

Министерство науки и высшего образования РФ
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Научный совет по высокомолекулярным соединениям РАН
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Институт проблем химической физики РАН
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

ОЛИГОМЕРЫ - 2019

СБОРНИК ТРУДОВ
XVIII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

Нижний Новгород, 16 – 21 сентября 2019 г.

ТОМ 2

Москва – Нижний Новгород – Черноголовка

2019

УДК 541.6+539.2

ББК 24.7

Б48

Редакционная коллегия:

Председатель *Э.Р. Бадамишина,*
М.П. Березин, М.А. Ваниев, И.М. Давлетбаева,
Д.П. Кирюхин, В.А. Розенцвет, С.А. Чесноков, В.Е. Юдин

Конференция проводится при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования РФ
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 19-03-20065)

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

Олигомеры-2019: сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Т.2. / [отв. ред. - М.П. Березин]. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2019. – 189 с.

ISBN 978-5-91326-543-2

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на XVIII Международную конференцию по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2019». 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; природные и биологически активные олигомеры, олигомеры в медицине и биологии.

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

ISBN 978-5-91326-543-2

- © Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2019
- © Институт проблем химической физики РАН, 2019
- © Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 2019

ОРГКОМИТЕТ

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

ОТВЕТСТВЕННЫЕ ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Институт проблем химической физики РАН
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады	5
Теоретические и расчетные методы в области олигомеров	25
Синтез олигомеров и компонентов олигомерных композиций	32
Кинетика и механизм реакций образования и превращения олигомеров	52
Олигомерные нанотехнологии и нанокompозиты	66
Материалы на основе олигомеров и их применение. Структура и свойства полимеров и полимерных материалов	76
Природные олигомеры. Экологические аспекты использования олигомеров.	
Олигомеры и полимеры в медицине и биологии	146
Авторский указатель	182



**Международный год
Периодической таблицы
химических элементов**

Пленарные доклады

SELF-ORDERING IN A MIX OF TWO OPPOSITELY CHARGED POLYELECTROLYTES

Arinstein Arkadii

Technion – Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel

E-mail: mearin@technion.ac.il

Self-ordering in the system consisting of two oppositely charged polyelectrolytes, is discussed. It is well known that in the case of strongly charged polyelectrolytes, the electrostatic interaction of oppositely charged macromolecules results in formation of neutral complexes (ladders or scrambled-eggs) which are not connected each other. However, if the ionization level of the one of these polyelectrolytes is enough low (whereas the other one remains strongly charged), only charged monomers of the weakly charged polymer will form the coupled pairs with the oppositely charged monomers of strong polyelectrolyte. In such a case, the macromolecules of the weakly charged polymer can form reversible bonds with different macromolecules of strongly charged polyelectrolyte, playing a role of tie molecules. As a result, a percolated macromolecular network arises. Note that this network can be formed even at low polymer concentrations which correspond, in the case of neutral polymers, to dilute solutions.

The above macromolecular network was analyzed in the *2D*-case with the help of a relative simple model of a regular lattice consisting of identical quantity of two types of springs having different elasticities and equilibrium lengths. It turned out that the system in question can demonstrate an orientational self-ordering when most springs of the one type will be orientated along one direction (for example, along *x*-axis), whereas most springs of other type will be orientated along other direction (along *y*-axis). The reorganization of the disordered system into the ordered one (and back) occurs, for example, under variation of the ionization level of weakly charged polymer by variation in the system *pH*. This system cross-over can occur as a phase transition both of the first and second kind depending on the system parameter values.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СОСУДИСТЫХ ПРОТЕЗОВ МАЛОГО ДИАМЕТРА: КОМПЛЕКСНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Антонова Л.В.¹, Сильников В.Н.², Сенокосова Е.А.¹, Кривкина Е.О.¹,
Глушкова Т.В.¹, Матвеева В.Г.¹, Миронов А.В.¹, Акентьева Т.Н.¹,
Барбараш Л.С.¹

¹*ФГБНУ Научно-исследовательский институт комплексных проблем
сердечно-сосудистых заболеваний, г. Кемерово, Российская Федерация,*

E-mail: antonova.la@mail.ru

²*ФГБУН Институт химической биологии и фундаментальной
медицины СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация,*

E-mail: v.silnikov@mail.ru

Биодеградируемые сосудистые графты из полигидроксibuтирата/валерата и поликапролактона были изготовлены методом электроспиннинга и модифицированы аминами: 1,6-hexamethylenediamine (A1) или 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine (A2); и пептидами: RGDK (P1), AhRGD (P2), циклический пептид с [RGDFK] (P3) в течение 10, 30 или 60 минут. Изучены физико-механические свойства, гемосовместимость, адгезивные характеристики, структура поверхности графтов *in vitro* и проходимость графтов, имплантированных в брюшную часть аорты крыс с последующим гистологическим исследованием эксплантированных образцов. Оптимальное время аминлиза графтов, существенно не менявшее структуру каркаса: 60 минут - для A1 и 30 минут - для A2. Степень гемолиза эритроцитов после контакта с графтами до и после модификации не превышала 2%. Наибольшая степень деформации тромбоцитов отмечена на поверхности графтов A1P2 и A1P3. Самая высокая адгезия и жизнеспособность эндотелиальных клеток отмечены на поверхности матриксов A2P3. По результатам имплантации образцов A2P1 и A2P3 выявлена лучшая регенерация сосудистой ткани и меньшая склонность к кальцификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН в рамках фундаментальной темы НИИ КПССЗ № 0546-2015-0011.

СОЗДАНИЕ МЕТОДОМ ДВУХФОТОННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3D ПОЛИМЕРНЫХ СВЕТОВОДОВ НА ФОТОННЫХ ЧИПАХ

Витухновский А.Г.^{1,2}, Чубич Д.А.¹, Колымагин Д.А.¹,
Звагельский Р.Д.¹, Катанчиев Б.В.²

¹*Московский физико-технический институт (НИИУ)*

²*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН*

E-mail: vitukhnovsky@mail.ru

Передача данных через глобальные сети и внутри центров обработки данных преимущественно основана на оптических методах; хранение и обработка данных в основном осуществляются в электронном виде, что сопряжено с разнообразными проблемами. По этой причине требуются опто-электронные системы (межсоединения волокно-чип, чип-чип, оптические системы на чипе и т. д.) способные снизить потери при преобразовании, передаче и обработке сигналов, а также увеличить общую скорость работы. Разнообразные фотонные системы активно используются, но они являются двумерными из-за ограничений литографических техник. В работе продемонстрированы возможности метода прямого лазерного письма (DLW) для решения подобных задач на примере создания трёхмерных полимерных световодов на кремниевом фотонном чипе. Продемонстрирована перспективность идеи создания оптических 3D переходов с помощью полимерных волноводов, которую можно развить до создания гибридных оптических систем объединяющих разнородные фотонные чипы с расположенными на них системами (фильтрами, резонаторами, фотонными кристаллами, интегральными лазерами, фотодатчиками и т.д.). В работе произведена оптимизация структуры волноводов и переходов между полосковым волноводом из нитрида кремния и трехмерным полимерным волноводным мостом. Осуществлён подбор оптимальных параметров печати обеспечивающих достаточную механическую прочность структуры, а также гладкость поверхности волноводов. Произведены печать волноводов на фотонном чипе и измерения пропускания волноводов по сравнению с полосковым волноводом.

Работа выполнена при поддержке РФФ проект № 17-79-20418 (3D моделирование и стереолитография) и проектами РФФИ № 18-29-20129, 16-29-11805 и 18-02-00811(проверка PWB). Технологическая часть изготовления планарных волноводов финансировалась РФФ в рамках проекта № 15-19-00205.

КРИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ: ЧТЕНИЕ ТЕКСТОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ОЛИГОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Горшков А.В., Евреинов В.В., Роздина И.Г.
*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
E-mail: alex.gorshkov@gmail.com*

Представление об адсорбции макромолекул как о критическом явлении приводит к трем режимам в хроматографии: эксклюзионному адсорбционному и критическому. Разделение в критическом режиме исключает влияние ММР и определяется числом, типом и местом расположения дефектов в цепи - функциональных групп, узлов разветвления и других точечных элементов структуры, чье взаимодействие с поверхностью отличается от основных звеньев цепи. Последовательность звеньев в цепи синтетических полимеров имеет статистический смысл и характеризуется функциями распределения.

Для биологических олигомеров (пептидов, онДНК, РНК) постановка задачи о последовательности звеньев отличается: текст последовательности для них имеет абсолютный смысл и определяет биологические свойства. Точечные дефекты текста (замену букв, перестановку, модификацию) в этом случае необходимо определять в цепи гетерополимера. Цепочечная структура гетерополимера также приводит к резкому адсорбционному переходу, и разделение в градиенте состава растворителя осуществляется вблизи критической точки.

Закономерности разделения макромолекул любой природы можно объяснить в рамках решеточной модели, тем самым, предсказать возможность чтения их текстов. Проявление последовательности в адсорбционном переходе имеет энтропийную природу, что связано с наличием в структуре адсорбированной макромолекулы петель и хвостов. Для коротких пептидов вклад энтропии незначителен, так что их можно рассматривать как гомополимеры со средними характеристиками. При увеличении длины цепи влияние последовательности может оказаться решающим.

Теоретические основы влияния последовательности на адсорбционные свойства биомacroмолекул рассматриваются на большой совокупности экспериментальных работ.

МЕТОДЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ

Гришин Д.Ф.

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

E-mail: grishin@ichem.unn.ru

В пленарном докладе на конкретных примерах рассмотрены основные закономерности контролируемого синтеза функциональных полимеров и олигомеров по механизмам обратимого ингибирования (с использованием нитроксильных радикалов различного строения), обратимой передачи цепи (с применением сераорганических соединений) и переноса атома.

В результате исследования гомо- и сополимеризации ряда виниловых и (мет)акриловых мономеров установлено, что полимеризация по механизму с переносом атома является наиболее эффективным инструментом синтеза олигомеров и полимеров заданного строения и определенных молекулярно-массовых характеристик.

На примере комплексов меди, железа и рутения оценено влияние переходного металла и его лигандного окружения, а также строения мономеров и инициаторов на закономерности контролируемого синтеза низкомолекулярных полимеров и олигомеров в условиях радикального инициирования и металлокомплексного катализа. При этом особый акцент сделан на применении соединений меди в катализе полимеризационных процессов.

Исследованы некоторые особенности полимеризации (мет)акриловых мономеров в условиях фотоиницированной полимеризации по механизму с переносом атома с использованием ряда органических и металлоорганических инициаторов, включая промышленные красители.

Рассмотрены направления практического применения олигомеров и низкомолекулярных полимеров, синтезированных в условиях контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-03-00498.

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ ОРТО-ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Давлетбаева И.М., Сазонов О.О.

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

Иономеры представляют собой полимерные материалы, содержащие небольшое количество ионных фрагментов в виде катионов, анионов или цвиттер-ионов. Перспективными в этом направлении являются полиуретаны, являющиеся высоко универсальными полимерами, область применения которых расширяется путем введения ионных групп в их структуру. Несмотря на множество исследований полиуретановых иономеров, существует относительно немного публикаций, связанных с использованием в их составе звеньев фосфорной кислоты.

В данной работе рассмотрены полиуретановые иономеры (ПУИ), синтезированные на основе терминированных гидроксильными группами олигомерных разветвлённых аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК). Особенностью химического строения АЭФК является существование в их структуре разделенных в пространстве ионных пар. Реакция этерификации *орто*-фосфорной кислоты (ОФК) гликолями становится возможной благодаря использованию третичных аминов. При использовании в качестве центра ветвления триэтанолamina, наиболее кислые группы Р-ОН в составе АЭФК остаются непрореагировавшими и участвуют в образовании кластеров. Благодаря образованию кластеров с участием анионов PO_4^- , представляемые в данном исследовании полиуретановые иономеры проявляют высокую паропроницаемость, сочетающуюся с высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред и физико-механическими свойствами, характерными для иономеров. Особенности межмолекулярных взаимодействий оказались причиной высокой селективности при разделении водно-органических смесей первапорационных мембран, получаемых на основе ПУИ.

