовым условием получения материалов на их основе. Частным случаем их применения являются гибридные композиции с полиуглеводородами.

В работе рассмотрена возможность получения трудногорючих полимерных материалов с повышенным содержанием неорганической фазы и высокой деформативностью.

Методом реакционной экструзии при $T = 200 - 250^{\circ}\text{C}$ на основе борной кислоты и ПЭВД получены гибридные смеси полиоксида бора и полиэтилена с содержанием 72/28 масс. %. Измерены их термические и механические свойства. Обнаружено, что образцы, полученные при $T = 250^{\circ}\text{C}$ обладают аномальными свойствами: наименьшим значением температур размягчения ($T_{\text{onset}} = 112.6^{\circ}\text{C}$), и широким распределением фракций с различными температурами текучести расплава.

Показано увеличение термостойкости полиэтилена на 73°C и уменьшение теплового эффекта его окисления в 25 раз. Определены химические превращения исходных компонентов после смешения. Измерены диаграммы растяжения смесей. Разрывное удлинение при растяжении литевых образцов, полученных при 250°C , достигает 8.8%.

Полученные смеси обладают морфологией типа матрица-дисперсия, при этом в непрерывной матрице, определяющей механические свойства смеси, наблюдается преимущественное содержание полиэтилена, а в дисперсной полиоксида бора. Кислородный индекс смеси равен 45. Образцы устойчивы в воде.

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

ОКРАШИВАНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,8- ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕЦ-7-ЕНА

Огаркова И.В.¹, Шашков Н.Д.², Булгакова А.А.³, Файзулин Э.Р.⁴,
Ершов А.А.⁵, Тарасов А.Е.⁵

¹*Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, Самара, Россия*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический
университет, Томск, Россия*

³*Белгородский государственный технологический университет
имени В. Г. Шухова, Белгород, Россия*

⁴*Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, Пермь, Россия*

⁵*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: Ogarkova.inna712@gmail.com

Полимеры и сополимеры акрилонитрила (ПАН), содержащие не менее 85% звеньев акрилонитрила (АН), являются одними из важнейших полимеров, производимых в промышленных масштабах и идущих в основном на производство волокон. ПАН-волокна широко используются в текстильной промышленности, к тому же значительная их доля идет на изготовление уникальных по своим физико-механическим характеристикам углеволокон (УВ). В области создания ПАН-волокон, в том числе углеродных, по-прежнему стоит актуальная задача поиска альтернативных существующим (радикальным процессам) экономичных способов полимеризации акрилонитрила. Одним из таких способов может выступать анионная полимеризация под действием 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена. Однако она может также может приводить к образованию окрашенного продукта, как и анионная полимеризация под действием органических солей щелочных металлов. В работе показано, что в ходе полимеризации происходит образование циклической структуры. Концентрация циклических структур в полимере очень мала, но этого достаточно для изменения цвета продукта.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № FFSG-2024-000715:32 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ ОТ СОСТАВА ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА

Панин Е.О.^{1,2}, Джалмуханова А.С.¹, Карпов С.В.¹,
Перепелицина Е.О.¹, Черняев Д.А.¹

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

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

E-mail: Panin.EO@yandex.ru

При синтезе однокомпонентных вододиспергируемых полиуретанов (ВДПУ) основной стадией является получение преполимера. Для его синтеза используются различные диизоцианаты, например, изофорондиизоцианат (ИФДИ) [1]. Кроме того, при синтезе ВДПУ потенциально могут быть использованы олигоизоцианураты (ОИЦ), являющиеся продуктами реакции циклотримеризации диизоцианатов. Полиуретаны с использованием ОИЦ, обладают повышенной термо- и огнестойкостью, а также устойчивостью к УФ-излучению и гидролизу. Целью данной работы является получение ВДПУ на основе различных изоцианатных компонентов и сопоставление их свойств. Для достижения цели по методике [2] был проведён синтез ВДПУ на основе диизоцианата ИФДИ и его ОИЦ с конверсиями изоцианатных групп 25, 35 и 45%. Свойства синтезированных ВДПУ были изучены и сопоставлены различными методами анализа. Для каждого образца дисперсий была определена масса сухого остатка и методом динамического рассеяния света оценен размер частиц. Кроме того, методами ИКС, ДСК, ТГА, и ГПХ охарактеризована полимерная часть исследуемых дисперсий.

Работа выполнена по теме Государственного задания, №124013000722-8

1. Saeedi S., Omrani I., Bafkary R., and oth. // New Journal of Chemistry. 2019. V. 43. P. 18534-18545

2. Karpov S.V., Dzhalmukhanova A.S., Chernyayev D.A., and oth. // Bulletin of the university of Karaganda-chemistry, vol 97, № 1, p. 43-51 (2020).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ 1,3,5-ТРИАЗИНОВЫХ МОНОМЕРОВ ТИПА АВ₂ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Петров А.О., Малков Г.В., Карпов С.В., Шастин А.В., Филатова Н.В.,
Мумятова В.А., Перепелицина Е.О., Подрезов Г.А., Лемперт Д.Б.
*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: petrov_ao@icp.ac.ru

Разработка новых высокомолекулярных соединений для различных областей применения является актуальной и важной задачей химической науки. Интерес представляют сверхразветвленные полимеры (СРП), макромолекулы которых обладают развитой трехмерной нерегулярной структурой. Активное исследование СРП обусловлено рядом уникальных свойств: лучшая, по сравнению с полимерами линейного строения, растворимость в органических растворителях, большое количество функциональных групп и т.д.

Производные 1,3,5-триазина, содержащие в своей структуре азидные и пропилильные функциональные группы являются полифункциональными мономерами типа АВ₂, которые способны образовывать СРП по реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Данные полимеры можно использовать в биомедицинских приложениях в качестве удобной платформы для создания мультитаргетных соединений за счет возможности контролируемого модифицирования концевых функциональных групп.

Данные гетероциклические соединения также обладают большими значениями энтальпии образования. Поэтому имеется перспектива их использования в качестве модификаторов энергетических и технологических характеристик полимерных связующих и горючих.

Данная работа включает в себя результаты актуальных исследований в области получения азидо-ацетиленовых мономеров и СРП на основе 1,3,5-триазина, теоретического моделирования и экспериментального определения свойств полученных соединений. В частности, проведена оценка возможности применимости соединений в биомедицинских приложениях и в качестве компонентов энергетических конденсированных систем.

Работа выполнена в рамках Госзаданий 124020800013-7 и 124020500019-2.

ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА ТРОЙНОЙ СИСТЕМОЙ ЭПОКСИД СТИРОЛА – ГИДРОХИНОН – ПИРИДИН В РАСТВОРЕ ВОДНОГО ТРЕТ-БУТАНОЛА

Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: plv@icp.ac.ru

Поглощение O_2 двойными системами (ДС) эпоксид стирола – кислота и тройными системами (ТрС) эпоксид – ароматический спирт – $Cu(II)$ объяснено соответственно образованием в ДС карбена фенилметилена [1, 2] и появлением свободных радикалов в ТрС [3], т.е. промежуточных активных частиц, реагирующих с O_2 . Поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола (ЭС) – гидрохинон (ГХ) – пиридин (Рy) представляет собой экспериментальную находку принципиально иного плана. Образование свободно-радикальных частиц из эпоксидов под действием оснований неизвестно и в литературе не отмечено. Особенность скорости окисления ТрС (эпоксид стирола – гидрохинон – пиридин) в том, что величина ее возрастает с увеличением содержания воды в совместном ее растворе с трет.бутанолом: $V = (5, 15, 25, 55) \times 10^{-6}$ моль/л·с при объемном содержании воды (4, 10, 15, 24) % об. соответственно. Кинетика окисления изучена на манометрической установке. Из полученных (333 К) данных следует, что ТрС (эпоксид стирола – гидрохинон – пиридин) представляет собой классическую синергетическую систему: в отсутствие любого из трех компонентов системы скорость окисления $V = 0$, т.е. $V_{ТрС} \gg V_{(ЭС-ГХ)} + V_{(ЭС-Рy)} + V_{(ГХ-Рy)}$. Изучение такой тройной системы в барботажном реакторе показало, что в ходе реакции ЭС и ГХ расходуются (ВЭЖХ-анализ), а скорость убыли [ЭС] близка к скорости поглощения O_2 (волюмометрические данные). Пиридин при этом не расходует. Отсюда следует: а) предположение каталитической природы действия органического основания в ходе превращения тройной системы; б) целесообразность изучения механизма окисления ТрС (ЭС – ГХ – Рy).

Работа выполнена по теме Госзадания (тема FFSC-2024-0016).

1. Соляников В.М., Петров Л.В. // Хим. физ. 2023. Т. 42. № 12. С. 12.
2. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. // Докл. АН. 2015. Т. 465. № 6. С. 696.
3. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 11. С. 9.

МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МАТРИЦ И ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПРИ НИЗКОСКОРОСТНОМ УДАРЕ

Петрова Т.В.^{1,2}, Солодилов В.И.^{1,2}

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

²*Центр НТИ «Цифровое материаловедение:
новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия*

E-mail: tuyara.2312@mail.ru

Исследованы эпоксиполисульфоновые матрицы, модифицированные активным разбавителем фурфурилглицидиловым эфиром (ФГЭ), и стеклопластики (СП) на их основе в условиях низкоскоростного удара. Для определения прочности и энергии разрушения модифицированных матриц и СП проведены испытания при скорости нагружения 4.0 м/с (матрицы, СП) и 5.4 м/с (СП) на пружинном копре. Показано, что совместное добавление полисульфона (ПСФ) и ФГЭ увеличивает ударостойкость, как матриц, так и СП. После испытаний на удар исследована морфология поверхности разрушения матриц и СП. Показано, что после отверждения матрицы имеют сложную гетерогенную фазовую структуру, которая меняется в зависимости от концентрации ПСФ и ФГЭ. Максимальное увеличение энергии разрушения и прочности матриц и СП наблюдается, когда при отверждении образуется непрерывная фаза ПСФ. Установлены механизмы разрушения в зависимости от структуры гетерогенных матриц и СП при низкоскоростном ударе. Независимо от фазовой организации матриц их разрушение при ударе происходит в несколько стадий. Зарождение центров разрушения наблюдается в фазе ЭО. Далее микротрещины распространяются из центров зарождения и сливаются в один фронт. После достижения фронта трещины среднего сечения образца происходит потеря его целостности. В отличие от матриц в СП наблюдаются протяженные фазы ПСФ, которые не образуют непрерывных структур. Чем больше вовлеченность пластичных фаз ПСФ в процесс разрушения СП, тем выше их энергия разрушения. При этом распространение трещины замедляется от края образца к месту нанесения удара.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРОДУКТАМИ ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

Полицимако И.А., Кудашев С.В., Желтобрюхов В.Ф.
Волгоградский государственный технический университет
Волгоград, Россия
E-mail: igorpolitsimako@mail.ru

Эластичные полиуретаны получили широкое применение в качестве монолитных спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий [1]. Применение высокодисперсных политетрафторэтилена и теломеров тетрафторэтилена способствует повышению гидрофобности, термической и химической устойчивости получаемых материалов [2].

Для химического модифицирования полиуретанов особый интерес представляют фторсодержащие реакционно-способные соединения (изоцианаты, карбоновые кислоты, спирты, амины, пероксиды), а также их иммобилизованные формы (графит, монтмориллонит), которые способны оказывать влияние на свойства модифицированного полиуретана в достаточно низких концентрациях [2]. В связи с чем, влияние химического строения полифторированных соединений, содержащих «активный» атом водорода, – требует отдельного изучения.

Исследовано влияние продуктов N-полифторалкилирования полифторированными спиртами $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1-4$) полиэтиленполиаминов (смесь линейных полиэтиленполиаминов от этилендиамина до гексаэтиленгептамина и полиэтиленполиаминов, содержащих пиперазиновый цикл) на структуру и свойства эластичных полиуретанов. Методами мало- и широкоугольной рентгеновской дифрактометрии, ИК Фурье спектроскопии, электронной и атомно-силовой микроскопии, определением параметров пространственной сетки оценено влияние указанных модификаторов на структурно-морфологические характеристики модифицированного полимера.

С применением одномерной и двумерной (гомоядерной, гетероядерной) ЯМР спектроскопии (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{15}N) показано, что введение указанных продуктов N-полифторалкилирования на стадии миграционной полимеризации полиметилениполифенилизоцианата с полиолом приводит к химическому взаимодействию первичных и вторичных аминогрупп с изоцианатными группами. Методами микрорентгеноспектрального энергодисперсионного анализа,

измерением величины краевого угла смачивания исследован элементный состав полимеров и свойства поверхности.

Модифицирование полиуретанов эластомеров продуктами N-полифторалкилирования полифторированными спиртами полиэтиленполиаминов способствует повышению устойчивости разработанных фторсодержащих материалов в условиях многофакторных процессов деструкции макромолекул (динамично изменяющиеся температуры, агрессивные среды, воздействие УФ-излучения, пламени и механохимического изнашивания).

1. *Thomas S., Datta J., Haponiuk J. et al. Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites.* – Elsevier. Amsterdam, Netherlands, 2017. – 634 p.
2. *Кудашев, С.В. // Методы введения поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы // Fluorine notes: сетевой журнал. 2020, № 3 (130) (май–июнь). – 56 (60) с.*

СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВОЙ МАТРИЦЫ

Полунин С.В.¹, Горбунова И.Ю.¹, Кербер М.Л.¹, Атамас К.А.¹,
Константинова Д.А.¹ Мараховский К.М.²

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

²АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО
«Пластик», Москва, Россия
E-mail: mcnion@gmail.com

Эпоксидные смолы часто используют в качестве полимерной основы в армированных пластиках ввиду их высокой адгезии к минеральным и органическим волокнам. Однако изделия на основе немодифицированных эпоксидных смол характеризуются относительно невысокой трещиностойкостью, что ограничивает их применение в высоконагруженных конструкциях. Перспективным методом модификации матрицы композита является введение термопластов в состав эпоксидных связующих.