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

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НЕГОРЮЧИХ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Киреев В.В.¹, Биличенко Ю.В.¹, Борисов Р.С.^{2,3}, Сиротин И.С.¹

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

²Российский университет дружбы народов

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Москва, Россия

E-mail: kireev2@gmail.com

В последние годы достигнуты значительные успехи в области синтеза фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), которые сохраняют основные свойства обычных органических эпоксидов и могут быть использованы для получения композиционных материалов с повышенной термо- и огнестойкостью.

В связи с перспективами их широкого практического использования возникла необходимость разработки более совершенных и технологичных методов синтеза ФЭО. Одним из таковых является одностадийный метод – непосредственное взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и дифенилолпропана в избытке эпихлоргидрина как реагента и растворителя в присутствии оснований в качестве акцепторов HCl [1].

Для синтеза более термостойких ФЭО с повышенным содержанием фосфора вместо дифенилолпропана использован резорцин в мольном соотношении к ГХФ от 8 до 24 [2].

Оптимальными условиями реакции в системе ГХФ+резорцин+эпихлоргидрин+КОН оказались температура 116°C и продолжительность 30 мин с постепенным введением твердой щелочи в реакционную систему. Выход ФЭО составляет 75-90% (30-45% фосфазеновой фракции), содержание Р 3-4%, эпоксидных групп 20-30%.

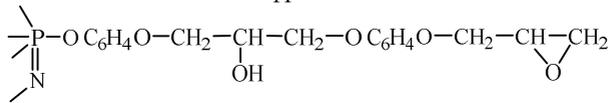
По данным ЯМР ³¹P-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии фосфазеновая фракция ФЭО состоит преимущественно из тетра ($n = 4$) и пентазамещенных ($n = 5$) соединений

$P_3N_3Cl_{6-n}(OC_6H_4OCH_2)_n$ со средним значением $n = 4.5-4.6$.

Содержание олигомеров, молекулы которых построены из соединенных диоксифениленовым мостиком двух- три- фосфазеновых

замещенных циклов, невелико и превышает 10% только в случае исходного мольного соотношения ГХФ:резорцин = 1:10 и ниже.

Установлено наличие в составе фосфазеновой фракции ФЭО некоторого количества боковых фрагментов



а также хлоргидридных групп.

Несомненным технологическим преимуществом ФЭО на основе резорцина является в 5-10 раз более низкая вязкость, в сравнении с диановыми аналогами: в интервале температур 40-90°C она составляет 1.94 – 0.15 Па·с. ФЭО, синтезированные при мольном соотношении ГХФ:резорцин \leq 1:12 и отвержденные обычными отвердителями, образуют полностью негорючие композиции.

1. *Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Борисов Р.С., Сиротин И.С., Филатов С.Н.* // *Высокомолекулярные соединения*. Б. 2018. Т. 60. № 3. С. 111.
2. *Sarychev I.A., Sirotnin I.S., Borisov R.S., Jianxin Mu, Sokolskaya I.B., Bilichenko Y.V., Filatov S.N., Kireev V.V.* // *Polymers*, 2019. V. 11. № 4. P. 614.

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ И ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С УЗКИМ ММР ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ПО СХЕМЕ $B(B_n)+A'B'$

Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю.

Институт синтетических полимерных материалов

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

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Значительным достижением полимерной химии последних лет является разработка концепции синтеза т.н. «хорошо охарактеризованных» макромолекул – полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n=1.0-1.1$) – в основном, за счет использования методов цепной контролируемой полимеризации – по «живому» или «псевдо-живому» механизму. В настоящем докладе дается обзор сравнительно немногочисленных публикаций, из которых следует, что не только цепные, но и ступенчатые процессы могут быть использованы для получения хорошо охарактеризованных полимеров. Примером является процесс, протекающий по механизму т.н. «цепной поликонденсации» (“chain growth polycondensation”) в рамках схемы $B(B_n)+A'B'$. Он реализуется при конденсации малоактивного ароматического гетеромономера $A'B'$, не способного к автополиконденсации, с активным моно- (B) или полифункциональным (B_n) «инициатором». В ходе конденсации группы A' мономера $A'B'$ к группе B «инициатора» концевая группа B' активируется благодаря эффекту замещения; это вызывает присоединение следующего звена и т.д. В результате образуется реакционный олигомер-телехелик или звезда с узким ММР, при этом средняя длина олигомера (луча) контролируется соотношением мономер $A'B'$ /инициатор. Нами продемонстрировано [1,2], что эффект селективного роста цепи на инициаторе может быть реализован даже в случае, когда реакционная способность групп B' и B в молекулах «инициатора» и мономера одинакова - за счет подбора условий, в которых скорость автополиконденсации существенно ниже скорости присоединения к цепи, начатой на инициаторе. Продуктами реакции являются узкодисперсные линейные, а также звездообразные 3- и 4-лучевые олигоимиды с концевыми реакционными группами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-03-00820.

1. Kuznetsov A.A., et al. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2018. V. 56, P. 2004.
2. Цегельская А.Ю., Солдатова А.Е., Семенова Г.К., Дутов М.Д., Абрамов И.Г., Кузнецов А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2019. Т. 61. № 1. С. 1.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

Лермонтов С.А.¹, Малкова А.Н.¹, Сипягина Н.А.¹, Бадамшина Э.Р.²

¹*Институт физиологически активных веществ РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: lermontov52@yandex.ru*

Аэрогели это уникальные твердофазные мезопористые материалы, обладающие большой удельной поверхностью (более 1000 м²/г), низкими плотностью (рекорд – 2.9 кг/м³), и теплопроводностью (до 0.004 Вт/(м•К), высокой пористостью (до 98%).

Основные виды аэрогелей – органические (резорцин-формальдегидные, агар-агар, целлюлоза), неорганические (оксиды кремния, алюминия, железа, титана и др.) и гибридные аэрогели.

Углеродные аэрогели представляют собой относительно новый класс наноструктурированных пористых материалов, которые получают, как правило, пиролизом органических полимерных прекурсоров, в основном, резорцин-формальдегидных или фенол-формальдегидных смол, при температуре 700 - 1100°C.

Активно изучаются аэрогели на основе графена, углеродных нанотрубок (УНТ) и композитные углеродные наноматериалы.

Материалы на основе углеродных аэрогелей могут быть получены с широким распределением по удельной площади поверхности, плотности и размерам пор. Для повышения механической прочности применяется армирование углеродных материалов волокнами, в т.ч. углеродными.

Основные области применения углеродных наноматериалов - высокотемпературная термоизоляция, разработка химических источников тока, в т.ч. суперконденсаторов и топливных элементов, очистка воды, поглощение электромагнитного излучения.

В докладе будут отражены работы авторов в области синтеза и изучения углеродных аэрогелей (С-АГ) и композитов на их основе – С-АГ/Графен, С-АГ/УНТ, С-АГ/ТРГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-13-00145.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПЗИТОВ, ИХ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ПРОБЛЕМЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДААННЫХ

Новиков Г.Ф.^{1,2}

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

²*Московский государственный университет, Москва, Россия*

E-mail: gfnovikov@gmail.com

Несмотря на то, что физические основы широкополосной диэлектрической спектроскопии были заложены еще в начале прошлого века, практическая реализация метода оказалась возможной только в конце прошлого и начале нынешнего века. Ключевым моментом стала реализация в приборах, возможностей анализа частотных зависимостей фазового сдвига. Это позволило расширить частотный диапазон до 14 порядков величины и регистрировать спектры времен релаксации $G(\tau)$ во многих практически важных системах, включая эволюцию $G(\tau)$ в процессе формирования материала «in situ». Детальные исследования спектров $G(\tau)$ позволяют получить важные сведения о кинетики и физико-химическом механизме реакций, об особенностях процессов гелеобразования, стеклования, фазового разделения в системах разного химического состава, о взаимосвязи механических и электрических свойств. В данном сообщении обсуждаются примеры исследования $G(\tau)$ в нескольких ключевых системах. При исследовании сквозной проводимости, σ_{dc} , плёнок нанокompозита Ag-ЭД20 обнаружено, что зависимость σ_{dc} от температуры в области температур ниже T_g была аррениусовской. что свидетельствовало о сужении спектров $G(\tau)$ при понижении температуры. В нанокompозитах на основе линейного полиэтилена низкой плотности и наночастиц магнетита зависимость $\tau^{-1}(T)$ в области низких T также имела вид аррениусовской, хотя являлась комбинацией зависимостей для кристаллических и аморфных областей. При этом энергия активации в кристаллических областях была больше, чем в аморфных. Особенное поведение спектром $G(\tau)$ зарегистрировано при исследовании отверждения цианат эфирного олигомера из-за микрофазового разделения, а также другие примеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: контракт № 14.613.21.0065, уникальный номер проекта RFMEFI61317X0065.

БАЗОВАЯ СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ ОЛИГОМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В МОЛЕКУЛАХ ФОСФОЛИПИДОВ

Рабинович А.Л.¹, Талис А.Л.²

¹*Институт биологии КарНЦ РАН,*

ФИЦ “Карельский научный центр РАН”, Петрозаводск, Россия

²*Институт элементоорганических соединений*

им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: rabinov@krc.karelia.ru, talishome@mail.ru

Молекулы фосфолипидов состоят из полярной головной группы и двух олигомерных углеводородных цепей; они образуют основу биомембран и вследствие этого имеют фундаментальную значимость для всех живых объектов в природе. Наиболее распространенные углеводородные цепи в фосфолипидах (являющиеся линейными цепями с протяженными тетракоординированными участками) обладают общими особенностями строения. Для достижения наиболее глубокого понимания взаимосвязей между строением (структурой), свойствами и функциями этих цепей требуется их изучение на экспериментальном и теоретическом уровнях, и как можно более широкий охват свойств. В настоящей работе рассматривается их симметрия; она оказывается некристаллографической. Тетракоординированную цепь можно представить в виде объединения фрагментов тетраэдрических цепей. Показано, что некристаллографическую симметрию последних можно отобразить с помощью тетраблока - линейного объединения по граням четырех правильных тетраэдров, реализующегося в линейном (правом и левом) и плоском вариантах [1, 2]. Выявлены теоретико-групповые соотношения, отображающие симметрии тетраблока и цепей, полученных сборкой тетраблоков. Показано, что аналогом тетраблока для тетракоординированных цепей является комбинированный тетраблок; он обладает наибольшей возможной симметрией и реализуется в виде составного и декорированного тетраблоков. Выявлены высокосимметричные “шаблоны”, отвечающие насыщенной углеводородной цепи и фрагменту с двойной связью “C–CH=CH–C” в ненасыщенной углеводородной цепи.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Гос. зад. № 0218-2019-0076 КарНЦ РАН (для А.Л.Р.).

1. *Talis A.L., Rabinovich A.L. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 341.*

2. *Talis A.L., Rabinovich A.L. // Acta Crystallographica. A. 2019, in press.*

НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ОЛИГОДИЕНОВ

Розенцвет В.А.¹, Толстой П.М.²

¹*Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет,*

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: rozentsvet@mail.ru

Олигодienes, производимые методами катионной и анионной полимеризации, используются в промышленности в качестве эффективных пластификаторов резиновых смесей, адгезивов, компонентов лакокрасочных и герметизирующих материалов. Для прогнозирования физико-химических свойств олигодиенов важно иметь представление о строении макромолекулярной цепи, включая структуру начальных и концевых звеньев. В настоящей работе рассмотрен новый подход к изучению структуры олигодиенов.