В работе исследовали физико-механические свойства углепластиков и полимеров на основе эпоксидных связующих, модифицированных кардовым сополимером полисульфона марки ПСФФ-70К. Углепластики получали методом вакуумной инфузии, используя в качестве отвердителя изометилтетрагидрофталевый ангидрид с ускорителем 2-метилимидазолом. Выбор отвердителя обусловлен его низкой вязкостью, что позволяет сохранить необходимые технологические свойства эпоксидных смол.

По результатам испытаний видно, что при введении 5-20 массовых частей (м.ч.) полисульфона модуль упругости эпоксидных полимеров повышается примерно в 1.5 раза относительно немодифицированной ЭД-20. При этом при содержании ПСФФ-70К 5-20 м.ч. наблюдается повышение прочности при изгибе примерно в 2 раза. Это объясняется образованием новой двухфазной структуры типа «матрица-дисперсия».

Прочность при изгибе в углепластиках также повышается в случае использования эпоксидной смолы, содержащей ПСФФ-70К, примерно на 30-40%, а на микрофотографиях, полученных на оптическом микроскопе Olympus DSX 1000 видно, что длина магистральной трещины в углепластике на чистой смоле в 1.5 раза длиннее, чем не модифицированным связующим. Повышенные прочностные характеристики в углепластиках согласуются со свойствами самих эпоксидных связующих, содержащих полисульфоновый модификатор.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМ ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Полякова Е.А., Джалмуханова А.С., Даровских А.В.,

Перепелицина Е.О., Карпов С.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: ekaterina.polyakova697@mail.ru

Современное сельское хозяйство невозможно представить без пестицидов. Согласно статистике Продовольственной и Сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций, борьба с паразитами и болезнетворными организмами с помощью пестицидов восстановила 30% от общего объема производства сельскохозяйственной продукции во всем мире. Тем не менее, технология применения пестицидов недостаточно эффективна.

Для снижения отрицательного воздействия на природу в настоящее время ведутся разработки новых способов доставки пестицидов. Перспективным направлением является использование полимерной матрицы в качестве наноконтейнеров для молекул пестицида. Предметом настоящего исследования были выбраны вододисперсионные полиуретаны. Они склонны к самоорганизации и могут образовывать мицеллы. Поэтому гидрофобные молекулы биологически активных веществ, попадая в водную дисперсию полимера, могут инкапсулироваться в него. Существует соединения, способные образовывать комплексы включения с различными пестицидами, например, циклодекстрины. Нами было выдвинуто предположение о возможности физической модификации полным нитратом α -циклодекстрина вододисперсионных полиуретанов.

Цель: исследование влияния содержания полного нитрат α -циклодекстрина на свойства вододисперсионных полиуретанов.

Были синтезированы вододисперсионные полиуретаны, содержащие в своем составе от 5 до 15% масс. полного нитрата α -циклодекстрина, а также серия вододисперсионных полиуретанов не содержащих в своем составе макроциклического соединения. Все полученные образцы были проанализированы методами ИКС, ЭЖХ, ДСК, ТГА, ДРС.

Работа выполнена по теме Государственного задания №124013000722-8 и №124020100045-5.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПАВ НА ИХ СВОЙСТВА

Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,

Черноголовка, Россия

E-mail: sinichka.71@yandex.ru

В последние годы возрастает интерес к использованию полимерных ПАВ. Возрастающий интерес к полимерным ПАВ определяется их двумя уникальными свойствами.

- они обладают большим сродством к межфазным границам, что приводит к их аккумулярованию на межфазных границах, независимо от физико-химических факторов.

- они могут состоять из очень длинных полиоксиэтиленовых (или полисахаридных) цепей и все еще обладать сильным сродством к межфазным границам. Таким образом, высокомолекулярные ПАВ являются чрезвычайно эффективными стабилизаторами дисперсных систем, действующими по стерическому механизму.

Установлено, что введение мономера с длинным углеводородным радикалом, например, нонилакрилата или 2-этилгексилакрилата (2-ЭГА), в карбоксилсодержащий олигомер приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость-газ» в 1.5 раза. С увеличением содержания 2-ЭГА до 10 % масс. происходит снижение ККМ с 24.5 г/л до 1 г/л и повышение поверхностной активности сополимера в 2 раза.

Показано, что при частичной замене ЭГМА на 2-ЭГА получают сополимеры с малым сродством к воде и не растворимые в ней без нейтрализации. Установлено, что после нейтрализации сополимеров как водным раствором аммиака, так и триэтаноламином наблюдается увеличение ККМ и поверхностной активности сополимеров.

Установлено, что введение 2-ЭГА в структуру сополимера приводит к повышению солюбилизирующей способности по сравнению с сульфоном в 4-8 раза. Нейтрализация карбоксильных групп как водным раствором аммиака, так и триэтаноламином в полимерном ПАВ, приводит к снижению солюбилизирующей способности даже при высоких концентрациях.

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

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiO_2 /ПОЛИИМИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Рабенок Е.В.¹, Букичев Ю.С.^{1,2}, Джардималиева Г.И.^{1,2}

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

²*Московский авиационный институт (национальный исследовательский
университет), Москва, Россия*

E-mail: jane.rabenok@gmail.com

Гибридные органо-неорганические материалы являются объектом интенсивных исследований с точки зрения фундаментальных аспектов структуры и функциональных свойств [1]. В настоящей работе изучены диэлектрические свойства нанокомпозигов на основе полиимидной матрицы с наночастицами (НЧ) TiO_2 различной дисперсности и содержания. Измерения диэлектрических характеристик проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии ($T = -140$ – 200°C и $f = 10^{-2}$ – 10^5 Гц). Для разделения вкладов сквозной проводимости, σ_{dc} , и электрической дипольной релаксации использовали программу WinFit [2]. Исследования показали, что в области температур $< 20^\circ\text{C}$ имеется широкий релаксационный максимум, а при температурах выше 80°C наблюдается наложение процессов дипольной релаксации и σ_{dc} . Наблюдалось не монотонное смещение времен релаксации при увеличении концентрации НЧ TiO_2 с максимумом при 1 масс.% НЧ TiO_2 . Полученная температурная зависимость времен релаксации пиков имела вид аррениуса, поэтому природу этих пиков следует отнести к β -релаксации. Рассчитаны энергии активации процессов β -релаксации. Показано, что наблюдается немонотонная зависимость энергия активации процессов с ростом концентрации вводимых НЧ TiO_2 с минимумом при 1 масс.% НЧ TiO_2 .

Работа выполнена по теме гос. задания № гос. рег. 124013000757-0 с использованием УНУ “Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света”.

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпози́ты. Москва: Наука, 2015. 494 с.

2. Рабенек Е.В., Новиков Г.Ф., Богданова Л.М., Букичев Ю.С., Джардималиева Г.И. // Журнал физической химии. 2023. №1. С. 121.

ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В СИСТЕМЕ СО СВЕРХСШИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский университет, Самара, Россия

E-mail: v_raznitsyna@mail.ru

Колонки для высокоэффективной жидкостной хроматографии на основе полимерных материалов отличаются высокой селективностью и химической стойкостью. Сверхсшитый полистирол (СПС) представляет собой ажурную сетку, способную к набуханию в любых растворителях и обладающую большой внутренней поверхностью (более 1000 м²/г) [1].

В работе рассмотрено хроматографическое поведение некоторых флавоноидов в рамках полуэмпирических моделей удерживания Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера из водно-ацетонитрильных растворов (вода/ацетонитрил – 70/30, 60/40, 50/50 об.%), содержащих добавки имидазолиевые ионных жидкостей (ИЖ), на СПС. ИЖ, используемые в эксперименте: 1-*R*-3-метилимидазолий бромид (*R*=бутил, гексил, децил) и 1-бутил-2,3-метилимидазолий тетрафторборат.

Получены линейные зависимости в рамках моделей Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера с удовлетворительной корреляцией. Показано, что введение 0,1% трифторуксусной кислоты в элюент не влияет на закономерности сорбции флавоноидов на СПС и на величины угловых коэффициентов уравнений (*n*, *S*), описывающих вышеуказанные модели. Значение коэффициентов *n* и *S* имеют сопоставимые значения в системах без добавок ИЖ и при добавлении бромидных ИЖ, при этом наименьшие значения угловых коэффициентов отмечены в системе с [C₁₀MIM][Br] для катехина и рутина и с [C₆MIM][Br] для цинарозида, гесперидина и кверцитрина. Система с тетрафторборатной ИЖ [C₄dMIM][BF₄] характеризуется наибольшими угловыми коэффициентами. По-видимому, это напрямую связано с природой аниона, способного воздействовать на сетку СПС и увеличивать количество активных центров сорбции для исследуемых флавоноидов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00397, <https://rscf.ru/project/23-23-00397/>.

1. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. // J. Chromatogr. A. 2003. Vol. 987. Issue 1-2. P. 67-75.

ФОРМИРОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Рощин Д.Е., Патлажан С.А.

Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: roschin.d.e@mail.ru

В последние десятилетия наблюдается активное развитие микрожидкостных технологий (микрофлюидики) – области науки, изучающей течения жидкостей в каналах с характерными размерами порядка единиц и десятков микрон. Одним из важных приложений микрофлюидики является формирование монодисперсных эмульсий. Использование монодисперсных эмульсий, в качестве дисперсной фазы в которых выступают капли мономера, позволяет формировать полимерные частицы с контролируемым размером, формой и составом. Большая часть существующих работ, посвященных получению полимерных частиц средствами микрофлюидики, сосредоточена на рассмотрении систем, в которых инициатор равномерно распределен внутри микрокапли мономера, движущейся по микроканалу. В то же время, если инициатор, несовместимый с мономером оказывается, распределен в сплошной среде, то существенную роль начинают играть процессы переноса – диффузия и конвекция, и их влияние на процесс полимеризации в индивидуальной микрокапле практически не изучено.

В нашей работе рассматривается полимеризация метилметакрилата при иницировании на границе раздела фаз. Задача решалась численно, путем решения уравнений метода моментов, обобщенного для учета процессов переноса. В результате работы было найдено, что для капель малого радиуса возможно формирование очень коротких полимерных молекул, вплоть до пяти мономерных звеньев. Обсуждается автоускорение реакции за счет гель-эффекта и критическая конверсия такого ускорения для капель различного радиуса.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования России № FFZE -2022-0010 и госзадания ФИЦ ПХФ и МК № 124013000760-0

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Рязанова А.П.¹, Жаворонок Е.С.¹, Сенчихин И.Н.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

E-mail: 369alenary@gmail.com

Получение металлополимерных нанокомпозитов представляет собой активно развивающееся направление современного материаловедения. Одним из видов таких композитов являются эпоксинаминные системы с наночастицами серебра. Ранее было отмечено, что формирование наночастиц в подобных средах происходит в результате процессов фотовосстановления, причем природа олигомера может существенно влиять на этот процесс. Таким образом, целью настоящей работы было исследование закономерностей восстановления серебра в среде различных эпоксидных олигомеров при возможном присутствии растворителя.

В качестве объектов исследования использовали диановые эпоксидные соединения – мономерный диглицидиловый эфир дифенилолпропана (CAS 1675-54-3, $M_n=340$) и олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, $M_n=378$), а также полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола Лапроксид 703 (ТУ 2226-029-10488057-98, $M_n=732$). Прекурсором служил нитрат серебра ($\geq 99.9\%$, Aldrich). Для улучшения совместимости прекурсора с олигомерами использовали растворитель – ацетонитрил (*о.с.ч.* для хроматографии). Системы для исследования готовили, растворяя навеску нитрата серебра в заданном объеме ацетонитриле, с последующим перемешиванием этого раствора с эпоксидным соединением до получения однородной прозрачной смеси. За точку начала восстановления брали время контакта раствора нитрата с олигомером. Восстановление изучали методом УФ-видимой спектрофотометрии на приборе Evolution 300 (Thermo Electron Corp.) при $25\pm 2^\circ\text{C}$ в диапазоне длин волн 190-900 нм.

Восстановление серебра контролировали по появлению и росту интенсивности пика поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области 420-460 нм на электронных спектрах поглощения. Были получены наборы спектров для разных олигомеров при варьируемой концентрации растворителя – ацетонитрила. Показано, что максимум пика ППР в случае ЭД-20 составляет ≈ 439 нм и практически не смещается во всем диапазоне времен эксперимента, тогда как для Лапроксида 703 это значение увеличивается. Скорость восстановления в диановых олигомерах заметно выше, чем в алифатическом. Проанализировано влияние концентрации ацетонитрила на скорость восстановления серебра в олигомерах и агрегативную устойчивость образующихся нанодисперсий, определены оптимальные концентрации прекурсора и растворителя.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОПОРИСТЫХ БЛОК- СОПОЛИМЕРОВ

Сафиуллин К.Р.¹, Ли Е.Д.¹, Сазонов О.О.¹, Зарипов И.И.²,
Давлетбаева И.М.¹

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

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

E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Сенсорные мембранные материалы широко применяются для определения катионов и анионов. Строение и морфология мембраны являются той основой, которая обеспечивает быстрый ионный обмен на границе раздела мембраны и раствора.