Установлено, что использование в экспериментах ЯМР T₂-фильтра позволяет дифференцировать спектральные сигналы атомов углерода и водорода в фрагментах макромолекулярной цепи, отличающихся по релаксационным параметрам. Характерной чертой спектров ЯМР «катионных» олигодиенов является присутствие так называемых «пьедесталов» спектра, при которых характеристические сигналы располагаются существенно выше «нулевой» линии. В спектрах ЯМР с T₂-фильтром «пьедесталы» спектров исчезли, что свидетельствует о низкой мобильности и малом времени релаксации атомов углерода в структурах, ответственных за их образование. Известно, что пониженной подвижностью характеризуются атомы углерода в узлах ветвления полимерных цепей, что подтверждает формирование разветвленных макромолекул в ходе катионной олигомеризации диенов.

Применение в экспериментах ЯМР T₂-фильтра, подавляющего основную часть сигналов от малоподвижных структур основной полимерной цепи, дало возможность выделить сигналы от подвижных фрагментов терминальных звеньев. Это позволило впервые идентифицировать строение ряда начальных и концевых звеньев в олигодиенах, синтезированных методами как катионной, так и анионной полимеризации. Следует отметить, что при использовании «стандартных» методов спектроскопии ЯМР идентификация данных сигналов атомов углерода и водорода, входящих в состав обнаруженных терминальных звеньев, была невозможна.

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТОК И СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО- НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

Симонов-Емельянов И.Д.

*ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет»
(Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)
Москва, Россия*

E-mail: simonov@mitht.ru

Рассматриваются вопросы создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с разными параметрами структур с учетом построения решеток, плотности упаковок дисперсных частиц в объеме и обобщенных параметров, которые позволяют направленно проектировать и рассчитывать составы полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Приведены классификация структур ДНПКМ, алгоритм расчета составов и зависимости различных характеристик от параметров решеток, упаковок и обобщенного параметра структуры.

СОЗДАНИЕ СИСТЕМ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ И БЛОКИРОВАНИЯ ПАТОГЕНОВ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Тенникова Т.Б.

*Межкафедральная лаборатория биомедицинской химии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,
E-mail: tennikova@mail.ru*

Разработан метод конструирования наноловушек вируса иммунодефицита человека (ВИЧ), включающего получение полимерных наночастиц на основе поли(молочной кислоты), покрытых методом layer-by-layer полилизинном и гепарином, и несущих на своей поверхности синтетические пептидные фрагменты клеточного рецептора CCR5, ответственного за ВИЧ-инфицирование, а именно, N-концевой фрагмент белка (Nt) и его вторую внеклеточную петлю (ECL2). Описываемые наночастицы создавались согласно современной стратегии получения биоматериалов новейших поколений [1] и подобно опубликованному ранее протоколу конструирования наноловушек для хемокинов – индикаторов воспалительных заболеваний [2]. Подтверждено взаимодействие выбранных фрагментов белкового рецептора с синтезированным пептидом V3, представляющим собой петлю активированной формы вирусного белка, участвующего в специфическом связывании с вышеупомянутым клеточным рецептором и, следовательно, обеспечивающего проникновение вируса в клетку. Установлено, что пептид, имитирующий структуру внеклеточной петли рецептора, имеет более высокое сродство к пептиду белка вируса, и, таким образом, может быть рассмотрен как эффективный миметик цельного белка-рецептора. Наноловушки, несущие на поверхности обсуждаемые пептиды ECL2 и Nt, также демонстрировали биоспецифическое взаимодействие с указанным выше вирусным пептидом [3]. Аналогичным образом разработан способ получения ловушек для вируса гепатита С, основанный на модификации поверхности полимерных частиц на основе той же поли(молочной кислоты) фрагментом клеточного рецептора CD81, участвующего в инфицировании клетки данным вирусом посредством специфического взаимодействия с вирусным белком (E2). Практический потенциал полученных наноловушек был доказан на моделях вируса гепатита С,

представляющих собой полимерные наночастицы, несущие на поверхности рекомбинантный вирусный белок E2. Методом флуоресцентной микроскопии показано эффективное связывание пары ловушка-вирус. Та же специфическая пара белков была использована при разработке и практической апробации высокочувствительного метода диагностики вируса гепатита С с использованием современной чип-технологии [4]. Разрабатываемые методы и подходы создания наноконструкций для направленной доставки лекарств и блокирования патогенов являются начальной, чрезвычайно важной фазой при переходе к созданию тераностических систем одновременной доставки одного или нескольких лекарственных соединений, генетического материала и визуализирующих агентов с использованием биогибридных технологий [5].

Работа выполнена при поддержке мегагранта #14.W03.31.0025 Правительства РФ.

1. I. Guryanov, S. Fiorucci, T. Tennikova // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. V. 68, P. 890.
2. I. Guryanov, S. Cipriani, S. Fiorucci, et al. // *Nanomedicine: NBM*. 2017, V. 13. № 8. P. 2575.
3. I. Guryanov, F. Real-Fernández, G. Sabatino, et al. // *J. Pept. Sci.* 2019. V. 25. № 2.
4. M. Volokitina, M. Krutyakova, V. Siroto, et al. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2019. V. 165. P. 242.
5. T. Tennikova, A. Urtti // *DRUDIS*. 2018.

САМОФОРМИРОВАНИЕ АНСАМБЛЕЙ КАПЕЛЬ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНО-ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ В ПАРАХ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

Федосеев В.Б.¹, Федосеева Е.Н.²

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

Спрей технологии широко используются при производстве функциональных и конструкционных неорганических материалов, покрытий и сплавов. Менее распространено их применение в органическом синтезе и производстве полимеров. В сообщении рассмотрены некоторые физико-химические аспекты протекания химических процессов в малом объёме раствора [1,2], в частности, особенности протекания процессов в водно-органических и органических смесях, влияние объёма и состава капель спрея, состава газовой фазы на константы химического равновесия и скорость реакций, эволюция капель в парах реагентов и растворителя. Показана возможность формирования в спрее монодисперсных би- и полимодальных распределений по размерам. Обсуждается влияние неидеальности реакционной смеси на химически равновесные состав и размер капель. Показано, что поверхностные свойства органических компонентов весьма существенно влияют на описанные размерные эффекты. Обсуждается взаимосвязь степени полимеризации в спрее с размерами и составом капель.

В качестве иллюстрации приведены фото и видео материалы, демонстрирующие протекание реакций в каплях водно-органических растворов с образованием плёнок, кристаллов и смолообразных продуктов при участии простейших летучих компонентов.

Описанные закономерности могут быть интересны при создании покрытий и массивных изделий с особой структурой и расширении области применения аддитивных технологий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-520034-р_поволжье_a).

1. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 7. С. 473.
2. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 3. С. 446.

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ НЕЦИТОТОКСИЧНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРМЕТАКРИЛАТОВ

Чесноков С.А.¹, Ковылин Р.С.¹, Юдин В.В.¹,

Алейник Д.Я.², Егорихина М.Н.²

¹*ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия*

²*ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России*

E-mail: sch@iomc.ras.ru

Среди различных направлений исследований в области создания пористых полимерных материалов особую актуальность имеют разработки для медицины, в частности по созданию скаффолдов для остеопластики. Требования для таких материалов: биосовместимость, отсутствие цитотоксичности, адгезивная поверхность, osteoconductive и osteoinductive, с одной стороны, и наличие трехмерной структуры с системой открытых взаимосвязанных пор заданного размера, открытую пористость на уровне 50-70%, прочность, с другой. Подходящими материалами для создания скаффолдов являются сшитые (сетчатые) пористые полимеры на основе олигоэфирди(мет)акрилатов. Они инертны, малотоксичны и используются в пломбировочных материалах, контактных линзах, «костном цементе». Эффект порообразования реализуется при фотоили термополимеризации таких олигомеров в присутствии соединений не участвующих непосредственно в реакции полимеризации (порогенов). В работе рассмотрены вопросы получения методом фотополимеризации под действием видимого излучения пористых полимерных матриц на основе диметакрилатов ОКМ-2 и МДФ-2. Отличительной особенностью этих матриц является высокая смачиваемость поверхности пор водой, что является важнейшей предпосылкой к созданию биосовместимых полимерных матриц (скаффолдов) на их основе. Получены полимерные монолитные материалы толщиной 2 мм с открытыми взаимосвязанными порами; пористость 55 – 72%. В качестве тестовой культуры использованы МСК-КМ свиньи. Исследование полимеров с помощью МТТ теста показало отсутствие цитотоксичности. При культивировании на поверхности полученных пористых материалов МСК-КМ хорошо распластывались, сохраняли жизнеспособность и типичную морфологию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 18-13-00434.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ И ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ НА ИХ ОСНОВЕ

Шевченко В.В.¹, Клименко Н.С.¹, Стрюцкий А.В.¹, Гуменная М.А.¹,
Korolovych V.F.², Erwin E.², Hansol L.², Tsukruk V.V.²

¹*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Киев, Украина*

²*School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of
Technology, Atlanta, USA*

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

Создание и исследование структуры и свойств иерархических супрамолекулярных полимерных наноансамблей, способных к отклику структурной организации на действие внешних физических факторов (stimuli-responsive), привлекает все более возрастающий интерес в полимерном материаловедении в аспекте как фундаментальных исследований, так и практического применения. Значительное внимание привлекают образования данного типа на основе олигомерных ионных жидкостей и их полимерных аналогов. Сочетание в данных соединениях уникальных свойств ионных жидкостей с высокой вариабельностью химического строения ионсодержащих олигомеров и полимеров открывает новые пути создания иономеров, способных к направленной агрегации в самоорганизованные структуры с реализацией определенного комплекса свойств.

В данной работе рассмотрены синтез и особенности структурной организации протонных и апротонных олигомерных ионных жидкостей и их полимерных аналогов различной молекулярной архитектуры (линейной, звездообразной и гиперразветвленной) в конденсированном состоянии, в том числе в ультратонких пленках Ленгмюра-Блоджетт, в водных растворах и на межфазной поверхности. Показана зависимость типа супрамолекулярных наноансамблей данных соединений от их химического строения, pH, ионной силы среды и температуры, определена их ионная проводимость в безводных условиях, изучены их коллоидные свойства, а также зависимость последних от молекулярной архитектуры данных соединений и их супрамолекулярной организации.

*Теоретические и расчетные
методы в области олигомеров*

QUANTUM CHEMICAL APPROACH FOR DESCRIPTION OF MONOLAYER FORMATION FOR NON-IONIC SURFACTANTS

Kartashynska E.S.,¹ Vysotsky Yu.B.²

¹ *L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal
chemistry, Donetsk, Ukraine,*

² *Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine*

E-mail: elenafomina-ne@yandex.ru

Surfactant monomolecular films at the air/water interface have successfully been used as simple models to develop tailor-made functional nanomaterials and to mimic biological phenomena. Rapid development of computational power and algorithms of modern PC enables investigation of mentioned systems using not only experimental methods but also different theoretical approaches based on the quantum chemical calculations.

Proposed approach uses quantum chemical semiempiric PM3 method for calculation of variation of enthalpy, entropy and Gibbs' energy and geometric parameters of film formation. The main key points of the quantum chemical model are: 1) the intermolecular CH \cdots HC interactions between the methylene groups of the alkyl chains of the interacting amphiphile molecules provide the main contribution to the Gibbs' energy of clusterization; 2) the supramolecular approximation is used to calculate the thermodynamic parameters of the cluster formation of the considered amphiphile types; 3) the CH \cdots HC interactions are additive in pairs; 4) the implicit account of the interface via its orienting and stretching effect; 5) the additive scheme is constructed on the basis of the results of direct calculations; it defines the values of the thermodynamic parameters of clusterization as the total contribution of the CH \cdots HC interactions and the interactions between the hydrophilic parts of the amphiphile molecules realized in the cluster; 6) obtained coefficients are used to obtain the values of the thermodynamic parameter of the cluster formation for large associates including 2D monolayers.

The model is tested by the example of aliphatic alcohols, saturated, monoionic and α -substituted carboxylic acids, amines, etc. (eleven classes). It has good prognostic value concerning the assessment of the threshold chain length value enabling the surfactant clusterization at given temperature and 'temperature effect' of monolayer formation. It can also be used to describe the dendritic growth of the film and to reproduce the geometric parameters of the monolayer unit cells. All obtained results agree well with existing experimental data.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АТОМОВ ЙОДА В РЕАКЦИЯХ С ОЛЕФИНАМИ

Денисова Т.Г., Денисов Е.Т.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: denisova@icp.ac.ru

Ранее нами было установлено, что на реакционную способность атомов хлора и брома в реакциях отрыва с С–Н-связями органических соединений влияют энтальпия, триплетное отталкивание в переходном состоянии, электроотрицательность атомов реакционного центра, а для полярных соединений – еще и диполь-дипольное взаимодействие [1]. В данной работе мы изучили факторы, влияющие на реакционную способность атомов йода в реакциях радикального отрыва от С–Н-связи непредельных соединений. Инструментом анализа служила модель радикальной реакции как результата пересечения двух параболических потенциальных кривых (МПП) [2-4]. Нами показано, что на энергию активации реакции атомов йода с С–Н-связями органических соединений влияют следующие 4 фактора: вклад энтальпии реакции ΔE_H в энергию активации – варьирует от 14 до 54 кДж/моль; Инкремент ΔE_T , характеризующий *триплетное отталкивание* в переходном состоянии (I...H...C)[‡], тем больше, чем прочнее связь С–I. Прочность связи С–I в йодалкенах D_{C-I} меняется в диапазоне 153 ÷ 212 кДж/моль, а ΔE_T – в диапазоне 13 ÷ 19 кДж/моль. Вклад *триплетного отталкивания* в энергию активации таких реакций значительно меньше, чем энтальпии реакции. Для изученных полярных соединений диапазон изменения *диполь-дипольного взаимодействия* ΔE_μ составляет –16 ÷ +10 кДж/моль. *Одна π -связь и одно ароматическое кольцо* повышают E на 10.6 кДж/моль, а *две двойных связи* в два раза больше – на 19.0 кДж/моль.

Работа выполнена по теме государственного задания № 0089-2019-0004.

1. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 227; 2017. Т. 58. № 4. С. 371.
2. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 3.
3. Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953.
4. Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhtenshtein G.I. Chemical Kinetics. Fundamentals and New Developments. Amsterdam: Elsevier, 2003. 547 p.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА ОСНОВЕ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГЕЗЕКУСА

Кравченко И.В., Вагнер С.А., Султанов В.Г., Бадамшина Э.Р.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: krav@icp.ac.ru

На примере концентрированного раствора линейного полиакрилонитрила (ПАН) подобраны параметры для нелинейной вязкоупругой реологической модели Гезекуса [1] и выполнено численное моделирование процесса течения внутри, на выходе из фильеры с последующей вытяжкой прядильного раствора ПАН в воздухе (первая стадия процесса сухо-мокрого формования волокна) для разных концентраций ПАН. В зависимости от отношения скорости истечения раствора из фильеры и скорости намотки волокна D_r (draw ratio) рассчитаны и проанализированы профили скорости вдоль оси волокна, компоненты тензоров напряжения и скоростей деформации. Проведен сравнительный анализ изменения поперечного размера волокна с увеличением D_r . Показано, что внутри волокна доминирует одноосное течение растяжения. Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными. Таким образом, модель Гезекуса может быть использована для описания процесса волокнообразования.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИПХФ РАН (тема № 0089-2019-0001), а также за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-17058. Численные расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. *R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, Dynamics of polymeric liquids, Vol 1: Fluid mechanics, second ed, Wiley-Interscience Publication, 1987.*

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В СТРУКТУРИРОВАННОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПРИ НИЗКОЧАСТОТНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: tan@icp.ac.ru

В работе теоретически изучено влияние внешнего периодического механического воздействия низкой частоты на временную устойчивость режимов бимолекулярной реакции в жидкости при ассоциации молекул обоих реагентов. Кинетика бимолекулярной реакции описывается нелинейными дифференциальными уравнениями [1], что может приводить к образованию диссипативных структур концентраций интермедиатов. При моделировании предполагали, что реагент А образует димер A_2 и тример A_3 : Для реагента В в реакционной схеме учитывали лишь его мономер В и димер V_2 , получаемый в обратимой реакции. Продукт реакции С образуется при взаимодействии V_2 и $A_3 \rightarrow C + B + 2A$. При условии квазистационарности концентрации димера V_2 скорость и образование продукта реакции в данной модели связано с концентрацией тримеров. Исследовано влияние внешнего периодического механического воздействия низкой частоты на константы скорости распада ассоциатов под действием напряжения растяжения [2]. Показано, что резкое изменение характера осцилляций концентраций интермедиатов происходит при увеличении как частоты воздействия, так и амплитуды. При достижении амплитудой воздействия некоторой величины, в реакционной системе тримеры разрушаются, остаются только димеры, и реакция прекращается. Подтвержден резонансный механизм увеличения скорости реакции при совпадении частоты внешнего воздействия с собственной частотой реакционной системы.

Моделирование процесса показало возможность управления скоростью реакции и скоростью выхода продукта при внешнем низкочастотном акустическом воздействии.

Работа выполнена по теме государственного задания Министерства науки и высшего образования, № 0089-2014-0021.

1. Кулагина Т.П., Андрианова З.С., Смирнов Л.П. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 22.

2. Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. // Химическая физика. 2018. № 7. С. 19.

ПЕРВИЧНОЕ ЭХО ЯМР В ПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТРЕХСПИНОВЫЕ ГРУППЫ

Кулагина Т.П.¹, Карнаух Г.Е.¹, Голубева И.Ю.^{1,2}

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет, Москва, Россия,

E-mail: tan@icp.ac.ru

В работе предложена теория сигналов первичного эха (СЭ) в полимерах, содержащих группы дипольно связанных трёх спинов $\frac{1}{2}$ с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). Предложен новый метод расчета сигналов СЭ $A_3(t, \tau)$ после воздействия двух РЧ импульсов, τ - время подачи второго импульса [1], проведены аналитические вычисления сигнала СЭ от изолированной группы трех спинов и численные расчеты. С учетом симметрий переворота всех спинов системы относительно оси начальной поперечной поляризации и спинового обмена метод позволил свести вычисление сигнала $A_3(t, \tau)$ в трехспиновой системе от матрицы 8-го порядка к расчету на матрицах третьего порядка.

Предложенная в данной работе теория позволяет описать СЭ $A(t, \tau)$ и форму линии в полимерах, содержащих выделенные трехспиновые группы. Выражение СЭ для всей спиновой системы имеет вид:

$$A(t, \tau) = A_3(t, \tau)A_r(t, \tau) \quad (1)$$

где $A_r(t, \tau)$ - сигнал первичного эха в полимерах [2], который связан со спадом свободной индукции (ССИ) $G(t)$: $A_r(t, \tau) = G^2(\tau)G^2(t) / G^2(t + \tau)$

Численные расчеты проведены для изолированных трехспиновых систем с произвольными значениями констант ДДВ с учетом спин-спиновой релаксации. Аналитические вычисления и анализ полученного сигнала СЭ позволили определить природу организации компонент этого сигнала и показали качественное соответствие экспериментам.

Работа выполнена по теме государственного задания Министерства науки и высшего образования, № 0089-2014-0021.

1. Golubeva I.Yu., Karnaukh G.E., Kulagina T.P. // Proceedings 16th International School-Conference Magnetic Resonance and its Applications. 2019. P. 170.

2. Кулагина Т. П., Карнаух Г. Е., Кузина А. Н., Смирнов Л. П. // Химическая физика. 2013. Т. 32. № 3. С. 62.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ДИЕНАМИ И ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ

Соловьев М.Е.^{1,2}, Бойко В.П.³, Грищенко В.К.³, Плисс Е.М.²

¹*ООО Научно-производственное общество «Резерв»,
Ярославль, Россия*

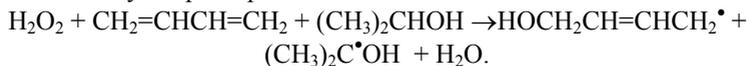
²*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, Россия*

³*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Киев, Украина*

E-mail: soloviev56@gmail.com

Пероксид водорода H₂O₂ приобретает все возрастающее значение в химии как инициатор радикальной полимеризации, вводящий в полимеры концевые гидроксильные группы (в частности, в олигодиены), и в биологии, как важный кислородный метаболит, имеющий принципиальное значение для выявления причин, вызывающих окислительный стресс, генетическую мутацию и/или апоптоз. Поэтому механизм образования радикалов при распаде H₂O₂ затрагивает фундаментальные вопросы теории радикальных пар, инициирования радикальной полимеризации, метаболизма в биологических системах и т.д.

Анализ экспериментальных данных по продуктам реакции при радикальной полимеризации диенов, инициированной пероксидом водорода, в растворах спиртов привел авторов к гипотезе, что распад H₂O₂ в тройном комплексе бутадиен–H₂O₂–изопропиловый спирт протекает по суммарной реакции:



Квантово-химическим методом функционала плотности изучены конформации молекул в комплексе диен (бутадиен, изопрен) с H₂O₂ и изопропиловым спиртом, в которых достигаются локальные минимумы энергии, и исследован механизм распада молекулы H₂O₂. Показано, что в зависимости от исходной мультиплетности системы распад может приводить к образованию различных промежуточных и конечных продуктов, что свидетельствует о вероятности синглет-триплетной конверсии H₂O₂ в реальной системе.

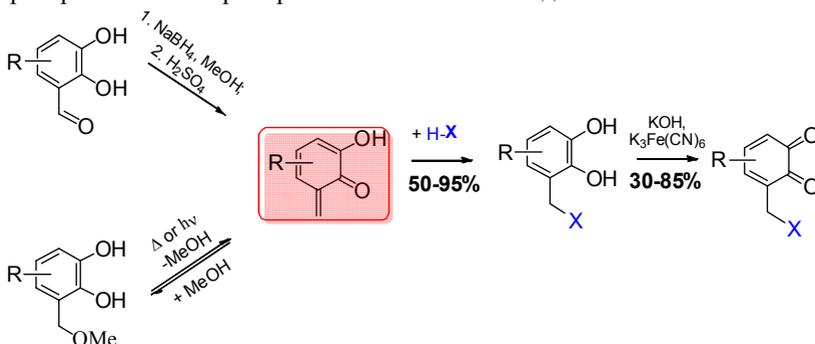
*Синтез олигомеров
и компонентов олигомерных
композиций*

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ ПИРОКАТЕХИНОВ И О-БЕНЗОХИНОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИИ О-ХИНОНМЕТИДОВ

Арсеньев М.В., Чесноков С.А.

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

Пространственно-эранированные пирокатехины и о-хиноны широко используются в химии высокомолекулярных соединений в качестве ингибиторов свободнорадикальных процессов, а о-хиноны также и в качестве компонента иницирующих под действием видимого света свободно-радикальную полимеризацию олигоэфирметакрилатов. Иницирующие и ингибирующие свойства пирокатехинов и хинонов существенным образом зависят от строения данных соединений. В данной работе представлены подходы к получению новых полифункциональных пространственно-эранированных пирокатехинов и о-бензохинонов, в том числе показана возможность получения олигомерных о-хинонов. В качестве интермедиата используется пространственно-эранированный о-хинонметид.