Исследовано влияние устойчивых к самоконденсации Cu(II)-координированных органоамещённых кремнезёмов (ASiP-Cu) на синтез микропористых блок-сополимеров (ОБС), получаемых путём раскрытия изоцианатных групп 2,4-толуилنديизоцианата по карбонильной составляющей, инициируемого терминальными калий-алкоголятными группами полоксамера. ОБС обладают уникальной структурой, включающей копланарные полиизоцианатные блоки ацетальной природы (О-полиизоцианаты) и гибкоцепную составляющую амфифильной природы. Полученные блок-сополимеры были исследованы как сорбенты для аналитических реагентов, таких как PAN (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол) и PHENAZO. Для определения времени, необходимого для достижения постоянства интенсивности электронного спектра органических реагентов, проводился спектрофотометрический анализ. Среди реагентов, обладающих высокой селективностью и чувствительностью при спектрофотометрическом анализе ионов магния, особое место занимает PHENAZO.

Благодарность: Грант в форме субсидий программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 13 мая 2021 года № 729 «О мерах по реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ОЛИГОМЕРЫ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Мусов И.В.,
Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Ржевская Е.В.
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
E-mail: new_kompozit@mail.ru

Введение волокнистых наполнителей в полимерные материалы приводит к значительному повышению вязкости расплава, что снижает технологичность материала при переработке методами литья под давлением и 3D печати. Применяемые в промышленности пластификаторы и смазки имеют низкие термические свойства (температуры кипения, вспышки и т.д.), что делает их непригодными для высокотемпературных суперконструкционных термопластов, таких как полиэфирсульфоны и полиэфиримиды, которые перерабатываются выше 340°C. В связи с этим, в качестве временного пластификатора для высокомолекулярного полифениленсульфона (ПФСн) и полиэфиримида (ПЭИ), а также композитов на их основе с углеродными волокнами, был использован синтезированный олигомер ПФСн с молекулярной массой 19000 г/моль, температурой стеклования 190°C и температурой начала разложения 470 °C. Синтез осуществлялся путем взаимодействия 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона в присутствии карбоната калия в N,N-диметилацетамиде.

Обнаружено, что олигомер ПФСн термодинамически совместим не только с высокомолекулярным ПФСн, но и с ПЭИ. При этом введение олигомера ПФСн приводит к значительному снижению вязкости расплава как исходных матричных полимеров, так и угленаполненных композитов на их основе. Обнаружено, что олигомер ПФСн выступает в качестве временного пластификатора, повышая перерабатываемость материала в вязкотекучем состоянии без значительного снижения температуры стеклования и модуля упругости в стеклообразном состоянии. Благодаря использованию олигомера ПФСн получены филаменты с углеродными волокнами, которые продемонстрировали хорошую технологичность при печати и высокие физико-механические свойства напечатанных образцов – в частности, модуль упругости при изгибе 10.8 и 13.3 ГПа и прочность при разрыве 71 и 94 МПа, для угленаполненных ПФСн и ПЭИ, соответственно.

СОРБЦИЯ И ДИФфуЗИЯ АЛКАНОВ В МЕМБРАНЕ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ СШИТОГО ПОЛИСИЛОКСАНА

Соколов С.Е., Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Волков В.В.
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия*
E-mail: sokolovste@ips.ac.ru

Полисилоксаны – мембранные материалы, получившие широкое применение для задач разделения смесей газов и паров. Модификация полисилоксана путем присоединения к боковой цепи *n*-алкильного заместителя позволяет улучшить его газотранспортные свойства, в том числе увеличить селективность разделения углеводородов [1]. Важно отметить, что при достижении критической длины ($n > 8$) *n*-алкильные заместители полисилоксана способны кристаллизоваться [2].

В данной работе впервые исследованы сорбция и диффузия этана и *n*-бутана в сшитом поли(*n*-тетрадецил метил силоксане) (ПТДМС, $n = 14$) выше и ниже температуры кристаллизации боковых заместителей.

Для аморфного ПТДМС (25°C) показано, что коэффициенты растворимости *S* и диффузии *D* алканов линейно растут с ростом их концентрации. Изотермы сорбции и десорбции алканов совпадают, а кинетика сорбции описывается решением уравнения диффузии Фика.

В то же время, для частично кристаллического ПТДМС (5°C) было обнаружено аномальное сорбционное поведение. Сорбция алканов сопровождается несоответствием между кривыми сорбции и десорбции, а также кинетикой с дополнительным релаксационным слагаемым. С увеличением концентрации коэффициенты диффузии алканов в полимере возрастают практически на порядок ($0.31 \rightarrow 2.36 \cdot 10^{-6}$ см²/с для C₂H₆ и $0.17 \rightarrow 1.17 \cdot 10^{-6}$ см²/с для *n*-C₄H₁₀).

Анализ нелинейной концентрационной зависимости коэффициентов растворимости *S* и диффузии *D* алканов в частично кристаллическом ПТДМС показал, что в полимере наблюдается индуцированный сорбированными алканами фазовый переход. Плавление кристаллитов, образованных боковыми заместителями, позволило объяснить наблюдаемые аномальные сорбционные свойства полимера.

Исследование выполнено за счет гранта РФ (проект № 23-79-10265, <https://rscf.ru/project/23-79-10265/>).

1. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Волков А.В. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. №. 5. С. 571.
2. Rim P.B., Rasoul H.A., Hurley S.M., Orlor E.B., Scholsky K.M. // Macromolecules. 1987. V. 20. №. 1. P. 208.

АДДУКТООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ГЕКСАМЕТОКСИМЕТИЛМЕЛАМИН – ДИГИДРОФOSФАТ АММОНИЯ

Тоиров С.Х., Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А.
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова, Россия
E-mail: ovtoir@gmail.com

Азот- и фосфорсодержащие соединения могут быть использованы для синтеза антипиренов, обладающих синергетическим эффектом ввиду образования термостойких керамоподобных структур. Эти структуры создают барьер, препятствующий проникновению кислорода и теплового потока к полимерам и огнезащитным покрытиям при пожаре.

В настоящей работе в качестве модели использована композиция на основе эпоксидной смолы и полиэтиленполиамина (12%) с 20%-ным содержанием аддуктов НМ-3 – ДГФА переменного состава.

Отверждение проводили в течение 24 ч при комнатной температуре в фторопластовых формах соответствующих конфигураций с последующей термообработкой при 100°C в течение 1 ч. По данным ТГА и ДСК образцов экзотермический пик при 262°C отнесен к доотверждению эпоксидной смолы, поскольку таковой присутствует на кривой ДСК в атмосфере аргона и не связан с термоокислительными процессами. При этой температуре осуществляется переход отверждения из диффузионной в кинетическую область и скорость отверждения резко возрастает. Термоокислительные процессы в образцах начинаются в области 300°C (воздух), а термоллиз образца ЭПГ-36а (аргон) – в области 350°C. Взрывной характер этого процесса приводит к большей потере массы по сравнению с потерей массы образца на воздухе, когда термоокисление сопровождается образованием трудногорючих полиароматических, керамоподобных соединений и элементарного углерода.

Результаты тестирования эпоксидной смолы с 20%-ным содержанием антипиренов показали, что максимальная категория стойкости к горению V_0 достигается при 37-44%-ном содержании ДГФА в антипирене. Пенококсообразование под воздействием пламени газовой горелки свидетельствует о возможности использования таких антипиренов в огнезащитных покрытиях.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2024-0002).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ПРОЧНОСТИ СЛОИСТЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Третьяков И.В.¹, Солодилов В.И.^{1,2}, Корохин Р.А.¹

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.*

²*Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и
вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия.*

E-mail: TretiakovI.V@yandex.ru

Армированные пластики (АП) во время эксплуатации подвергаются низкоскоростным ударам. При этом в материале накапливаются повреждения, приводящие к преждевременному разрушению изделия. Для оценки постударных свойств, как правило, используют стандарты ASTM D7136/D7136M и ASTM D7137/D7137M. Испытания проводят на массивных образцах размером 100мм×150мм. После нанесения удара образцы испытывают на сжатие целиком или вырезают образец необходимого размера для определения остаточной прочности, например, при изгибе или растяжении. Неудобства данного подхода заключается в большом расходе материала.

Цель работы – разработка метода определения остаточной прочности после нанесения удара на образцах слоистых пластиков компактных размеров.

Прессованием изготовлены образцы слоистых стеклопластиков размером 70 мм × 15 мм, толщиной 2 мм. С помощью пружинного копра через стальной шарик диаметром 4.5 мм по образцам наносили удар со скоростью от 1.2 до 5.4 м/с. Характер разрушения образцов исследовали визуально и с применением сканирующего электронного микроскопа, и рентгеновского томографа. После нанесения удара определяли прочность стеклопластиков при четырехточечном изгибе, чтобы исключить контактное воздействие на область повреждения.

Заметное снижение прочности наблюдается при скоростях удара более 2.4 м/с. Наиболее оптимальная скорость удара 4 м/с. При этой скорости воздействия образуется сквозная дефектная область, проходящая через всю толщину образца, размерами меньше его ширины. Такие образцы демонстрируют хорошую сходимости значений прочности. Разработанный метод позволяет расширить подходы к исследованию АП и значительно экономить материал по сравнению со стандартизированными методами.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИБУТАДИЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ульянова Д.М., Розенцвет В.А.

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

E-mail: frau-uljanova@mail.ru

Низкомолекулярные полимеры бутадиена (НПБ), синтезированные методами анионной, стереоспецифической и радикальной полимеризации, широко используются в промышленности в производстве шин, герметиков, адгезивов и лакокрасочных материалов.

Целью настоящей работы являлась разработка эффективного метода синтеза НПБ с использованием реакции катионной полимеризации бутадиена. Известно, что катионная полимеризация бутадиена в присутствии диэтилалюминийхлорида (AlEt_2Cl) протекает с чрезвычайно низкой скоростью. Установлено, что введение в реакцию массу 2-хлор-2-метилбутана (ХМБ) позволяет активировать процесс катионной полимеризации бутадиена. Выход НПБ за 30 мин процесса при температуре 20°C составляет 94.3 мас. % [1]. Полностью растворимые низкомолекулярные полимеры бутадиена были синтезированы при мольных соотношениях ХМБ к AlEt_2Cl , равных 100 к 1 и выше. С ростом исходного содержания ХМБ в реакционной массе значения средних молекулярных масс НПБ уменьшаются.

Ненасыщенная часть основной полимерной цепи НПБ состоит из 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев с различным типом присоединения звеньев. Идентифицированы два типа начальных групп макромолекул, представляющих собой диметилпропановые фрагменты инициатора (2-хлор-2-метилбутана), связанные с 1,4-*транс*- или 1,2-звеньями полибутадиена. Концевые группы макромолекул НПБ представляют собой хлораллильные звенья с 1,4-*транс*- и 1,2-структурой [2].

Показано, что синтезированные НПБ характеризуются пленкообразующими свойствами и являются перспективными компонентами при производстве лакокрасочных материалов.

1. Розенцвет В.А., Ульянова Д.М., Саблина Н.А., Брунилин Р.В., Толстой П.М. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. С. 65-77.

2. Розенцвет В.А., Саблина Н.А., Ульянова Д.М., Толстой П.М. // Известия АН. Серия химическая. 2024. Т. 73. № 4. С. 1035.

ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ПОЛИИМИДОВ ПРИ ИХ ПОЛУЧЕНИИ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Устимов А.В., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов

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

E-mail: ustimow@mail.ru

При получении растворимых полностью циклизованных полиимидов термической имидизацией полимеров-предшественников - полиамидокислот (ПАК) в амидных растворителях при умеренных температурах 140-160°C процесс синтеза осложнен протеканием сопряженных реакций. Наряду с реакцией образования имидных циклов, протекают побочные реакции распада ПАК на олигомеры с концевыми ангидридными и аминогруппами и гидролиз образующихся ангидридных групп олигомеров водой, выделяющейся при имидизации ПАК. Это приводит к тому, что в данных условиях трудно получить высокомолекулярные продукты со 100%-ной степенью имидизации. Нами проведен кинетический анализ процесса с использованием математического моделирования экспериментально определенных констант скоростей для элементарных реакций для конкретной системы, а также диаграмм паро-жидкостного равновесия амидный растворитель-вода.

Установлено, что даже небольшое содержание остаточной воды в реакционной системе оказывает существенное влияние на степень полимеризации конечного ПИ системе, что важно для получения высокомолекулярных ПИ. На конкретном примере показано, что для получения ПИ со средней степенью полимеризации $\bar{p}=50$ содержание воды в реакционной смеси должно быть не более 0.1%.

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования, тема FFSM-2024-0002 с использованием научного оборудования ЦКП «Центра исследования полимеров ИСПМ РАН».

РАСЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ ЭТИЛЦИАНОАКРИЛАТА И ПОЛИАМИДА МЕТОДОМ DFT B3LYP

Фарваева Э.Р.¹, Ключников О.Р.²,

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

²*ООО «Олепластика», Казань, Россия*

E-mail: olegknitu@ya.ru

Этилцианоакрилатные (ЭЦА) клеи отличаются высокой адгезией и скоростью склеивания. Полиамид-6 (ПА) прочный и легкий материал, который хорошо склеивается ЭЦА составами [1]. Было интересным при помощи квантово-химических расчетов рассмотреть механику адгезии [2], узнать значения энергии Гиббса (ΔG) межмолекулярных водородных связей в комплексе ЭЦА-ПА. Расчеты проводились при помощи теории функционала плотности (DFT) со стандартным базисом 6-31G(d) и с учетом дополнительных функций 6-311+G (d,p), 6-311++G (d,p). Для упрощения расчетов ПА был заменен на модельную структуру капролактама, а ЭЦА на этиловый эфир 2-цианпропановой кислоты. Получились следующие значения энергий Гиббса: с базисным набором 6-31G(d) $\Delta G = 9,0$ ккал/моль; с 6-311+G (d,p) $\Delta G = 48.3$ ккал/моль; с 6-311++G (d,p) $\Delta G = 9.2$ ккал/моль. Видно, что полученные энергии Гиббса по стандартному базисному набору 6-31G(d) и по набору 6-311++G (d,p), который учитывает диффузные и поляризационные функции на всех атомах комплекса, существенно не изменились. А ΔG с набором 6-311+G (d,p) получилась большой, так как были учтены только тяжелые атомы комплекса. Таким образом, в последующих моделированиях и расчетах подобных адгезионных взаимодействий достаточно использовать стандартный базисный набор 6-31G(d).