Работа выполняется при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-2351.2019.3).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНЫХ ИНИЦИАТОРОВ И БЛОКСОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Бусько Н.А., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Гудзенко Н.В.
Кочетова Я.В., Остапюк С.Н.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Киев, Украина, E-mail: oligomer8@bigmir.net*

Исследованы методы синтеза и свойства блоксополимеров (БСП) полученных на основе кремнийсодержащих олигомерных фотоинициаторов (ОФИ) и карбоцепных и гетероцепных полимеризационноспособных мономеров фотоиницированной радикальной полимеризацией.

ОФИ синтезировали на основе дигидрокси(полидиметилсилоксана) (ПДМС) или 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и мономерного фотоинициатора с изофоронизоцианатной группой (ДРИФ), который получали при взаимодействии 2-гидрокси-2-метил-фенил-пропан-1-она (ДР) с алифатическим изофорондиизоцианатом при мольном соотношении 1 к 1.

Исследованы кинетические закономерности синтеза и строение полученных инициаторов методом ИК-спектроскопии. Изучение термостабильности синтезированных ОФИ методом ТГА показало, что олигомерные фотоинициаторы характеризуются тремя стадиями потери веса. Основная потеря веса начинается при температуре выше 230°C. В результате исследования теплоемкости ОФИ методом ДСК установлено, что ОФИ ПДМС-ДРИФ является двухфазной системой, а ОФИ АПТЭС-ИФДИ - однофазной системой.

На основе полученных олигомерных фотоинициаторов и мономеров различной химической природы (стирол, винилпирролидон, метилметакрилат) методом фотоиницированной полимеризации были синтезированы блоксополимеры при мольных соотношениях ОФИ/мономер=1/100. Фотоиницированную полимеризацию проводили в стеклянных ампулах ($l = 0.01$ м), в термостате при 25°C, на расстоянии от лампы $h = 0.2$ м. Источником излучения при синтезе олигомеров служила ртутная лампа высокого давления ДРТ-1000. Мощность излучения 8 Вт/м².

Изучены физико-химические свойства синтезированных БСП методами ДСК и термогравиметрии. Показано, что в полученных БСП сосуществуют две хаотически взаимопроникающие микрофазы.

ИЕРАРХИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ - ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Серебренников Д.В.,
Кутепов Б.И.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: ngg-ink@mail.ru

Продукты олигомеризации различных непредельных соединений находят широкое применение в качестве высокооктановых компонентов топлив, присадок, масел, растворителей, пластификаторов и др.

Производство практически важных олигомеров непредельных соединений включает каталитическую олигомеризацию и гидрирование полученных продуктов. Актуальным направлением исследований в настоящее время является поиск новых, более эффективных гетерогенных катализаторов для процесса олигомеризации.

В связи с этим цель данной работы- разработка способов синтеза олигомеров различных непредельных соединений в присутствии новых каталитических систем, созданных на основе иерархических цеолитов.

В работе представлены результаты изучения каталитических свойств иерархического цеолита Ymmm в олигомеризации α -олефинов (C_5 - C_{16}), виниларенов (α -метилстирол), циклоолефинов (циклогексен, циклопентен, циклооктен, циклододецен, норборнен).

Установлено, что в присутствии иерархического цеолита Ymmm олигомеризация амиленов и высших α -олефинов проходит с высокой конверсией и образованием олигомеров, имеющих число звеньев в цепи $n=2-5$. Выход олигомеров, в зависимости от длины цепи исходного мономера, достигает 60-100%.

Разработаны способы селективной ди- и олигомеризации α -метилстирола, димеризации объемных цикленов C_7 - C_{12} с высоким выходом (90-95%), селективной ди- и тримеризации норборнена.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117012610058-4 и при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, проект № СП-2137.2018.1.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРА - СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

Гриневич Т.В.¹, Соловьянов А.А.¹, Виноградов Д.Б.², Булатов П.В.²,
Тартаковский В.А.², Берлин А.А.¹

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

E-mail: grin@chph.ras.ru

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

Москва, Россия,

E-mail: lab42@mail.ru

Целью настоящей работы является синтез олигоэфиров на основе оксиранов, имеющих в своем составе функциональные группы, с дальнейшим переводом их в энергоемкие аналоги по реакции полимераналогичного превращения и исследование возможного влияния структуры синтезированных олигоэфиров на различные энергетические параметры. В качестве объектов исследования была выбрана катионная полимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ) и его сополимеризация с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ) на каталитической системе \mathbf{BF}_3 . Были синтезированы алкил-эфиры в диапазоне ММ 400 – 1000.

Исследовались термостабильность и закономерности термораспада полученных олигоазидов, включающие дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ. Для всех образцов наблюдается двухстадийный процесс потери массы. На первом участке (до $T \sim 250^\circ\text{C}$) до температуры $\sim 190^\circ\text{C}$ у представленных олигомеров не наблюдается значимой потери массы. Далее при температурах ~ 215 идёт интенсивная (порядка 45-50%) потеря массы образцов. На этом же температурном участке имеет место для всех образцов экзотермический пи. Вторая стадия начинается с 270°C и характеризуется плавной потерей массы образцов.

Из полученных результатов следует, что температура начального интенсивного разложения представленных олигоазидов мало зависит от их структуры, а связана с наличием азидных групп в структуре органического азида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований 1- ИХФ РАН № 46.15. № темы 0082-2014-0005. ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4 и 2 - ИОХ РАН № 49.44.47. Тема 2. ЦИТИС: АААА-А17-11704030049-8.

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ АПРОТОННЫЕ КАТИОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ОЛИГОМЕРНЫХ СИЛЕСЕКВИОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРЕТИЧНЫЕ АМИННЫЕ И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Гуменная М.А., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В.,
Лобко Е.В., Шевченко В.В.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Киев, Украина*

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

Олигомерные ионные жидкости на основе полиэдральных (преимущественно октаэдральных) олигомерных силсеквиоксанов (POSS-ОИЖ) общей формулы $(R-SiO_{1.5})_n$ привлекают интерес благодаря сочетанию свойств неорганического силсеквиоксанового ядра $(SiO_{1.5})_n$ и органических заместителей, в состав которых входят «ионно-жидкостные группы». POSS-ОИЖ были использованы как электролиты для гибридных электрохромных приборов и сенсibilизированных красителем фотоэлектрохимических ячеек, материалы для антимикробных и антиобрастающих покрытий, определения ДНК. В то же время POSS-ОИЖ отличаются достаточно сложным синтезом и высокой стоимостью. С целью упрощения синтеза ОИЖ данного типа и придания им новых свойств, таких как реакционноспособность и амфифильность, в данной работе предложено использовать в качестве исходных соединений силсеквиоксановые наночастицы с различным строением неорганического ядра, содержащие в органическом обрамлении гидроксильные и третичные аминные группы (OSS-(N+OH)).

Синтез амфифильных реакционноспособных катионных олигосилсеквиоксановых ОИЖ (OSS-ОИЖ) осуществляли кватернизацией бромпропаном или бромдеканом третичных аминных групп органического обрамления OSS-(N+OH). Исследованы строение и свойства полученных соединений. Показано, что синтезированные вещества являются аморфными, их проводимость достигает значений порядка 10^{-3} См/см при 120°C в безводных условиях. Значения ζ -потенциала находятся в диапазоне +52.0 – +62.9 мВ. В разбавленных водных растворах в зависимости от гидрофильно-гидрофобного баланса OSS-ОИЖ способны формировать либо ассоциаты со средним гидродинамическим размером 100 ± 20 нм, либо унимолекулярные мицеллы со средним гидродинамическим размером 3 ± 0.5 нм.

СИНТЕЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, СОДЕРЖАЩИХ МАЛЕИНИМИДНЫЕ ГРУППЫ

Данилов В.А., Колямшин О.А., Петрухина В.А.
*Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
Чебоксары, Россия*
E-mail: dva1976@yandex.ru

Фенольные смолы широко применяются в качестве полимерных матриц при получении композиционных материалов. Из литературных данных известно, что малеинимиды (МИ) вводят в структуру полимеров для увеличения их термостойкости и прочности [1,2]. Большой интерес представляет получение фенолформальдегидных смол с малеинимидными группами. Этого можно достичь, синтезировав МИ, который содержит гидроксидную группу при бензольном кольце, аналогично фенолу. Ранее была проведена работа по синтезу и использованию 4-гидроксифенилмалеинимида (ГФМИ) в реакциях сополимеризации с виниловыми мономерами, при этом возрастали термостойкость и физико-механические свойства [3].

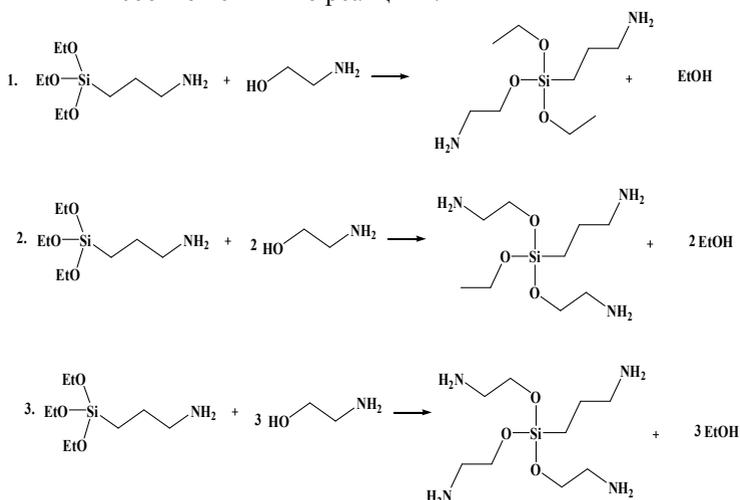
В работе была исследована возможность синтеза новолачных полимерных смол, полученных путем поликонденсации ГФМИ с фенолом и формальдегидом (ФГФМФ). ФГФМФ получали поликонденсацией фенола, формалина и ГФМИ в присутствии щавелевой кислоты в мольном соотношении 5:5:1 при 75°C. Исследования показали, что олигомер ФГФМФ растворяется в ацетоне, ДМФА и этаноле. Полученную ФГФМФ смолу возможно применять для получения полимерных материалов как реакциями полимеризации, так и фотоотщепления.

1. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 528-623.
2. *Данилов В.А., Коляцов Н.И., Колямшин О.А.* Влияние N-(п-алкилоксикарбонил)фенилмалеимидов на образование и свойства полиметилметакрилата // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 21. № 7. С. 58-63.
3. *Данилов В.А., Колямшин О.А., Тарасова И.В., Петрухина В.А.* Получение сополимеров на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и 4-гидроксифенилмалеинимида // Сборник научных статей «Химия и современность» по материалам IV Всеросс. науч.-практ. конф. с международным участием. - 23 мая 2017 г. - Чебоксары: ЧГУ. С. 27-28.

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТВЕРЖДАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Егорова К.Ю., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия
E-mail: cool.karakyrt@yandex.ru

Одним из приемов улучшения свойств эпоксидных композиций является их химическая модификация, при которой важную роль играют сшивающие агенты. В частности, модификация эпоксидных композиций кремнийорганическими соединениями оказывает существенное влияние на степень кристалличности, природу межцепных связей, плотность упаковки в аморфных зонах кристаллизующихся полимеров, и, соответственно, на весь комплекс физико-механических и релаксационных свойств композиций. В связи с этим нами изучена возможность получения полифункциональных кремнийсодержащих аминных соединений взаимодействием аминопропилтриэтоксисилана АГМ-9 с моноэтаноламином при различных их соотношениях по реакциям:



Для полученных соединений изучены физико-химические свойства и исследована их реакционная способность при отверждении эпоксидных диановых смол.

КОВАЛЕНТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ГИДРОСУЛЬФОСАЛИЦИЛАТОМ ЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

Жаворонок Е.С.¹, Сенчихин И.Н.², Седишев И.П.¹

¹*МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия*
²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

E-mail: zhavoronok_elena@mail.com

В продолжение работ по ковалентной модификации эпоксиаминных систем реакционноспособными солями олигогексаметиленгуанидинов (ОГМГ) из промышленно выпускаемого гидрохлорида ОГМГ ($M_n=950$ г/моль, среднее количество разветвлений – 0.47 экв/моль, производства Фарма-Покров) синтезирован и выделен его гидросульфосалицилат. Полученный продукт охарактеризован методами ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии, причем показано, что структура основной цепи олигомера при синтезе не изменилась. Исследована растворимость синтезированного гидросульфосалицилата ОГМГ в эпоксидных олигомерах (ЭО) – диановом эпоксидном олигомере Epikote 828 ($M_n=376$) и полиглицидиловом эфире олигооксипропилентриола Лапроксид 703 ($M_n=732$, $f_{ЭП}=2.43$), а также в органических растворителях – диметилсульфоксиде и метилпирролидоне.

Из гидросульфосалицилата ОГМГ с ЭО синтезированы ковалентные аддукты. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в основе синтеза аддуктов лежит химическое взаимодействие аминогрупп ОГМГ и эпоксидных групп ЭО. Получены кинетические зависимости относительной концентрации реагирующих групп и рассчитаны константы, характеризующие скорость химического взаимодействия.

На основании данных о молекулярно-массовых характеристиках реагентов с использованием стандартного уравнения Флори рассчитано максимально возможное содержание ОГМГ, которое можно вводить в ЭО, не опасаясь гелеобразования при синтезе. Оценена стабильность аддуктов при хранении и выбраны оптимальные составы для последующего отверждения аминным отвердителем.

Полученные аддукты в дальнейшем планируется использовать для получения отвержденных модифицированных эпоксиаминных материалов с пролонгированным биоцидным эффектом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №18-08-01252).

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

Каримова М.А., Бакирова И.Н., Романов Д.А.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия,
E-mail: bakirova-in@mail.ru*

К числу актуальных проблем химии высокомолекулярных соединений относится синтез реакционноспособных олигомеров, позволяющих в дальнейшем получать полиуретаны (ПУ), устойчивые к действию повышенных температур. Одним из путей решения указанной задачи является введение в структуру олигоэфирполиола ароматических ядер.

В данной работе предложено при получении сложных олигоэфиров использовать оксиэтилированные производные дифенилолпропана с общей степенью оксиэтилирования, равной 2 и 6. Синтез проводили поликонденсацией адипиновой кислоты с расчетным избытком ароматического диола. Применение избытка диола позволяло получать целевой продукт с концевыми гидроксильными группами.

Процесс получения олигоэфира осуществляли в расплаве двухстадийным способом. Первую стадию синтеза вели 5 - 6 ч при постепенном повышении температуры от 150 до 180°C в токе аргона. На второй стадии, с целью снижения кислотного числа (КЧ) образующегося олигоэфирдиола, нагрев реакционной смеси продолжали в вакууме при температуре 180-200°C до прекращения уменьшения изменения КЧ.

Результаты ИК спектроскопии и данные химического анализа позволили охарактеризовать полученные олигоэфиры как олигомеры, содержащие в основном концевые гидроксильные и незначительное количество карбоксильных групп. В их структуре также присутствуют сложноэфирные, простые эфирные, изопропильные, углеводородные и ароматические фрагменты.

Ароматические олигоэфирдиолы характеризуются повышенной термостойкостью (начальная температура деструкции 290-300°C), что обусловлено наличием бензильных групп в их структуре.

На основе ароматических олигоэфирдиолов получены ПУ покрытия, отличающиеся повышенной термоустойчивостью, химстойкостью, имеющие превосходную адгезию, высокую твердость в сочетании с эластичностью.

ОЛИГОМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ И ДЛИНОЙ ЦЕПИ

Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: kir@icp.ac.ru

Обобщены результаты систематических исследований по радиационно-химическому синтезу растворов олигомеров тетрафторэтилена (ТФЭ). Синтезирован широкий спектр новых олигомеров с различными концевыми функциональными звеньями и длиной ТФЭ-ого блока, определяющих их свойства и области применения. Основное внимание уделено особенностям механизма получения олигомеров в различных растворителях: ацетоне, этилацетате, хлорсодержащих растворителях (хлористый бутил, CCl_4 , хлороформ, хлористый метилен), фреонах (1,2-дибромтетрафторэтан, (фреон 114В2), трифтортрихлорэтан, (фреон 113), спиртах (этанол, 2,2,2-трифторэтанол ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$), 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол ($\text{C}_3\text{H}_2\text{OF}_6$), бензолах (пентафторхлорбензол ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$), гексафторбензол, фторбензол, бромбензол, бензол), перфторксилоле ($\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2$), оксилоле ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), хлорсиланах (диметилдихлорсилан, триметилхлорсилан), аммиаке. Исследовано влияние введения дополнительных передатчиков цепи в растворитель, приводящее к существенному расширению препаративных возможностей радиационно-химического синтеза теломеров. Синтезированы теломеры $\text{R}_1-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-\text{R}_2$ с различными функциональными концевыми группами R_1 , R_2 (C_4H_9 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$, CH_2Cl , CHCl_2 , Cl , H , CH_3 , COCH_3 , CH_2COCH_3 , Br , C_6H_5 , C_6F_5 , CF_3CCl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, OH , NH_2 и др.) и длиной ТФЭ-ого блока n . Значение n зависит от исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Приведены примеры использования полученных олигомеров для гидрофобизации тканей, получения стеклополимерных композиционных материалов и новых функциональных композитов на основе нанодисперсных частиц, модификации углепластиков, создания защитных антифрикционных покрытий на дереве, металле и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» с использованием УНУ «Гамматок-100» и оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КОНЦЕВЫМИ АМИНОГРУППАМИ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: kga@icp.ac.ru

В результате радиационной теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей образуются растворы теломеров $R_1(C_2F_4)_nR_2$ с концевыми функциональными группами R_1 и R_2 , которые оказывают влияние на их свойства при практическом применении. Для получения теломеров с активными концевыми аминогруппами использованы бинарные растворители: фреон 113+ аммиак. Аммиак, выполняя роль дополнительного передатчика цепи, позволяет получить теломеры с концевой NH_2 -группой. Эти теломеры, имеющие активные концевые группы, способны образовать химическую связь с поверхностью или наполнителем при создании композитов или защитных покрытий.

Методом кинетической калориметрии исследована кинетика процесса теломеризации ТФЭ во фреоне 113+аммиак. Получены теломеры ТФЭ с NH_2 концевыми группами и регулируемой длиной цепи. Длина цепи теломеров с NH_2 группами меняется от 45 до 20 звеньев ТФЭ в зависимости от концентрации аммиака. Теломеры достаточно термостабильны, незначительная потеря массы наблюдается при 200°C, а потеря массы при 350°C составляет 4 - 8 % . Молекулярная структура полученных теломеров изучена методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры теломеров подтверждают наличие аминогрупп в составе теломера.

С использованием синтезированных теломеров были получены гидрофобные образцы высокопористых теплозащитных материалов на основе кварцевых волокон (ТЗМК-10, ТКВ). Водопоглощение образцов уменьшается на 2 порядка, а краевые углы смачивания гидрофобного материала достигают 140°.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» и темы Государственного задания № 0089-2019-0008 с использованием УНУ «Гамматок-100».

СИНТЕЗ БИС-МАЛЕИНИМИДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ ПАРА-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

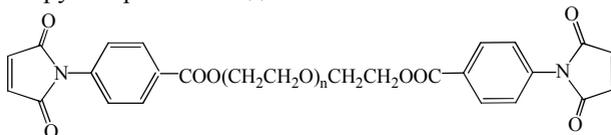
Колямшин О.А., Данилов В.А.

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
Чебоксары, Россия

E-mail: oleg.kolyamshin@yandex.ru

Имиды малеиновой кислоты и их производные благодаря наличию высокоактивной двойной связи легко полимеризуются и сополимеризуются с различными непредельными мономерами, образуя термостойкие полимеры [1]. На практике наибольшее значение имеют терморезактивные связующие на основе малеинимидов, которые наиболее освоены промышленностью благодаря доступности исходных мономеров, относительной их дешевизне и возможности широкого регулирования технологических свойств получаемых полимеров.

В данной работе приведен синтез бис-малеинимидов на основе полиэфиров *n*-аминобензойной кислоты, синтезированных взаимодействием калиевой соли 4-аминобензойной кислоты с различными оксиэтиленгликолями с концевыми хлорэтильными группами в среде диметилформаида в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида в качестве катализатора с образованием соответствующих диаминов, реакцией которых с малеиновым ангидридом получили амиды малеиновой кислоты, циклизацией которых в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в смеси ДМФА и толуола выделены бис-малеинимиды содержащие в своем составе оксиэтильные группы различной длины:



где $n=0, 1, 2, 3$.

Синтезированные бис-малеинимиды представляют интерес в качестве мономеров для получения термостойких смол.

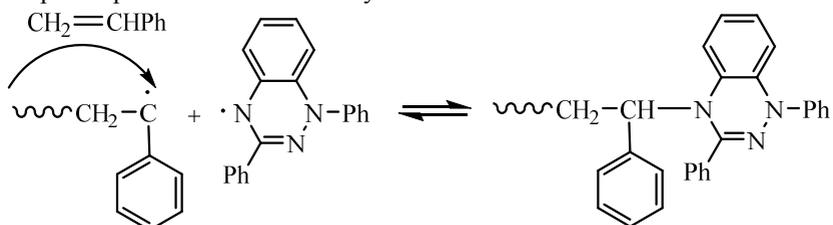
1. Митрасов Ю.Н., Колямшин О.А., Данилов В.А. Малейнимиды: синтез, свойства и полимеры на их основе // Чебоксары: Чуваш. гос. пед. ун-т им. И.Я. Яковлева. 2017. 286 с.

ОЛИГОМЕРНЫЕ ИНИЦИАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И РАДИКАЛА БЛАТТЕРА В ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кузнецова Ю.Л., Вавилова А.С., Бурдюкова Т.О., Малышева Ю.Б.,
Гришин И.Д., Забурдаева Е.А., Федоров А.Ю.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского",
Нижний Новгород, Россия
E-mail: kyul@yandex.ru*

Олигомерные инициаторы (ОИ) синтезировали полимеризацией стирола при 125°C, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты, в присутствии различных концентраций радикала Блаттера (1,3-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ила). Полимеризация стирола протекает по механизму SFRP по схеме:



В соответствии с данной схемой получен полистирол, имеющий среднечисленную молекулярную массу 17 – 40 кДа и полидисперсность 1.1 – 1.5 в зависимости от концентрации радикала Блаттера. Строение ОИ подтверждено методами УФ-спектроскопии и МАЛДИ масс-спектрометрии.