1. Фарваева Э.Р., Ключников О.Р., Актуальные проблемы науки о полимерах, III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казань, 2023. С. 56.
2. Y.-P. Zhao, F.-C. Wang, M. Chi, Handbook of Adhesion Technology. Springer International Publishing AG, 2018, С. 1578-1582.

ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫЕ И ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Ишкинеева Д.Д.
*Казанский государственный архитектурно-строительный
университет, Казань, Россия*
E-mail: Khozin.vadim@yandex.ru

В эпоксидных композитах могут применяться практически все известные наполнители в виде тонкодисперсных частиц, сфер, волокон, чешуек, нитей и т.д. Конечно, при формировании эпоксидных композитов важную роль играет межфазное взаимодействие, приводящее к образованию граничных слоев полимерной матрицы. Использование различных видов наполнителей расширяет функциональный диапазон их применения. Выбор условий отверждения (химическая природа отвердителя, температурно-временные режимы отверждения и различные варианты совмещения компонентов) определяются, как назначением материалов в конкретных технических изделиях, так и, в первую очередь, морфологическими особенностями применяемых наполнителей. Изучение влияния наполнителей на структуру и свойства эпоксидных полимеров всегда являлось объектом многочисленных исследований, проводимых на кафедре [1]. В представляемой работе авторы остановились на изучении эпоксидных полимеров, в основном, холодного отверждения, рекомендуемых для ремонта и усиления строительных конструкций. Степень наполнения разными дисперсными и коротковолокнистыми наполнителями варьировалась в интервале от 3 до 50 масс.%. Среди наполнителей рассматривались молотый кварцевый песок, мел и тонкодисперсные отходы металлургии, рубленые базальтовые волокна и асбестовые волокна. Определены такие показатели, как прочность при растяжении и сжатии, ударная вязкость, микротвердость, истираемость, а также стойкость к действию воды и растворам агрессивных сред. Для анализа топологической структуры связующего в композитах методом термомеханического анализа определялись температура стеклования, модуль высокоэластичности и эффективная плотность узлов сетки. Структура граничных слоев исследовалась методом электронной микроскопии.

1. Хозин В.Г. // Усиление эпоксидных полимеров - Казань: Изд-во ПИК «Дом печати». 2004.- 446 с.

КОНТРОЛЬ ПОРОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ПОСРЕДСТВОМ ТЕМПЕРАТУРЫ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Храмова Д.В., Ковылин Р.С., Чесноков С.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

E-mail: khramovadaria@iomc.ras.ru

В настоящее время пористые полимерные материалы широко применяются в качестве мембран в микроэкстракции, в качестве адсорбентов для очистки сточных вод, как каталитические микрореакторы, в медицине – как пористые полимерные скаффолды. Активное применение пористых полимерных материалов ставит задачу исследования влияния условий получения таких материалов на конечные характеристики формируемых изделий.

Температура фотополимеризации является эффективным инструментом управления структурой и свойствами образующихся материалов. Для выявления влияния температуры фотополимеризации на конечные характеристики пористых монолитов была синтезирована серия образцов пористых полимеров при температурах от 0 до 60°C методом радикальной фотополимеризации под действием видимого света. Диметакрилат этиленгликоля был использован в качестве мономера, н-бутанол – порообразующий агент. Результаты исследования образцов методом порометрии показали, что при повышении температуры фотополимеризации от 0 до 60°C средний размер пор в полимере увеличивался в 1.75 раз, в то время как пористость оставалась постоянной. Это дает возможность путем изменения температуры фотополимеризации варьировать средний размер пор, сохраняя постоянную пористость образца. Методом динамометрии выявлена зависимость прочностных характеристик от среднего диаметра пор. С увеличением среднего диаметра пор от 7.2 до 12.6 мкм прочность на сжатие образцов уменьшилась в 2 раза с 1.09 мПа до 0.55 мПа.

СИНТЕЗ СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СПИРОПИРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

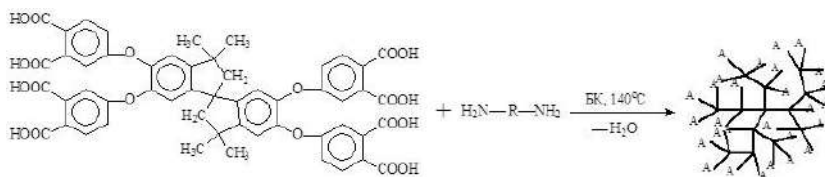
Цегельская А.Ю.¹, Баклагин В.Л.², Абрамов И.Г.², Кузнецов А.А.¹

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

²*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: pech651@yandex.ru

Полимеры с так называемой внутренней микропористостью (РІМ), привлекают существенный интерес в связи с возможностью их использования для получения эффективных газоразделительных мембран. В качестве структурного элемента, обеспечивающего образование наноразмерных областей свободного объема, часто используется спиропирановые фрагменты, разворачивающие плоскость звена цепи относительно плоскости соседнего фрагмента, что препятствует плотной упаковке цепей. В данной работе нами синтезирована модельная октакарбоновая (тетрафталевая) кислота, содержащая спиропирановый фрагмент, и продемонстрирован пример ее использования для получения сильноразветвленных полиимидов (ПИ) методом высокотемпературной каталитической полициклоконденсации в расплаве бензойной кислоты по схеме (A4+B2):



Наличие в полученном СВР ПИ концевых фрагментов фталевого ангидрида доказано проведением по ним успешной прививки заранее синтезированного монокелика с концевой аминогруппой.

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования, тема FFSM-2024-0005 с использованием научного оборудования ЦКП «Центра исследования полимеров ИСПМ РАН»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ОБРАТИМЫМИ КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Чеченов И.З., Борисов И.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия*

E-mail: chechenov@ips.ac.ru

Полиуретаны являются перспективными материалами для создания газоразделительных мембран, благодаря возможности регулирования физико-механических и транспортных свойств за счет дизайна структуры гибких и жестких блоков основной цепи полимера. Однако ПУ сшитые изоцианатами ограниченно применяются в мембранах, так как имеют относительно низкую газопроницаемость и сложности в переработке из-за необратимой сшивки, а при эксплуатации теряют тепловые и механические свойства.

Для решения данной проблемы были созданы полиуретановые композиции с обратимыми ковалентными сшивками на основе возобновляемого биологического сырья. В первую очередь были исследованы условия синтеза форполимера. Для этого был получен трёхфункциональный мономер с тремя фурановыми и с двумя гидроксильными группами, который в последствии реагировал с преполимером на основе полипропиленгликоля с молекулярной массой 2000 и толуилендиизоцианатом в растворе ДМФА. Далее к 1 моллю форполимера было введено 1.5–2–2.5 моль бисмалеимида (БМИ) в горячем растворе ДМФА. После чего горячий раствор выливали во фторопластовую форму и отверждали при 60°C в течение 48 часов, получая полупрозрачную плёнку. Для синтезированных материалов было определено оптимальное содержание сшивающего агента: 1 моль форполимера к 1.5 моль БМИ.

После конденсации полиуретановая композиция с 1.5 моль БМИ была исследована на газопроницаемость методом Дайнеса-Бэррера по таким газам как: He, H₂, N₂, O₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₄H₁₀ и CO₂.

На основе полученных данных был сделан вывод, что полиуретаны с обратимыми сшивками являются плёнообразующими полимерами и имеют высокую газопроницаемость по CO₂ в сравнении с другими полиуретанами и приемлемой селективностью по паре газов: CO₂/N₂.

ТЕРМИЧЕСКИЕ, ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ
ДИБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНДИМЕТИЛСИЛАНА
И ДИАЛИЛВИНИЛФЕНИЛСИЛАНА

Чичева П.А.^{1,2}, Левченко К.С.¹, Демин Д.Ю.¹

¹АО «Центральный научно-исследовательский технологический
институт «Техномаш», Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет»,
Москва, Россия

E-mail: pchicheva@mail.ru

Полимеры на основе бензоциклобутена (БЦБ) обладают отличными физико-механическими, термическими и диэлектрическими свойствами, что делает их привлекательными для использования в электронике в качестве изолирующих материалов. Уникальным свойством БЦБ является его способность переходить в активную о-ксилиленовую форму при нагревании выше 160°C. В такой форме БЦБ вступает в реакцию Дильса-Альдера с молекулами, содержащими двойные связи.

В рамках данной работы были синтезированы мономеры diBCB-DMS и diAllPVS (рис. 1). На их основе были получены гомополимер и сополимеры с мольной долей БЦБ-мономера от 60 до 85%. Термическую полимеризацию проводили ступенчато в диапазоне температур 160 - 240°C.

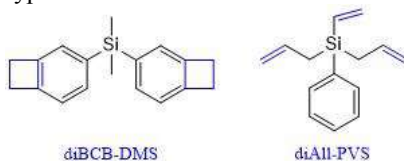


Рисунок 1. Структурные формулы синтезированных мономеров

Все полученные полимеры обладают отличными диэлектрическими характеристиками: $\epsilon = 2.6-2.7$, $\text{tg } \delta = 4.2-5.8 \times 10^{-4}$ при частоте 1 ГГц, превосходной термической стабильностью $T_{d5\%} > 425^\circ\text{C}$, низким КЛТР < 65 мкм/(м $\times^\circ\text{C}$). Стоит отметить, что для гомополимера и сополимера с мольной долей diBCB-DMS 85% до 300°C не обнаружено фазовых переходов.

Таким образом, полученные материалы имеют потенциал для использования в качестве диэлектриков в электронной промышленности.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ ВАРЬИРОВАНИЕМ ДЛИНЫ ПЕРВИЧНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Чудмаева Ю.В.¹, Перепелицина Е.О.¹, Курочкин С.А.^{1,2}

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

²*Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

E-mail: oligo@icp.ac.ru

Введение пластификаторов регулирует температуру стеклования и расширяет ассортимент полимерной продукции, поэтому в настоящее время разрабатываются низкомолекулярные пластификаторы нефталатной природы. Однако, следует обратить внимание на возможности макромолекулярного дизайна, позволяющего целенаправленно изменять архитектуру макромолекулярной цепи. Ранее [1] было сделано предположение, что температура стеклования разветвленных полистиролов, получаемых методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации, зависит не от их молекулярной массы, а от длины первичных полимерных цепей, из которых сформированы разветвленные макромолекулы. Такой путь регулирования температуры стеклования полимеров, вероятно, позволит либо совсем отказаться от использования низкомолекулярных пластификаторов, либо существенно уменьшить их содержание.

Исследована «живая» радикальная сополимеризация стирола и дивинилбензола в присутствии 50 об.% н-бутанола и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО), при варьировании длины первичной полимерной цепи от 50 до 2000 звеньев. Установлена отчетливая корреляционная зависимость, которая спрямляется в координатах « $T_g - M_p^{-1}$ » с коэффициентом корреляции 0.97. Полученная зависимость позволяет оценить молекулярную массу первичной полимерной цепи, необходимую для достижения заданной T_g . Например, для получения полимеров с $T_g = 50^\circ\text{C}$ необходимо получать разветвленные полистиролы с $M_{\text{ппц}} \approx 2600$, для получения эластомерного полистирола с $T_g = -30^\circ\text{C}$ потребуется уменьшать $M_{\text{ппц}}$ до ~ 1050 .

Работа выполнена по теме Государственного задания (номер государственной регистрации 124013000722-8).

1. Kurochkin S.A., Makhonina L.I., Perepelitsina E.O., Bubnova M.L., Berezin M.P., Grachev V.P. // Polym. Sci. B. 2023. V. 65. № 3. P. 284.

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО И СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИИМИДОВ

Шамсутдинова Р.Н.^{1,2}, Солдатова А.Е.¹, Цегельская А.Ю.¹, Монахова К.З.¹, Бурть Е.С.³, Плиско Т.В.³, Бильдюкевич А.В.³, Кузнецов А.А.¹.

¹ *Институт синтетических полимерных материалов*

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

² *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
МИРЭА Российского Технологического Университета, Москва, Россия*

³ *Институт физико-органической химии Национальной академии наук*

Беларуси, Минск, Республика Беларусь

E-mail: rshamsutdinova2001@gmail.com

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров, сочетающих комплекс уникальных свойств: высокие механические характеристики, химическая стойкость, теплостойкость, и т.п. Одним из перспективных направлений использования ПИ является изготовление мембран для разделения смесей газов и жидкостей. В данной работе методом одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты получен линейный ПИ на основе 3,4-оксидианилина (3,4-ОДА) и диангирида 4,4'-(4,4'-изопропилиден-дифеноксис)бис(фталевой кислоты) (диангидрид А). Этим же методом из тетрамина 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорена] и диангирида А синтезирован сильно разветвленный (СР) ПИ, который далее был использован в качестве добавки при изготовлении тонкопленочных ПИ мембран для разделения азеотропной смеси вода-изопропиловый спирт. Содержание добавки СР ПИ составляло 5, 10, 20% по массе от массы линейного ПИ 3,4-ОДА-ДА. Установлено, что по сравнению с пленочной мембраной на основе линейного ПИ, первапорационная мембрана из композиции, содержащей добавку СР ПИ, имеет более рыхлую надмолекулярную структуру. Мембраны с добавкой 5–20% СР ПИ при прочих равных условиях характеризуются более высокой эффективностью разделения. Наибольшую эффективность показала ПИ мембрана с добавкой 10% СР ПИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20–53-04022 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №X21PM-058, и (частично) по Госзаданию Министерства науки и высшего образования РФ, тема FFSM-2024-0005.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Эдельштейн О.А.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: oae47@mail.ru

Исследована сополимеризация дивиниловых эфиров этиленгликоля, гидрохинона, *n*-дивинилбензола, дивинилсульфида с метилметакрилатом, стиролом, акрилонитрилом, малеиновым ангидридом (ДВЭЭГ, ДВЭГ, п-ДВБ, ДВС, ММА, АН, МА). Проведен золь-гель анализ по ходу процесса, проанализированы составы сополимеров, содержание в них непрореагировавших (подвешенных) двойных связей. ДВЭГ при сополимеризации с акрилатами можно рассматривать как модельный дивиниловый мономер: 1) не образующий сочетаний своих звеньев в цепях макромолекул; 2) определенные условия, при которых, являясь “сшивателем”, он одновременно ингибирует развитие сетчатой структуры. Система АН-ДВС, среди других изученных, перспективна для создания матриц с участием ДВС, т.к. обеспечивает максимальное вхождение в сополимер звеньев ДВС, исключая циклизацию его звеньев. При эквимольном и стехиометрическом соотношении мономеров формируется пористая структура с общим объемом пор 3.3 см³/г и более, что может быть следствием однородной, плотносшитой структуры сополимеров. Сополимер диэтилфумарата-*n*-ДВБ, полученный при эквимольном соотношении мономеров, эффективно разделяет спирты, алканы, ароматические соединения, может служить сорбентом для газовой хроматографии. При гидролизе эфирных групп сополимеров, образуются карбоксил содержащие сетки. Эти матрицы отличаются повышенной селективностью при разделении аминокислот и пептидов по сравнению с акрилатными катионитами. Тройная система сомономеров стирол-АН-ДВЭГ дает возможность получать чередующиеся сополимеры с соблюдением последовательности звеньев: стирол-АН-ДВЭГ-АН-стирол. Склонность к чередованию можно существенно увеличить, вводя в реакционную среду соли координационно ненасыщенных металлов, например, ZnCl₂. Максимальное чередование мономерных звеньев в сополимере наблюдается при эквимольном содержании стирола и акрилонитрила в исходной смеси, если концентрация ДВЭГ относительно невелика (до 10 мол.%). При этом, мольное отношение АН/стирол и ДВЭГ/АН в сополимере сохраняется практически постоянным до конца процесса.

*Олигомеры и полимеры в
медицине и биологии.
Природные олигомеры*

ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И ХИТОЗАНА, СШИТЫЕ МИКРОБИАЛЬНОЙ ТРАНСГЛУТАМИНАЗОЙ

Александрова Л.В.¹, Успенская М.В.²

¹*Национальный исследовательский университет ИТМО*

²*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»*

E-mail: lidia.aleksandrova97@gmail.com

Желатин, природный биополимер, получаемый полным или частичным гидролизом коллагена, эффективно используется: при создании продуктов питания, в фармацевтике и медицине (основной компонент биологических каркасов и систем доставки лекарств), при получении биodeградируемых материалов для решения экологических проблем [2]. Желатин может подвергаться сшивке и/или модификации путем включения других веществ (в частности хитозана), что приводит к улучшению его механических характеристик и барьерных свойств [3]. Микробиальная транsgлутаминаза (мТГ), используемая в пищевой промышленности, является недорогим ферментативным сшивающим агентом, который может катализировать образование связи изопептида ϵ - γ -(глютамил) лизина внутри и между молекулами белка [4]. Были получены гибкие пленки на основе желатина/хитозана, сшитые мТГ; исследованы механические характеристики, сорбционные свойства, термостабильность для возможного применения в качестве активной упаковки.

1. Shaikh, S. An Overview of Biodegradable Packaging in Food Industry. Current Research in Food Science, 2021, 4.
2. Mujtaba, M.; Morsi, R.E.; Kerch, G.; Elsabee, M.Z.; Kaya, M.; Labidi, J.; Khawar, K.M. Current Advancements in Chitosan-Based Film Production for Food Technology; A Review. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121.
3. Rosseto, M.; Riguetto, C.V.T.; Krein, D.D.C.; Massuda, L.A.; Balb , N.P.; Colla, L.M.; Dettmer, A. Combined Effect of Transglutaminase and Phenolic Extract of Spirulina Platensis in Films Based on Starch and Gelatin Recovered from Chrome III Tanned Leather Waste. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2021, 15.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ОЛИГОХИНОНОВ В СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Ахмадуллин Р.М.¹, Качаева Э.А.^{1,2}, Багавеев А.М.^{1,2}, Нигматуллин Т.Ф.¹,
Леонтьев Д.А.¹, Курбанкулов С.Р.¹

¹ООО «НТЦ «Ахмадуллины», Казань, Россия

²ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия

E-mail: ahmadullinr@gmail.com

Процессы деструкции, происходящие в температурно-временном интервале переработки, определяют эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов. Особенно это относится к термостойким полимерам с интервалом переработки 250°C и выше.

В работе разработан синтез сопряженных термически стабильных олигомеров на основе пирокатехина, гидрохинона и бензохинона по реакции окислительного дегидрирования:

- 3,3',5,5'-тетратретбутилстильбенхиноном и 3,3',5,5'-тетратретбутил-дифенохиноном при изб. давлении 2.0 МПа и температуре 200°C;

- кислородом при изб. давлении 2,5 МПа и температуре 200°C;

- кислородом в присутствии водорастворимых фталоцианиновых катализаторов при атмосферном давлении и температуре 40÷60°C.

Методами ИК-спектроскопии показано наличие хиноидных и гидрохиноидных фрагментов в основной цепи синтезированных олигомеров. Согласно MALDI-TOF MS число мономерных звеньев в олигомере составляет от 5 до 10.

Термически стабильные олигохиноны, исследовались в качестве термостабилизаторов при переработке полифениленсульфидов. Добавление олигохинонов приводит к снижению деструкции полифениленсульфида, что проявляется в снижении значений показателя текучести расплава.

Показано антирадикальное действие олигохинонов в условиях цепных свободно-радикальных процессов, в том числе, термоокислительной и радиационной деструкции полипропилена медицинского назначения.

ОЛИГОМЕРЫ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ АКРИЛАТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ 3D-СТРУКТУР ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

Валетова Н.Б., Семенычева Л.Л., Курский Ю.А., Румянцева В.О.,
Продаевич В.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*
E-mail: nata-bor-2005@mail.ru

Окислительно-восстановительные инициаторы в радикальных процессах позволяют проводить синтез полимеров при низких температурах 0-30°C [1]. Оригинальные материалы на основе привитых сополимеров акриловых мономеров (метилметакрилат (ММА), бутилакрилат) на рыбный коллаген, синтезированные с использованием таких инициаторов, могут найти самое широкое распространение благодаря своей основе - природным полимерам и трехмерной фибриллярной структуре, необходимой в регенеративных материалах, включая скаффолд-технологии.

В данной работе проведен анализ структуры побочных синтетических олигомерных и полимерных продуктов, образующихся при получении медицинских материалов на основе коллагена и акрилатов в присутствии сложного оксида $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, триалкилборана, реактива Фентона. При анализе олигомерных продуктов синтеза в случае оксида $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ методами ЯМР и МАЛДИ на его поверхности преимущественно обнаружен олигомер, образующийся в результате полимеризации циклических мономеров - продуктов окисления акрилатов на оксидном катализаторе. Аналогичные продукты окисления ММА выделены при использовании в качестве инициатора реактива Фентона. При иницировании полимерных процессов триалкилборанами как побочный продукт образуется лишь гомополимер акрилата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

1. Fukina D.G., Belousov A.S., Suleimanov E.V., Semenycheva L.L., Rumyantseva V.O., Valetova N.B., Smirnov V.F., Smirnova O.N., Anikina N.A., Shishkin A.Yu. Pyrochlore Oxides: Structure, Properties, and Potential in Photocatalytic Applications. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 226 c. 2024.

ПОИСК ПУТЕЙ СНИЖЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МОНОМЕРОВ В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ПРОТЕЗИРОВАНИЯ

Давыдова Е.С.^{1,2}, Мелихова Е.В.², Курбатов В.Г.¹

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
E-mail: miss.kat-davydova@yandex.ru*

Зубные протезы представляют собой одно из самых важных стоматологических изобретений, служащих для замены потерянных зубов. Среди множества материалов, применяемых в качестве основы для изготовления зубных протезов, особенно популярными стали акриловые материалы. Акриловые полимеры применяются для изготовления базисов мобильных протезов, искусственных зубов, временных коронок и мостов, а также мобильных ортодонтических аппаратов, obturаторов и челюстно-лицевых протезов.

Однако последние исследования [1] позволили установить, что акриловые материалы могут вызывать аллергические реакции, которые проявляются в воспалении слизистой оболочки полости рта. Дополнительные исследования [2] показали, что главной причиной возникновения аллергии является остаточный мономер. Таким образом, работы, посвященные минимизации содержания остаточных мономеров актуальны как с научной, так и практической стороны.

С помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии определен состав упаковок материала для зубного протезирования. Обработка сформированного материала для протезирования в сушильном и вакуумном шкафах, УФ- и микроволновым излучением позволило снизить концентрацию остаточного мономера в 10 раз. При этом показано, что использование микроволнового излучения является наиболее оптимальным способом удаления остаточного мономера, так как является менее время затратным.

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

1. Трегубов И.Д., Болдырева Р.И., Маглакелидзе В.В., Семенченко Е.Г. // Зубной техник. 2016. № 3. С. 81.

2. Farzana M., Rabia C., Rafia K., Saud A., et. al. // The Professional Medical Journal. 2022. Vol. 29. № 11. P. 1721.

ВОДОДИСПЕРСИОННЫЕ ПОЛУИРЕТАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫМИ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ПЕСТИЦИДОВ

Карпов С.В., Полякова Е.А., Джалмуханова А.С., Даровских А.В.,
Перепелицина Е.О., Тарасов А.Е., Бадашшина Э.Р.

*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия*

E-mail: svkarpov@icp.ac.ru

Современное сельское хозяйство невозможно представить без пестицидов. Согласно статистике Продовольственной и Сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций, борьба с паразитами и болезнетворными организмами с помощью пестицидов восстановила 30% от общего объема производства сельскохозяйственной продукции во всем мире. Тем не менее, технология применения пестицидов недостаточно эффективна.

Для снижения отрицательного воздействия на природу в настоящее время ведутся разработки новых способов доставки пестицидов. Перспективным направлением является использование полимерной матрицы в качестве наноконтейнеров для молекул пестицида. Предметом настоящего исследования были выбраны вододисперсионные полиуретаны. Они склонны к самоорганизации и могут образовывать мицеллы. Поэтому гидрофобные молекулы биологически активных веществ, попадая в водную дисперсию полимера, могут инкапсулироваться в него. Существует соединения, способные образовывать комплексы включения с различными пестицидами, например, циклодекстрины.

В рамках настоящей работы рассмотрены различные способы модифицирования вододисперсионных полиуретанов (химическая прививка и нековалентное связывание) с использованием нитратных производных α -, β - и γ -циклодекстринов. Проанализировано влияние содержания, структуры и способа модифицирования вододисперсионных полиуретанов производными циклодекстринов на реологические, гидродинамические, теплофизические, термохимические характеристики конечных продуктов. Показаны перспективы использования модифицированных вододисперсионных полиуретанов в качестве систем доставки пестицидов.

Работа выполнена по теме Государственного задания №124013000722-8 и №124020100045-5.

МИКРОГЕТЕРОГЕННАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ РАДИКАЛОВ В ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОКИСЛЕНИЯ ПРИ УЧАСТИИ QAC

Касаикина О.Т.¹, Потапова Н.В.¹, Березин М.П.² Круговов Д.А.¹,
Егорова Ю.Н.³, Кондратович В.Г.¹, Менгеле Е.А.¹

¹ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

² ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
E-mail: okasai@yandex.ru

Многие четвертичные аммониевые соединения (Quaternary ammonium compounds, QAC) обладают бактерицидной активностью и применяются в качестве дезинфицирующих средств, фунгицидов, антисептиков [1, 2]. В последние годы резко возросло число публикаций, посвященных синтезу новых QAC - биоцидов и изучению механизмов их действия. Холин (Ch) и ацетилхолин (ACh), включающие четвертичный аммониевый катион R_4N^+ , которые синтезируются во всех живых организмах, можно отнести к эндогенным QAC. ACh является ключевым нейромедиатором и играет решающую роль в обучении, памяти и мышечных сокращениях. Биомедицинские исследования последних лет показывают, что ацетилхолин синтезируется не только в нейронной системе, но также вырабатывается иммунными Т-клетками, реагирующими на вирусную инфекцию [3]. Ранее [4] нами установлено, что ACh подобно катионным поверхностно-активным веществам (кПАВ) ускоряет процессы окисления углеводов и липидов, и ключевой реакцией ускоренного цепного свободно-радикального окисления является каталитическое ускорение распада гидропероксидов (ROOH), первичных продуктов окисления, на радикалы, т.е. увеличение скорости инициирования цепей:



Методами ЯМР, ДСР, тензиометрии и измерения скоростей инициирования радикалов показано, что в смесях кПАВ и ACh с амфифильными ROOH в органической среде образуются смешанные мицеллы {QAC-ROOH} размером 20-500 нм, которые можно рассматривать как мягкие супрамолекулярные нанореакторы, генерирующие свободные радикалы с низкой энергией активации (40-60 кДж/моль), пригодные для инициирования радикального окисления и полимеризации. В данной работе изучены особенности кинетики

модельных цепных процессов радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата и окисления природного олефина лимонена, инициированных мицеллярными системами QAC-ROOH и гетерогенными катализаторами, полученными хемосорбцией хлоридов Ch и ACh, а также бромиды цетилтриметиламмония (СТАВ) на микрокристаллической целлюлозе и монтмориллоните натрия. Ch и ACh, подобно СТАВ, будучи иммобилизованными на твердой основе, сохраняют способность катализировать разложение ROOH с образованием радикалов, инициировать радикальное окисление и полимеризацию.