Все использованные ОИ проявляют способность к реиницированию, о чем свидетельствует увеличение конверсии и молекулярной массы в пост-полимеризации и блок-сополимеризации с метилметакрилатом. ММР пост-полимеров сдвигается в сторону более высоких молекулярных масс по сравнению с ММР ОИ. ММР блок-сополимеров стирола и метилметакрилата имеют две моды. Низкомолекулярная мода ОИ расходуеться, а высокомолекулярная мода сополимера с ростом конверсии накапливается и сдвигается в область высоких молекулярных масс.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОЛИГОБУТАДИЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Розенцвет В.А.¹, Ульянова Д.М.^{1,2}, Саблина Н.А.¹

¹Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия

²Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

E-mail: rozentsvet@mail.ru

Бутадиен является одним из наиболее крупнотоннажных диеновых мономеров, используемых в промышленности для получения эластомеров, пластиков, термоэластопластов, жидких каучуков и других полимеров. При производстве полимеров и сополимеров бутадиена широко используются методы радикальной, анионной или ионно-координационной полимеризации. Значительно меньше внимания уделяется исследованию катионной полимеризации бутадиена, что связано с протеканием в ходе процесса побочных неконтролируемых реакций, приводящих к образованию нерастворимого полимера.

Установлено, что проведение катионной полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4-(CH_3)_3CCl$ позволяет с высокой скоростью и количественным выходом синтезировать полностью растворимые низкомолекулярные полимеры бутадиена. Процесс олигомеризации бутадиена характеризуется первым порядком реакции по мономеру. Значения средних молекулярных масс олигобутадиена возрастают с ростом конверсий мономера и уменьшением температуры полимеризации. Ненасыщенная часть олигомерной цепи состоит на 81 мол.% из 1,4-*транс*-звеньев и на 19 мол.% из 1,2-звеньев. Макромолекулы олигобутадиена содержат начальные *трет*-бутильные и концевые хлорсодержащие группы, образующиеся в результате передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид. С ростом конверсии мономера ненасыщенность олигомера уменьшается, а содержание начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев увеличивается.

Таким образом, впервые разработан высокоэффективный способ синтеза полностью растворимого катионного олигобутадиена, обеспечивающий количественный выход за технологически удобное время и возможность регулирования молекулярных характеристик олигомера в ходе синтеза.

МИКРОПОРИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТЕНОВ

Серебренников Д.В.¹, Бубеннов С.В.¹, Байтеряков В.С.², Зайнуллин И.И.², Григорьева Н.Г.^{1,2}, Кутепов Б.И.^{1,2}

¹*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет*

E-mail: d25c25@yandex.ru

Олигомеризация легких алкенов - это перспективный путь получения компонентов моторных топлив. Наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов являются силикофосфатные, имеющие серьезные недостатки: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из реактора и его утилизация. С появлением эффективных цеолитных катализаторов фирмой Mobil Oil был разработан процесс олигомеризации C3-C4 олефинов на пентасиле ZSM-5.

Цель данной работы – разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации пентенов под действием каталитических систем на основе цеолитов.

В работе использовали пент-1-ен и 2-метил-бут-2-ен фирмы Acros, фракцию изоамиленов ОАО "Синтез-каучук"(г. Стерлитамак) и цеолиты, отличающиеся кислотными свойствами и структурой кристаллической решетки: H-Y (мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$), H-OFF (8), H-MOR (10), H-ZSM-12 (34), H-Beta (18 и 40), H-ZSM-5 (40).

Установлено, что пент-1-ен превращается в олигомеры с числом мономерных звеньев $n = 1-6$, *изо*-амилены дают преимущественно димеры. Наиболее селективно димеры образуются на катализаторах H-ZSM-5, H-ZSM-12, H-OFF и H-MOR. Активность изученных цеолитных катализаторов в олигомеризации уменьшается в ряду: H-Beta (M=18) > H-Y > H-Beta (M=40) > H-ZSM-12 > H-MOR > H-OFF > H-ZSM-5. Показано, что повышение температуры выше 100°C и концентрации катализаторов выше 20% приводит к деструкции олигомеров изоамиленов.

Работа выполнена в рамках гос. задания № АААА-А19-119022290006-2 и при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, проект № СП-2137.2018.1.

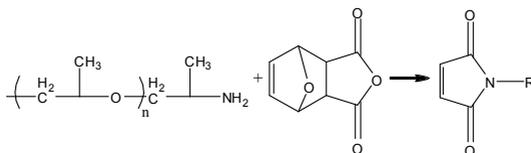
ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ МАЛЕИМИДНЫМИ ГРУППАМИ

Трухинов Д.К., Астафьева С.А., Лысенко С.Н.
Институт технической химии Уральского отделения
Российской академии наук, Пермь, Россия
E-mail: trukhinov.d@itcras.ru

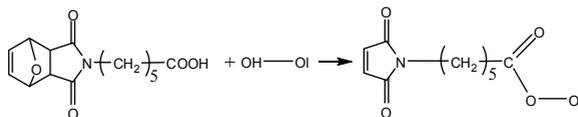
В последнее время малеинимидные группы широко используются в различных полимерных материалах и изделиях вследствие их высокой реакционной способности. Они легко вступают в реакции присоединения по Михаэлю с такими химическими соединениями, как тиолы, алифатические и ароматические амины, эпоксидаы, а также в реакции Дильса-Альдера с различными диенами. Получение олигомеров с малеинимидными концевыми группами дает возможность использовать различные реагенты для их отверждения и получать полимеры с разнообразными свойствами.

В данном исследовании были реализованы способы присоединения малеинимидов к концам олигомеров:

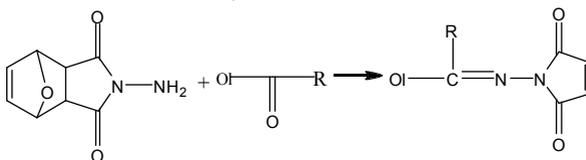
1. Модификация олигомера с концевыми аминогруппами (Jeffamine) (4 стадии);



2. Этерификация гидроксильных групп олигомеров имидокислотами (2 стадии);



3. Замена гидроксильных групп олигомера на кетонные с последующим превращением в малеинимидную;



СИЛЬНО РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИИМИДЫ КАК РЕАКЦИОННЫЕ ЯДРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗД

Цегельская А.Ю.¹, Солдатова А.Е.¹, Семенова Г.К.¹, Дутов М.Д.²,
Абрамов И.Г.³, Кузнецов А.А.¹

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

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, Россия*

³*Ярославский Государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Продемонстрирована возможность получения звездообразных макромолекул, в которых ядро представляет собой сильно разветвленный полиимид (ПИ) [1], а лучи представляют собой линейные цепи полиэфиримида (ПЭИ), либо сополи(этиленоксид-блок-полипропиленоксида) (ПЭО-ППО). Ядро СВР-ПИ-I с концевыми реакционными аминогруппами синтезировали методом высокотемпературной каталитической поликонденсации [2] тетрамина (*B4*) или триамина (*B3*) с диангидридом тетракарбоновой кислоты (*A2*) в расплаве бензойной кислоты (БК) по схеме $B4(B3)+A2$ (1:1-моль). Ядро СВР-ПИ-II с ангидридными группами (СВР-ПИ-II) получали по симметричной схеме $A4+B2$ с избытком *B2*, где *A4*-тетраангидрид октакарбоновой кислоты, *B2*-диамин. В качестве мономеров *A2* и *B2* использовали 2,2-пропилиден-бис[(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]-пропан (ДАБПА) и м-фенилендиамин. Мономер *B4* получен конденсацией 1,3,5-тринитробензола с гидрохиноном с последующим восстановлением нитрогрупп, *A4*- взаимодействием *B4* с избытком *A2*. Прививку лучей осуществляли медленным добавлением мономера *AB-4*-(3-аминофенокси)-фталевой кислоты к раствору СВР-ПИ-I в расплаве БК в режиме, обеспечивающем селективный рост лучей. Средняя длина лучей контролируется соотношением *AB* и реакционных групп ядра. Прививку лучей ПЭО-ППО проводили по реакции телехеликового полиэфира ПЭО-ППО с концевой аминогруппой (Jeffamine 2070) к ядру СВР-ПИ-II. Продукты представляют интерес как полимерные носители.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-03-00820.

1. Tsegelskaya A., Dutov M., Serushkina O., Semenova G., Kuznetsov A. // *Macromol. Symp.* 2017. V. 375. P. 1600202.
2. Kuznetsov A.A. // *High Performance Polymers.* 2000. V. 12. P. 445.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ДЕСТРУКЦИЕЙ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

E-mail: tsiganovamarina@mail.ru

Альтернативным способом получения олигомеров является деструкция высокомолекулярных полимеров. Деструктаты синтетического полиизопрена могут использоваться для соединения различных слоев шин: протектора, брекера, боковины, каркаса и др.

Деструкцию изопренового каучука СКИ-3 (10% раствора в толуоле) проводили в токе микроволнового излучения (МВИ) с варьированием мощности, времени излучения и количества модификатора (фосфолипидного концентрата). Эффективность деполимеризации оценивали по значениям средневязкостной молекулярной массы (\bar{M}_η) и по показателю «йодное число» у полученных деструктатов.

Установлено, что увеличение мощности МВИ в интервале 144-900 Вт и времени воздействия (0-120 мин.) повышает степень деструкции, как в отсутствие модификатора, так и в его присутствии (1-5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука). При этом деструкция макромолекул СКИ-3 в отсутствие модификатора протекает более глубоко по сравнению с проведением процесса в присутствии фосфолипидов. С увеличением мощности микроволнового излучения \bar{M}_η полимера снижается в 4 и более раз по сравнению с его исходной молекулярной массой. О значительных деструктивных процессах в макромолекулах также свидетельствует существенное уменьшение значений йодного числа опытных образцов по сравнению с исходным. В случае использования фосфолипидного концентрата с увеличением его концентрации молекулярная масса полимера уменьшается в меньшей степени, что может свидетельствовать о некотором стабилизирующем действии модификатора, либо о параллельно протекающих процессах структурирования в данной системе.

ОЛИГОГЕТЕРОАРИЛЕНАМИНЫ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Яруллин А.Ф.¹, Яруллина А.Ф.², Кузнецова Л.Е.¹

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

²*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, Россия*

E-mail: aleksej-yarullin@yandex.ru; alsusha_84@mail.ru

Исследована возможность использования полисопряженных ароматических олигоариленаминов в качестве лигандов при создании координационных (иммобилизованных) металлокомплексов с хлоридом железа II. Синтезированы олигоариленамины (ОАА) на основе гидрохинона и ряда диаминов, а также получены координационные (иммобилизованные) металлокомплексы с хлоридом железа II.

Образование металлокомплекса подтверждается данными ИК-спектроскопии. ИК- спектры лигандов (ОАА) и полученных комплексных соединений регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре Spectrum BX II. Из спектров видно, что происходит заметное уменьшение интенсивности поглощения -NH групп или даже исчезновения данной полосы в области $3360-3300\text{см}^{-1}$. Это подтверждает участие их в образовании координационных связей с металлом, в данном случае с ионом-железа.

За процессом образования олигомерной цепи ОАА и металлокомплексов следили по изменению характера их электронных спектров поглощения в видимой области.

Спектры поглощения лигандов и металлокомплексов на их основе с ионами железа в растворе регистрировались на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 300 – 800нм.

На всех спектрах, исследуемых ОАА отмечается наличие максимумов поглощения, интенсивность которых увеличивается с течением времени синтеза с одновременным смещением в длинноволновую область, что свидетельствует об образовании макромолекулярной цепи олигоаминов. При рассмотрении системы, содержащей ион железа в качестве комплексообразователя с теми же ОАА, отмечается изменение вида спектров поглощения металлокомплекса.

Методами ИК- спектроскопии и электронной спектроскопии было подтверждено образование металлокомплексов на основе олигоариленаминов с ионом железа(II).