Использование холина и/или ацетилхолина, хемосорбированных на твердом носителе, в сочетании с гидропероксидом в качестве инициаторов радикалов открывает возможность для создания интересных полимерных композитов, а также расширяет возможности «зеленой химии» для получения защитных покрытий с применением QAC в качестве противообрастающих средств для ингибирования роста биопленок на медицинских имплантатах. Согласно [5] современная химия переживает фундаментальную революцию, и каждое химическое превращение, реагент или экспериментальное условие теперь подвергается оценке с точки зрения общей устойчивости и возможного воздействия на окружающую среду, поэтому возрастает роль природных соединений в «большой» химии.

Работа выполнялась в рамках Госзаданий 1220328000859, 0089-2019-0008 № AAAA-A19-119041090087-4 и 124013000722-8.

1. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Egorova K.S., et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. 22. 6793.
2. Nadagouda M.N., Vijayasarathy P., Sin A., et al. // Med. Chem. Res. 2022, 31:1663–1678.
3. Cox M. A., Bassi C., at al. // J Int. Med. 2020. 287: 120-133;
4. Касакина О.Т., Потапова Н.В., Круговов Д.В. и др. // Кин. Кат. 2017, 58 (5): 567–573.
5. Fabris, F.; Illner, M.; Repke, J.-U.; et al. // Molecules 2023, 28, 4809.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И МОРСКОГО КОЛЛАГЕНА В ПРИСУТСТВИИ БОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кузнецова Ю.Л.¹, Лобанова К.С.¹, Гущина К.С.¹, Егорихина М.Н.²,
Левичева Е.А.², Семенычева Л.Л.¹

¹*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

²*Приволжский исследовательский медицинский университет
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: kyul@yandex.ru

Борорганические соединения участвуют одновременно в стадиях инициирования и передачи цепи, что позволяет синтезировать привитые сополимеры коллаген – алкил(мет)акрилат (метилметакрилат, бутилакрилат, акриламид, N-изопропилакриламид) или терполимеры коллаген – полисахарид (пектин или хитозан) – алкил(мет)акрилат двумя путями: «grafting from» и «grafting to». В результате образуется привитой сополимер сшитой структуры. Введение п-хинонов различного строения (бензохинон, нафтохинон, дурохинон, 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон) дополнительно регулирует длину привитых цепей. Такие сополимеры могут быть предложены в качестве клеточной ниши в скаффолд-технологиях, так как, с одной стороны, в состав материала входят биосовместимые биоразлагаемые биологически активные природные полимеры – коллаген и полисахариды. С другой, стороны, материал имеет 3d-структуру, необходимую для заселения и роста клеток.

Для гидрогелей, полученных на основе синтезированных сополимеров, были определены свойства, которые необходимо учитывать в скаффолд-технологиях: влагопоглощение, пористость, устойчивость в буферном растворе, ранг цитотоксичности. На основании проведённых исследований ряд сополимеров может быть рассмотрен в качестве перспективных материалов для регенеративной медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЛАКТИД- ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ В ПРИСУТСТВИИ ТРИБУТИЛБОРАНА

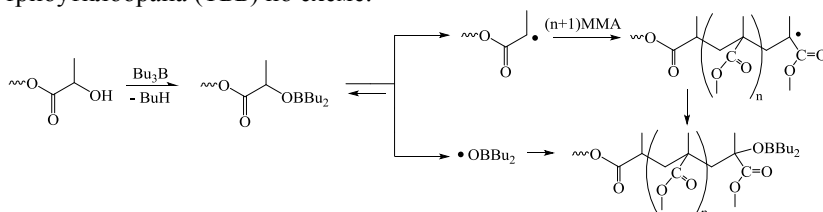
Кузнецова Ю.Л.¹, Хмелевский К.П.¹, Гущина К.С.¹, Гришин И.Д.¹,
Власова А.О.¹, Лудин Д.В.²

¹ Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный педагогический университет
им. К. Минина, Нижний Новгород, Россия

E-mail: kyul@yandex.ru

Полилактид (ПЛА) – нетоксичный биоразлагаемый полиэфир, широко применяемый для производства продукции биомедицинского назначения: средств доставки лекарств, тканеинженерных каркасов, хирургических нитей и штифтов и др. Были синтезированы блок-сополимеры ПЛА и метилметакрилата (ММА) в присутствии трибутилборана (ТББ) по схеме:



Предварительно в растворе тетрагидрофурана диалкилборировали ПЛА. Образующийся ПЛА-ОВВu₂ выделяли из реакционной массы и использовали в качестве инициатора полимеризации ММА по механизму обратимого ингибирования.

Сравнение МАЛДИ-МС ПЛА и ПЛА-ОВВu₂ свидетельствует об увеличении массы концевых групп на 124 Да, что соответствует массе ВВu₂. Доля ММА в сополимере достигает 30-80 %. Скорость образования сополимера постоянная, среднечисловая молекулярная масса растет линейно с конверсией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

РАСТВОРНАЯ ЕМКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К КОМПЛЕКСНОМУ УДОБРЕНИЮ

Курочкин С.А.^{1,2}, Курочкин В.С.³

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН, Черноголовка Россия*

²*Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

³*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

E-mail: oligo@icp.ac.ru

Полимерные гидрогели широко используются в агропромышленном комплексе для увлажнения грунтов сельскохозяйственного назначения. При этом кроме увлажнения полимерные гидрогели могут использоваться как носители удобрений. Для этих целей представляют интерес полимерные гидрогели в форме крупных гранул. Поскольку удобрения содержат в себе различные неорганические и органические вещества, являющиеся электролитами, то их концентрация в водных растворах может значительно изменять степень набухания полимерных гидрогелей и, соответственно, влиять на растворную емкость – количество помещающихся в них удобрений из раствора в набухшем состоянии.

Исследовано набухание полимерных гидрогелевых гранул на основе полиакрилата натрия в дистиллированной воде и в водных растворах лимонной кислоты и комплексного удобрения. Исследованием кинетики набухания полимерных гидрогелевых гранул в дистиллированной воде установлено, что средняя максимальная степень набухания составляет 9130%, константа скорости набухания при комнатной температуре равна 0.00565 мин^{-1} . Исследовано коллапсирование полимерных гидрогелевых гранул в водных растворах лимонной кислоты и комплексного удобрения разной концентрации. Установлена максимальная растворная емкость полимерных гидрогелевых гранул по отношению к лимонной кислоте и комплексному удобрению, содержание которого составляет 33 мас. %.

Работа выполнена по теме Государственного задания (номер государственной регистрации 124013000722-8).

МАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ В ОКИСЛЕНИИ 1,2 ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНА

Молодочкина С.В.¹, Лошадкин Д.В.², Гробов А.М.¹,
Сирик А.В.¹, Плисс Е.М.¹

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,

²Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия

E-mail: molodochkina95@mail.ru

Полиненасыщенные жирные кислоты и их эфиры – структурная основа биологических соединений. Важно, что в их цепном окислении участвуют пероксирадикалы различной структуры: от низкомолекулярных ($\text{HO}_2^\bullet$, $\text{RO}_2^\bullet$), до макрорадикалов ($\sim\text{MO}_2^\bullet$) [1,2]. Это позволяет использовать поле как инструмент исследования механизма процесса окисления [2]. В настоящей работе представлены результаты кинетического анализа окисления этилового эфира коричной кислоты и метилового эфира фенилпентадиеновой кислоты при $[\text{O}_2]_{\text{const}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М и $T = 323$ К. Напряженность магнитного поля варьировали в диапазоне 0.3...0.6 Т. Величина эффекта магнитного поля (ЭМП) = $W_{\text{O}_2}(\text{H})/W_{\text{O}_2}(0)$, где $W_{\text{O}_2}(\text{H})$ и $W_{\text{O}_2}(0)$ – скорости окисления в заданном магнитном поле и в натуральном магнитном поле земли соответственно. Изменение соотношения концентраций пероксирадикалов при различных величинах H, позволило выявить соотношения концентраций низко- и высокомолекулярных радикалов в рамках теории радикальных пар [2], при которых ЭМП достигает максимального значения. Экспериментальная методика и кинетический анализ, использованный в исследовании, могут быть применены для выяснения нестандартных механизмов окисления таких биологических важных соединений, как полиненасыщенные кислоты, и молекулы липидов. Магнитное поле может быть средством обнаружения и установления детального механизма их окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-13-00148.

1. Pliss E., Soloviev M., Loshadkin D., Molodochkina S., Kasaikina O. // Chem. Phys. Lipids. 2021. V. 237. P. 105089.

2. Pliss E., Soloviev M. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 44.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МАСЛА ВОЛОКНИСТЫМИ МАТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА/ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Нгуен Хоанг Тхань, Олехнович Р.О., Успенская М.В.,
Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: hongthanh tropical@gmail.com

Наряду с ростом мирового населения и промышленности спрос на нефть и её производные также растет. По статистике мировой спрос на сырую нефть (включая биотопливо) в 2023 году составил 102.21 млн баррелей в сутки [1]. Сырая нефть перемещается от скважины до нефтеперерабатывающего завода с помощью барж, танкеров, наземного транспорта, трубопроводов, грузовиков и железных дорог [2]. В 2022 году по всему миру морским транспортом было перевезено около 1.95 миллиарда тонн сырой нефти. Увеличение частоты транспортировки нефти морем соответственно увеличивает вероятность разливов нефти в море. Разливы нефти приводят к загрязнению окружающей среды, что несет серьезные последствия для нарушения экосистемы, особенно это важно для морских регионов. Поэтому крайне важно сосредоточиться на разработке и исследовании материалов, методов и решений для эффективного реагирования на разливы нефти.

В нашем исследовании мы разработали нановолокнистые мембраны на основе ПГБ/ПЭГ, используя метод электроформования. В работе в качестве аналога нефти мы использовали 3 различных масла: моторное, гидравлическое и оружейное.

Пористость матов ПГБ/ПЭГ (Р%) рассчитывали по следующему уравнению (1):

$$P = \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_0}\right) \times 100, (1)$$

где ρ_l – плотность нановолокнистых матов ПГБ/ПЭГ (г/мм³), а ρ_0 – средняя плотность двух полимеров (ПГБ – 1.19 г/см³ и ПЭГ – 1.21 г/см³). Видно, что пористость нановолокнистых мембран ПГБ/ПЭГ выше, чем у чистых нановолокнистых мембран из РНВ. При увеличении концентрации ПЭГ до 4% пористость матов увеличилась с 62.9 до 71%, и имеет экстремум при концентрации ПЭГ 3% равным 73%.

Сорбционная емкость по маслу (Q, г/г) рассчитывалась в соответствии с уравнением (2):

$$Q = \frac{(m1-m0)}{m0} \quad (2)$$

где $m0$ и $m1$ - масса матов до и после сорбции масла соответственно. Результаты по сорбции при различной температуре окружающей среды показано, что при увеличении концентрации ПЭГ с 1 до 3%, эффективность сорбции масел увеличивается с 1.8 до 2.8-3 г/г в зависимости от вида масла. Исходя из этого, можно предположить, что это связано с пористостью полученных матов.

1. Global crude oil demand 2024 | Statista [Electronic resource]. URL: <https://www.statista.com/statistics/271823/global-crude-oil-demand/> (accessed: 22.06.2024).
2. *Allegro A., Trench C.J.* How Pipelines Make the Oil Market Work-Their Networks, Operation and Regulation A Memorandum Prepared for the Association of Oil Pipe Lines. 2001.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭПОКСИАКРИЛАТЫ ДЛЯ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ненахов Д.Д., Асташова М.С., Панов А.В., Жаворонок Е.С.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия.
E-mail: d.nenakhov123098@gmail.com

Стоматологические реставрационные материалы представляют собой востребованный вид медицинских изделий, необходимость в которых всегда высока. Особенно важным свойством для них является высокая адгезия к зубной ткани, которая должна обеспечить высокие эксплуатационные показатели и продлить срок службы. В связи с этим, целью настоящей работы является синтез новых эпоксиакрилатов, модифицированных аminosиланом, обеспечивающим хемосорбцию стоматологического материала на поверхности ткани зуба.

Основными компонентами для синтеза эпоксиакрилатов были диановый эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, $M_n=382$) и метакриловая кислота (МАК) (CAS 79-41-4). Модификатором – промотором адгезии был выбран γ -аминопропилтриэтоксисилан (ГАПТС) (ТУ 6-02-724-77). Синтез эпоксиакрилата катализировали введением третичного амина, а отверждение эпоксиакрилата осуществляли в присутствии дифенил(2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксида (CAS 75980-60-8) при помощи фотополимеризационной лампы LED B Woodpecker с длиной волны 420-480 нм на протяжении 1 минуты. Контроль синтеза эпоксиакрилата вели методами аналитического титрования (прямое титрование для определения концентрации карбоксильных групп и меркуриметрический способ для определения концентрации эпоксидных групп).

Предложен двухстадийный синтез модифицированного эпоксиакрилового связующего, позволяющий полностью включить аминсодержащий модификатор в основную олигомерную цепь эпоксиакрилата. Определены оптимальные составы реакционной смеси и условия (температура, продолжительность) синтеза, позволяющие минимизировать долю побочных реакций и получать низковязкие модифицированные эпоксиакрилаты линейной структуры. Фототверждение полученных модифицированных эпоксиакрилатов позволило получить твердые эластичные нерастворимые в воде и органических растворителях материалы с высокой адгезией к модельным стеклянным и керамическим подложкам.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИЛАКТИДА

Роговина С.З.¹, Яхина А.Р.¹, Жорина Л.А.¹, Ломакин С.М.^{1,2},
Перепелицина Е.О.³, Берлин А.А.¹

¹*ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия*

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

³*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,*

Черноголовка, Россия

E-mail: s.rogovina@mail.ru

Биоразлагаемый алифатический полиэфир полилактид (ПЛА) по своим характеристикам близок к синтетическим термопластичным полимерам, что обуславливает широкие области его практического применения. Однако биодеструкция ПЛА протекает лишь в жестких условиях (компостирование в почве или нахождение в морской воде), в связи с этим утилизация изделий на его основе представляет определенные сложности. Другим возможным способом инициирования распада молекул ПЛА является воздействие на него УФ-излучения, т.е. проведение фотодеструкции с целью переработки полимерных отходов.

В работе с использованием физико-химических методов анализа (ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии), а также кинетических расчетов проведено исследование влияния УФ-облучения с длиной волны $\lambda_{\text{ex}}=253.7$ нм на процесс деструкции ПЛА. Показана возможность реализации принципиально различных механизмов первичных актов фотодеструкции, затрагивающих как сложноэфирные группы, так и сегменты полимерных цепей.

На основании полученных результатов сделан вывод, что фотодеструкция ПЛА в аморфных областях протекает, в основном, без генерации свободных радикалов по механизму Норриша II практически без образования узлов межмолекулярных сшивок. В то же время в кристаллических областях ПЛА при фотодеструкции сложноэфирных групп преобладает иной механизм, заключающийся в гомолитическом распаде ковалентных связей и образованием свободных радикалов по механизму Норриша I, приводящих к сшивке макромолекул; при этом протекание каждого из вышеуказанных механизмов фотодеструкции зависит от времени УФ-облучения.

Работа выполнена по теме Государственного задания (номер государственной регистрации 124013000722-8).

ОРИГИНАЛЬНЫЕ МЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАТОВ НА КОЛЛАГЕН, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

Румянцева В.О., Семенычева Л.Л., Валетова Н.Б., Сулейманов Е.В.
*Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: tchasowa.vika@yandex.ru

Биодеградируемые и биосовместимые сополимеры медицинского назначения занимают особое место в практике. Спектр их использования включает материалы для закрытия раневых и ожоговых поверхностей, поглощающие изделия одноразового пользования, крепежные элементы в лечении переломов и т.п. Особенно актуальна область регенеративной медицины и адресной доставки лекарств. Главное преимущество таких материалов — это уникальное сочетание свойств их компонентов, собранных в определенную структуру. Целью разработок структурированных композитных материалов на основе природных фибриллярных полимеров, среди которых лидирующее место занимает коллаген/желатин, является создание трехмерной архитектуры макромолекул при сохранении биосовместимой и биодеградируемости с контролируемым временем деградации, в то же время, с приобретением набора новых механических характеристик. Были созданы композитные материалы на основе привитых сополимеров акрилатов на тресковый коллаген и модифицирующих добавок в условиях фотокатализа видимым светом в рамках реализации внедрения «зеленой химии» в практику и с использованием борорганических соединений. В результате исследования свойств новых материалов было показано образования привитых сополимеров, а добавление сшивающих агентов позволило получить гидрогели. Практически важное значение имеет биорезорбция медицинского материала. Исследования показали, что разрушение привитых сополимеров ферментами происходит значительно медленнее в сравнении с исходным коллагеном. Особенностью пленок, полученных в условиях фотокатализа, является биоцидность, что не маловажно при получении специальных медицинских покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы «Приоритет – 2030».

КОЛЛАГЕНОВЫЕ ГИДРОГЕЛИ ИЗ АЛЛОГЕННЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D-БИОПРИНТИНГА

Рябов Н.А.¹, Волова Л.Т.¹, Болтовская В.В.¹, Тимченко Е.В.²,
Тимченко П.Е.², Алексеев Д.Г.¹, Максименко Н.А.¹

¹*Самарский государственный медицинский университет,*

²*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва, Самара, Россия*

E-mail: n.a.rjabov@samsmu.ru

В настоящее время одним из наиболее значимых вопросов современной медицины является решение острой проблемы восстановления хрящевой и костной ткани. В этой связи одним из перспективных направлений является 3D-биопринтинг – технология, обеспечивающая полное восстановление структуры и функций тканей пациента. Для осуществления процесса 3D-биопечати необходимы биочернила, основным компонентом которых являются гидрогели, получаемые на основе различных биополимеров как ксено-, так и аллогенного происхождения. Аллогенный материал (полученный из тканей человека) имеет ряд преимуществ за счет своих уникальных свойств биосовместимости, биodeградируемости, низкой антигенности, высокой степени регенерации. Также аллогенный материал имеет белковый состав, идентичный нативному внеклеточному матриксу, основу которого представляют каркасные белки – коллагены. Коллагеновые гидрогели позволяют обеспечивать условия, необходимые для клеточного роста, формирования тканей и обеспечения различных комбинаций компонентов внутри гидрогелей с желаемыми сочетаниями свойств итогового продукта [1, 2].

Разработана многостадийная технология получения коллагенсодержащего материала из аллогенных лиофилизированных образцов костной ткани путем перевода биоимплантатов «Лиопласт»® в гелевую форму с обеспечением сохранности белковых компонентов, таких как коллагеновые белки и белки экстрацеллюлярного матрикса, позволяющие поддерживать в физиологических параметрах репаративный характер регенеративных процессов и контролируемую пролиферацию клеток опорных и соединительных тканей. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что в составе коллагенсодержащего гидрогеля выявлены Амид III (линии КР~1200-1300 см⁻¹), Амид II (линия КР~1554 см⁻¹), СН₂ колебания ~1450 см⁻¹ и Амид I (линии КР~1650-1665 см⁻¹). Данные линии КР указывают на

наличие коллагена I типа в составе исследуемого гидрогеля. С помощью ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что коллагенсодержащий гидрогель имеет в своем составе амидные структуры, характерные для коллагена I типа, что говорит о сохранности структуры коллагена в полученном гидрогеле. Показатель вязкости полученного геля (η) находится в пределах 15-28 П·с (при крутящем моменте – 1.33 мН·м, частоте вращения – 17.38 г/м, напряжении сдвига – 635.31 Па, скорости сдвига - 150 с⁻¹ и t=18-19°C). Исследование *in vitro* на клеточных культурах хондробластов продемонстрировало цитoadгезивность материала и отсутствие цитотоксичности.

Полученный аллогенный гидрогель коллагенсодержащего материала биоимплантатов «Лиопласт»® может использоваться в качестве основы биочернил для 3D-биопечати хрящевой и костной ткани. Результаты исследований гидрогелей могут применяться при создании бионических материалов для восстановления опорных и соединительных тканей.

1. Lomakin M.V, Filatova A.S, Soloshchanskii I.I. // Russian Stomatology.

2011. V. 4. № 5. P. 15.

2. Tsiklin I.L., Pugachev E.I., Kolsanov A.V. et al. // Polymers. 2022. M. 14.

№ 5. P. 941.

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА ДЕНДРИТНОГО СТРОЕНИЯ

Ульянов И.В., Курмаз С.В.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: ulianoviv@icp.ac.ru

Одним из ценных свойств поли-N-изопропилакриламида (ПНИПА), определяющих его перспективы в биомедицинских приложениях, является термочувствительность [1]. Сополимеризация НИПА с соответствующими мономерами позволяет осуществить ее тонкую настройку в необходимом диапазоне температур.

В работе исследованы возможности регулирования величины НКТР путем сополимеризации НИПА с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) и N-винилпирролидоном (ВП). Сополимеры получены радикальной сополимеризацией в этаноле из мономерных смесей мольных составов НИПА:ДМТЭГ, равных 98:2 и 95:5, а также НИПА:ВП:ДМТЭГ - 75:25:5 и 50:50:5. Определены их мономерные составы, абсолютные молекулярные массы, полидисперсность и температура стеклования. Из сравнительного анализа зависимостей молекулярной массы от элюентного объема сополимеров и ПНИПА сделан вывод о разветвлённой структуре макромолекул, полученных при высоком содержании ДМТЭГ.

Методом динамического рассеяния света изучено поведение амфифильных сополимеров в водных растворах; показано наличие в растворах частиц с гидродинамическими радиусами ~50-100 нм. Из температурных и концентрационных зависимостей интенсивности рассеяния света растворами были определены значения НКТР и ККА полученных сополимеров. Значение НКТР зависит от состава и молекулярной массы сополимеров. Сополимеры ВП-ДМТЭГ обладают значением НКТР ниже, чем ПНИПА, а тройные сополимеры НИПА-ВП-ДМТЭГ демонстрируют значения НКТР в области 36–38°C и могут представлять интерес как “умные” системы доставки лекарств.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН № 124013000722-8 и 124020500019-2.

1. Ansari M.J., Rajendran R.R., Mohanto S. // Gels. 2022. V. 8. № 7. P. 454.

ВЛИЯНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОЛИДА

Шекаева А.Р.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*

E-mail: alishek98@mail.ru

Полигликолид известен как биоразлагаемый полимер, широко используемый в медицине. Широкий интерес к этим полиэфирам обусловлен их высокой биосовместимостью и хорошими механическими свойствами. Однако полигликолид при одновременном воздействии кислорода и высоких температур подвержен процессам разложения, что приводит к быстрому снижению молекулярной массы и конечных физических свойства материала, т.е. механической прочности и скорости гидролитического разложения. Для сохранения физических свойств полигликолида и ингибирования процессов молекулярной деградации полимера требуется эффективная стабилизация уже на стадии полимеризации гликолида, для чего используют различные антиоксиданты. Целью данной работы являлось изучение влияния фенольных антиоксидантов Irganox 1010, Sonox 1076G, Rianox 1098 и Sonox 1330 в концентрации 0.2 масс.% на процесс полимеризации гликолида.

Введение антиоксиданта Rianox 1098 практически не оказывает влияния на скорость полимеризации гликолида. При этом на начальном этапе скорость процесса ниже, чем контрольного образца. Вероятно, это связано с наличием атомов азота в молекуле антиоксиданта Rianox 1098, которые снижают активность каталитических групп октоата олова. При введении антиоксиданта Sonox 1330 скорость полимеризации незначительно увеличивается, время достижения высоких степеней конверсии сокращается. При введении антиоксидантов Juanox 1010 и Sonox 1076G наблюдается резкое увеличение скорости полимеризации гликолида по сравнению с контрольным образцом. За короткий промежуток времени достигаются высокие степени превращения гликолида, приближающиеся к 100%. Наибольшая скорость полимеризации гликолида наблюдается при использовании антиоксиданта Sonox 1076G.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ ПРИ БИОДЕГРАДАЦИИ В МОДЕЛИ *IN VITRO*

Юдин В.В.¹, Ковылин Р.С.¹, Куликова Т.И.¹, Морозов А.Г.,
Егорихина М.Н.², Алейник Д.Я.², Чесноков С.А.¹

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

²*Приволжский исследовательский медицинский университет
Министерства здравоохранения РФ,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: yudin@iomc.ras.ru*

Синтезированы гибридные пористые полимеры на основе поли-ЭГДМА и полилактида, содержащие ванкомицин, концентрация которого в полимере варьировалась на два порядка. Изучены процессы биodeградации полимера и высвобождения ванкомицина в модельных средах. Максимальное высвобождение антибиотика зафиксировано в течение первых 3 ч экстракции. Длительность выхода антибиотика из образцов полимера в средах с трипсином варьировалась от 3 до 22 суток в зависимости от содержания антибиотика в полимере. Выдерживание образцов гибридного полимера в модельных средах с трипсином приводило к подкислению растворов. При этом временные зависимости выхода ванкомицина из полимера в среду и снижения pH среды коррелировали. Эти данные также согласуются с результатами исследования динамики потери веса образца при экстракции в исследуемых модельных средах. Образцы полимера характеризовались антибактериальной активностью в отношении *Staphylococcus aureus*, которая сохранялась до 21 дня в процессе биodeградации материала. Поверхностно-зависимые клетки человека (дермальные фибробласты) хорошо адгезируются и сохраняют высокую жизнеспособность на образцах функционализированного гибридного полимера, что свидетельствует о его биосовместимости *in vitro*.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

О научных журналах

НОВАЯ СТРУКТУРА СТАТЕЙ ПО ХИМИИ
И УСЛОВИЯ БЫСТРОЙ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»
(RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Рыжакова Н.В., Коннова Г.Н.
Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского
Российской академии наук, Москва, Россия
E-mail: izvan@ioc.ac.ru

Журнал издается на русском и английском языках. Издателем английской версии остается издательство Springer and Business Media LLC. Журнал выходит в электронном и печатном виде. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library (www.e-library.ru), англоязычная – на сайте Springer (<http://link.springer.com/journal/11172>). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров.

Журнал включен в список ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SCOPUS, ChemWeb и др. Импакт-фактор составляет 1.7.

Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2–4 месяца.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки, в том числе кристаллохимию, и смежных областей.

Журнал не публикует работы по частным и сугубо прикладным вопросам.