*Кинетика и механизм реакций
образования и превращения
олигомеров*

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ В СИСТЕМЕ ВИНИЛОВЫЙ МОНОМЕР – ИНИЦИАТОР РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ – [60]ФУЛЛЕРЕН

Атовмян Е.Г.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: atovmyan@icp.ac.ru

Звездообразные полимеры (ЗП) – это трехмерные структуры, имеющие центр ветвления - ядро, которое ковалентно связано с несколькими линейными полимерными цепями. В докладе рассматривается механизм образования ЗП в процессе радикально-иницированной полимеризации виниловых мономеров в присутствии фуллерена C_{60} , который выступает в качестве ядра. Сферическая молекула C_{60} , состоящая из 60-ти sp^2 -гибридизованных атомов углерода, имеет сложное электронное строение, определяющее механизм формирования ЗП. Как ловушка свободных радикалов молекула C_{60} перехватывает радикалы инициатора (R), вызывая появление периода индукции (ПИ). ПИ продолжается до тех пор, пока к C_{60} не присоединится 6R. Энергия образования связей (E) C_{60} -R₁₋₆ практически постоянна и достаточно велика. E 7-го R в 20 раз меньше, а E с 8-го R по 12-й проявляет тенденцию к дальнейшему уменьшению. Эти радикалы последовательно присоединяются к C_{60} R₆ уже в процессе полимеризации. Параллельно с присоединением R формируются ЗП, причем их размеры увеличиваются пропорционально конверсии, что характерно для живой радикальной полимеризации. Такой механизм образования ЗП в системе мономер – инициатор – фуллерен вполне вероятен, поскольку в C_{60} R_n, кроме шести "сильных" связей C_{60} -R₁₋₆, имеются и "слабые" связи, способные, очевидно, к обратимому разрыву. Наличие в производных фуллерена, которые образуются в процессе радикально-иницированной полимеризации мономеров, "слабых" связей C_{60} -R₇₋₁₂ в литературе не предполагалось. Именно эти связи позволяют достаточно просто синтезировать ЗП в условиях радикальной полимеризации мономеров.

Работа выполнена частично по теме государственного задания № 01201055317 и при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 32. В работе использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ РАЗВИТИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ СРЕДЫ ИМПУЛЬСНЫМ РЕЖИМОМ

Батенькин М.А., Менсов С.Н.
ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mensov@iomc.ras.ru

Известно, что процесс развития концентрационных неоднородностей, самоформирующихся в ходе отверждения фотополимеризующейся композиции (ФПК), определяется скоростью полимеризации [1]. При формировании полимера с наименьшими рассеивающими свойствами процесс полимеризации нужно проводить с низкой скоростью, когда среда находится в гомофазном состоянии, и с высокой – в гетерофазном. С другой стороны для повышения амплитуды неоднородностей полимеризация должна протекать с наибольшей скоростью, если среда в гомофазном состоянии, и с минимальной скоростью – в гетерофазном. Однако минимальная скорость полимеризации ограничивается чувствительностью фотоиницирующей системы. Для увеличения последней в работе предлагается использовать импульсный режим фотоиницирования. На основании диффузионной модели процесса полимеризации ФПК было проведено численное моделирование эволюции концентрационных неоднородностей среды при импульсном режиме фотоиницирования. Найдено значение периода светового импульса, ниже которого импульсный режим не оказывает влияния на процесс развития собственных концентрационных неоднородностей ФПК. Показано, что за счет изменения скважности следования световых импульсов можно снизить среднюю интенсивность актиничного излучения, и тем самым увеличить чувствительность фотоиницирующей системы. Экспериментально установлено, что использование импульсного режима фотоиницирования позволяет более чем на порядок снизить среднюю скорость полимеризации. Это открывает возможность для эффективного управления процессом развития неоднородностей ФПК.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-43-520034-р_поволжье_а.

1. Батенькин М.А., Менсов С.Н. // Высокомолекулярные соединения. А. 2012. Т. 54. № 10. С. 1576.

ИМИДАЗО[4, 5-f][1,10] ФЕНАНТРОЛИНЫ - ФОТОИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОАКРИЛАТОВ

Беганцова Ю.Е., Чечет Ю.В., Чесноков С.А.

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

Соединения, содержащие в своем составе имидазо[4,5-f]фенантролиновый (imphen) фрагмент, находят широкое применение в качестве люминесцентных датчиков, биосенсоров, фармакологических и противораковых агентов. В OLED-технологиях imphen-производные являются эффективными дырочно-блокирующими материалами и переносчиками электронов, используемые как индивидуально, так и в качестве лигандов в комплексах металлов. Несмотря на обширную сферу применения, информация об участии данного класса соединений в качестве инициаторов в процессах фотополимеризации имеет единичный характер и касается исключительно комплексов металлов платиновой группы на их основе [1]. Вместе с тем, появляющиеся в последнее время теоретические работы [2] предполагают наличие у imphen-соединений свойств мульти-фотонных абсорберов, что может представлять интерес для двух-фотонной стереолитографии.

В данной работе установлено, что phenim-производные симметричного и несимметричного строения иницируют фотополимеризацию олигоэфир(мет)акрилатов ОКМ-2, ТГМ-3 (без комплексообразования с платиновым металлом). В докладе обсуждены перспективы использования imphen-производных в качестве инициаторов двухфотонной полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-73-10173.

1. *J. Lalevee, F. Dumur, C. R. Mayer, D. Gigmes, G. Nasr, M.-A. Tehfe, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 4134.*
2. *Y. Liu, N. Lin, W. Fan, X. Zhao // Computational and Theoretical Chemistry. 2014. V. 1027. P. 53.*

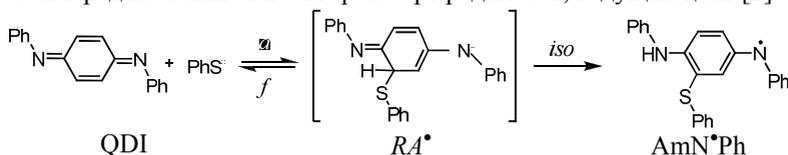
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗ НА СТАДИИ ПРОДОЛЖЕНИЯ ЦЕПИ КАК МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ ПРОДУКТОВ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ

Варламов В.Т., Крисюк Б.Э.

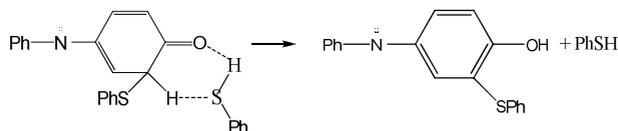
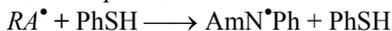
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: varlamov@icp.ac.ru, kris@icp.ac.ru

Изменение скорости цепной реакции с умеренными или короткими цепями является одним из приемов изменения соотношения выхода продуктов, образующихся на стадиях продолжения и иницирования-обрыва цепей. Реакции хинониминов (N-фенил-1,4-бензохинон-моноимина $C_6H_5-N=C_6H_4=O$ (QMI) и N,N'-дифенил-1,4-бензохинон-диимина $C_6H_5-N=C_6H_4=N-C_6H_5$ QDI) с тиолами (например, тиофенолом PhSH) [1] как раз характеризуются короткими цепями. В предложенном механизме реакции лимитирующая стадия продолжения цепи включает в себя образование радикального аддукта RA^\bullet , который изомеризуется затем в радикал $AmN^\bullet Ph$ – второй сорт радикалов, ведущих цепь [2]:



Проведенное квантово-химическое изучение показало [3], что спонтанная изомеризация RA^\bullet практически не протекает из-за очень высокой энергии активации ~ 200 кДж моль⁻¹. Предложен альтернативный бимолекулярный механизм изомеризации RA^\bullet в $AmN^\bullet Ph$ под действием тиолов, а также их гидроксилсодержащих аналогов. Это увеличивает скорость цепной реакции и влияет на состав продуктов



Работа выполнена по теме государственного задания № 0089-2019-0004.

1. Гадомская А.В., Варламов В.Т. // Докл. АН. 2011. Т. 439. С. 767.
2. Варламов В.Т., Гадомская А.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. С. 629.
3. Варламов В.Т., Крисюк Б.Э. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. С. 401.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЦИАНАТ-ЭФИРНОГО ОЛИГОМЕРА

Гуров Д.А.¹, Рабенек Е.В.¹, Малков Г.В.¹, Рамакришна К.Т.Р.²,
Новиков Г.Ф.^{1,3}

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

²*Sri Venkateswara University, Tirupati, 517502, India*

³*Московский государственный университет, Москва, Россия*

E-mail: gfnovikov@gmail.com

Методами широкополосной диэлектрической спектроскопии (ШДС, NOVOCONTROL) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, Mettler Toledo) проведены исследования влияния воды на механизм реакции отверждения цианат-эфирного олигомера на основе бисфенола А дицианата (БАДЦи) в присутствии катализатора - ацетилацетоната металла переходной группы с валентностью III.

На частотных спектрах мнимой части электрического модуля M'' , полученных изотермически при $T=120^\circ\text{C}$, наблюдается максимум, сдвигающийся со временем в сторону низких частот. Амплитуда максимума связана с количеством релаксаторов и линейно растёт со временем. При этом скорость роста для образца отвержденного в присутствии избытка воды на 1 порядок ниже, чем у стандартного образца и практически не меняется по ходу реакции. Возможно, это связано с достижением квазистационарного состояния для фазы промежуточного полупродукта реакции, карбамата. Значения конверсии полученные из эволюции частот максимума M'' коррелируют с данными изотермического ДСК; для образцов БАДЦи, отвержденных при $T=120^\circ\text{C}$, конверсия составила: $\alpha=0.74$ ($T_g=135^\circ\text{C}$) для стандартного образца и $\alpha=0.79$ ($T_g=126^\circ\text{C}$) для образца с избытком влаги. Отклонение между значениями полученными методом ДСК и ШДС составило 3.7%. В процессе диэлектрических измерений наблюдалось изменение спектров времён релаксации в широком диапазоне частот [1].

Работа выполнена с использованием УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: контракт № 14.613.21.0065, уникальный номер проекта RFMEFI61317X0065.

1. Gurov, D.A., Rabenok, E.V. & Novikov, G.F. // Russ Chem Bull (2018) 67: 1045. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2178-4>.

БИС-О-БЕНЗОХИНОНЫ – ФОТОАКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Жиганшина Э.Р., Арсеньев М.В., Конев А.Н.,
Чечет Ю.В., Чесноков С.А.
ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: zhiganshinae@mail.ru

Поиск новых эффективных фотоинициаторов полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов (ОЭА), предпочтительно чувствительных в видимом диапазоне спектра и индифферентных по отношению к кислороду воздуха, является важной задачей, прежде всего, при стереолитографическом синтезе (СЛС) полимерных 3D-объектов. Полученные ранее фотоиницирующие системы на основе мономерных *o*-бензохинонов позволяют проводить процесс фотополимеризации под действием видимого излучения. Однако все они чувствительны к кислороду воздуха, что снижает их эффективность. Использование олигомерных и полимерных фотоинициаторов позволяет преодолеть данное ограничение [1]. Модельными системами в этом направлении являются бис-*o*-бензохиноны, полученные нами ранее по реакции перэтерификации 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метоксиметил)пирокатехина алкандиолами различного строения [2] и окисления до соответствующих *o*-хинонов. В данной работе исследована кинетика фотополимеризации олигокарбонатдиметакрилата (ОКМ-2) в присутствии бис-*o*-бензохинонов с диалкиламинами в инертной атмосфере и на воздухе. Указанные фотополимеризующиеся композиции были использованы для СЛС 3D-моделей. Исследование стабильности полученных ФПК проводили по размеру поперечных срезов модели в зависимости от времени приготовления композиции, а также спектрально и кинетически.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-43-520034-р_поволжье_а.

1. *Yagci Yu, et al. // Macromolecules. 2010. V. 43, I. 15. P. 6245.*
2. *Zhiganshina E.R., et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29, I. 1. P. 91.*

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ФОТОИНИЦИИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