С 2023 г. в публикациях перед списком литературы приводятся разделы «Благодарности» (если есть), «Финансирование», «Соблюдение этических норм», «Конфликт интересов». Правила и примеры оформления новых разделов размещены на сайте журнала: <http://www.russchembull.ru>.

Авторский указатель

Arinstein A.	6	Бекназаров Х.С.	29
Martin P.	6	Бекташи Н.Р.	66
Vasilyev G.	6	Бекташи С.А.	66
Zussman E.	6	Белецкая И.П.	22
Абдрахманова Л.А.	63, 126	Березин М.П.	99, 100, 140
Абдулганеев Д.Р.	28	Берлин А.А.	103, 149
Абрамов И.Г.	69, 128	Бильдюкевич А.В.	132
Абукаев А.Ф.	78	Богданова Ю.Г.	67
Агафонов С.Н.	64	Болтовская В.В.	151
Агеенков А.Д.	26	Борисов И.Л.	67, 120, 129
Айбуш А.В.	103	Борисов С.В.	40, 68
Аккуратов А.В.	7, 52, 54	Боровик В.В.	67
Алакаева Д.А.	38	Бороздина А.А.	45
Алейник Д.Я.	23, 155	Боченков В.С.	69
Александрова Л.В.	135	Бредов Н.С.	30
Алексеев Д.Г.	151	Бубнова М.Л.	99, 100
Алиева Н.М.	97	Бузин А.И.	69
Алиева Р.В.	27, 97	Бузин Н.В.	48
Алиева Ф.Х.	27	Букичев Ю.С.	95, 114
Аллаяров С.Р.	71, 74	Букреева К.С.	46
Алтахла А.	28	Буланова А.В.	115
Аль-Карави Ф.Х.	92	Булгакова А.А.	104
Альперович А.В.	65	Буравов Б.А.	86
Анисимова Н.Д.	42	Бурть Е.С.	132
Анохин Д.В.	52, 78, 82	Валетова Н.Б.	137, 150
Арсеньев М.В.	42, 58, 89	Ваниев М.А.	9, 40, 56, 68
Асташова М.С.	148	Варгасова С.В.	70
Атамас К.А.	111	Вечкутова А.В.	71
Ахмадуллин А.Р.	28	Власова А.О.	143
Ахмадуллин Р.М.	136	Волков В.В.	120
Бабашова Э.М.	27	Волова Л.Т.	151
Багавеев А.М.	28, 136	Вяткина М.А.	72
Багирова Ш.Р.	97	Галимзянова Р.Ю.	73
Бадамшина Э.Р.	8, 85, 87, 139	Галкин А.А.	76
Бажева Р.Ч.	38	Гапанович М.В.	74
Байказиев А.Э.	21, 102, 119	Гильмутдинов А.Ф.	75
Баймуратова Р.К.	95	Голубев А.А.	76
Баклагин В.Л.	69, 128	Голубева Н.Д.	95
Балагова М.З.	102	Горбаткина Ю.А.	72, 77
Балаховцев И.Д.	12	Горбунова И.Ю.	94, 111
Балтаева М.Б.	79	Горбунова М.А.	78
Баскаков С.А.	65	Горлов М.В.	31
Баскакова Ю.В.	65	Горшков А.В.	80
Батенькин М.А.	43	Графская К.Н.	79
Беганцова Ю.Е.	44	Грacheв А.В.	103

Грачев В.П.	100	Ибрагимова М.Дж.	97
Григорьев Ю.А.	121	Иванов Д.А.	52, 78
Гриневич Т.В.	80	Иванова-Мумжиева В.Г.	77
Гришанович И.А.	81	Ильина М.А.	90
Гришин Д.Ф.	92, 93	Искендерова Э.Г.	66
Гришин И.Д.	143	Ишкинеева Д.Д.	126
Гришук А.А.	8, 85, 87	Кабачков Е.Н.	65
Гробов А.М.	145	Калгаонкар Р.А.	79
Грушевенко Е.А.	67, 120	Калимуллина Д.Р.	74
Гурьева Л.Л.	82	Калинина Д.А.	92
Гушина К.С.	142, 143	Карпов С.В.	85, 105, 106, 112, 139
Давлетбаев Р.С.	10	Касаикина О.Т.	140
Давлетбаева И.М.	10, 83, 118	Качаева Э.А.	28, 136
Давыдова Е.С.	138	Кербер М.Л.	111
Даровских А.В.	112, 139	Кижняев В.Н.	12
Демидов Д.В.	9	Киреев В.В.	30, 49
Демидов С.В.	71, 74	Кирыхин Д.П.	33
Демин Д.Ю.	130	Киселев А.Г.	48
Дерновая Е.С.	84	Кичигина Г.А.	33
Джалмуханова А.С.	85, 105, 112, 139	Клюкин Б.В.	49
Джардималиева Г.И.	11, 95, 114	Ключников О.Р.	125
Джафаров В.Д.	66	Коваленко К.А.	90
Должикова В.Д.	67	Ковригина Т.В.	37, 91
Донецкова Л.Ю.	86	Ковылин Р.С.	23, 50, 51, 127, 155
Дроздов Е.В.	86	Ковылина Т.А.	60
Евтушенко Ю.М.	121	Кожевников А.Ю.	81
Егорихина М.Н.	23, 142, 155	Кольцов Е.Н.	74
Егорова Ю.Н.	140	Кольцова Л.С.	47
Ерболова Ф.Е.	91	Колякина Е.В.	92, 93
Ершов А.А.	87, 104	Кондратович В.Г.	140
Есин А.С.	31	Конев А.Н.	44, 89
Жаворонок Е.С.	117, 148	Коннова Г.Н.	157
Жанситов А.А.	21, 119	Константинова Д.А.	111
Желтобрюхов В.Ф.	109	Копытин К.А.	15
Живчикова А.Н.	52, 54	Коробейников Г.В.	9
Жидков М.В.	65	Корохин Р.А.	72, 122
Жорина Л.А.	149	Костромина Н.В.	94
Зайцев Б.А.	32	Котельникова А.А.	51
Зайченко Н.Л.	47	Красникова С.С.	65
Закирова Л.Ю.	88	Криничный В.И.	34
Зарипов И.И.	10, 118	Круговов Д.А.	140
Захарина М.Ю.	89	Кугабаева Г.Д.	95
Зими́на Ю.А.	9, 56	Кудашев С.В.	109
Зыонг Т.М.	83	Кудрявцев Я.В.	96
Ибрагимов М.А.	75		

Кузнецов А.А.	13, 64, 69, 124, 128, 132	Мельников В.П.	48
Кузнецов И.Е.	52, 54	Менгеле Е.А.	140
Кузнецова Е.А.	37	Менсов С.Н.	43, 55
Кузнецова Ю.Л.	142, 143	Миндиярова А.Т.	88
Кулиева И.М.	97	Митрофанова Е.В.	101
Куликова Т.И.	155	Мкртчян Ю.М.	9, 56
Кураева Ю.Г.	15, 98	Молодочкина С.В.	145
Курбанкулов С.Р.	136	Монахова К.З.	132
Курбатов В.Г.	45, 46, 53, 57, 59, 101, 113, 138	Морозов А.Г.	23, 155
Курданова Ж.И.	21, 119	Мумятова В.А.	106
Курмаз С.В.	14, 82, 153	Мурзаканова М.М.	102
Курочкин В.С.	144	Мусов И.В.	21, 119
Курочкин С.А.	99, 100, 131, 144	Мухаметова Г.М.	48
Курский Ю.А.	137	Наджафова-Алиева Г.С.	27
Куш П.П.	33	Назаров Н.И.	29
Кыдралиева К.А.	95	Нгуен Хоанг Тхань	146
Левичева Е.А.	142	Ненахов Д.Д.	148
Левченко К.С.	130	Нигматуллин Т.Ф.	136
Лемперт Д.Б.	106	Низамов Р.К.	63
Леонтьев Д.А.	136	Новаков И.А.	9, 18, 40, 68
Ли Е.Д.	118	Новиков В.А.	103
Линькова Д.Д.	23	Новоскольцева О.А.	24
Лисаневич М.С.	73	Носков А.В.	35
Лобанова К.С.	142	Огаркова И.В.	104
Лолаева А.В.	54	Олехнович Р.О.	146
Ломакин С.М.	149	Олихова Ю.В.	94
Лошадкин Д.В.	145	Онучак Л.А.	15, 98
Лудин Д.В.	143	Орган В.М.	57
Луценко Д.С.	74	Осипова К.О.	98
Любибогов А.А.	68	Осыковая Т.В.	9
Любимов А.В.	47	Павлова Д.А.	98
Любимова Г.В.	47	Панин Е.О.	105
Максименко Н.А.	151	Панов А.В.	148
Малаховский С.С.	94	Панов Ю.Т.	35
Малков Г.В.	45, 53, 57, 59, 101, 106	Панова И.Г.	24
Мамедли С.Б.	66	Папилов Р.В.	84
Мамедова Г.Ф.	27	Парчиева М.М.	38
Мамхегов Р.М.	102	Патлажан С.А.	116
Манафов М.А.	66	Перепелицина Е.О.	85, 99, 100, 105, 106, 112, 131, 139, 149
Мараховский К.М.	111	Петров А.О.	106
Матвеева И.А.	47	Петров Л.В.	107
Мелихова Е.В.	138	Петрова Т.В.	72, 108
		Пирязев А.А.	52
		Плиско Т.В.	132

Плисс Е.М.	145	Солдатова А.Е.	132
Подвальная Ю.В.	8	Солодилов В.И.	72, 108, 122
Подрезов Г.А.	106	Соломахин С.М.	86
Покатилов Ф.А.	12	Соляников В.М.	107
Покидова Т.С.	36	Стегно Е.В.	103
Поликарпов Д.С.	74	Сторожук И.П.	72
Полицимако И.А.	109	Сулейманов Е.В.	150
Полунин С.В.	111	Сычев Н.В.	9
Полуштайцев Ю.В.	55	Тараканова А.Е.	58
Полякова Е.А.	112, 139	Тарасов А.Е.	8, 87, 104, 139
Пономаренко С.А.	17	Тарасов И.В.	94
Посохова В.Ф.	49	Тарусина К.А.	59
Потапова Н.В.	140	Теплякова М.М.	52
Потапочкина А.Ю.	35	Терешко А.Е.	70, 96
Придатченко М.Л.	80	Тимченко Е.В.	151
Продаевич В.В.	137	Тимченко П.Е.	151
Психа Б.Л.	107	Тоиров С.Х.	121
Пугачёва Т.А.	53, 57, 113	Третьяков И.В.	72, 122
Рабенок Е.В.	74, 114	Тужиков О.И.	86
Разницына В.М.	115	Тужиков О.О.	86
Райтман О.А.	31	Ульянов И.В.	153
Рашупкина Д.А.	35	Ульянова А.А.	79
Ржевская Е.В.	21, 119	Ульянова Д.М.	18, 123
Роговина С.З.	149	Успенская М.В.	135, 146
Розенцвет В.А.	18, 123	Устимов А.В.	124
Рошин Д.Е.	116	Фадеева Н.В.	98
Рубцова Ю.П.	23	Файзулин Э.Р.	104
Румянцева В.О.	137, 150	Фарваева Э.Р.	125
Рыжакова Н.В.	157	Федосеев В.Б.	50
Рыжков А.И.	69	Федюшкин И.Л.	23
Рябов Н.А.	151	Филатов С.Н.	84
Рязанова А.П.	117	Филатова Н.В.	106
Саблина Н.А.	18	Хакимболатова К.Х.	37, 91
Сагдуллина Д.К.	52	Хакимуллин Ю.Н.	73, 88
Сазонов О.О.	10, 83, 118	Хантимиров А.Г.	63
Сафиуллин К.Р.	118	Хапчаева К.О.	86
Сеидова Х.Г.	27	Хараев А.М.	38
Семенычева Л.Л.	137, 142, 150	Хаширова С.Ю.	21, 102, 119
Сенчихин И.Н.	117	Хмелевский К.П.	143
Сидельцев М.Е.	52	Хозин В.Г.	63, 126
Сидоренко Н.В.	9, 56	Храмова Д.В.	23, 60, 127
Симонов-Емельянов И.Д.	19	Цегельская А.Ю.	64, 69, 128, 132
Сирик А.В.	145	Целищев Ю.Г.	39
Слонов А.Л.	21, 119	Чалов Т.К.	37, 91
Соколов С.Е.	120	Черникова Е.В.	22
Солдатов М.А.	26	Черняев Д.А.	65, 105

Чесноков С.А.	23, 50, 51, 58, 60, 89, 127, 155	Шашкова В.Т.	47
Чеченов И.З.	129	Швабская И.Д.	32
Чичева П.А.	130	Шекаева А.Р.	154
Чудмаева Ю.В.	131	Шиенок А.И.	47
Чуев В.П.	49	Шульга Ю.М.	33, 65
Шамсутдинова Р.Н.	69, 132	Шурыгина М.П.	50, 89
Шанвар С.	93	Шушунова Н.Ю.	60
Шаповалова Д.А.	40, 68	Щербина А.А.	26, 76
Шастин А.В.	106	Эдельштейн О.А.	133
Шаулов А.Ю.	103	Юдин В.В.	23, 50, 155
Шафигулин Р.В.	115	Ялхороева М.А.	38
Шахмурзова К.Т.	21	Ярославов А.А.	24
Шашков Н.Д.	104	Яхина А.Р.	149

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ОЛИГОМЕРЫ-2024

**Сборник трудов
XX Международной конференции
по химии и физикохимии олигомеров**

Самара , 9 – 14 сентября 2024 г.

ТОМ 2

Ответственный за выпуск М.П. Березин

ISBN 978-5-91845-112-0

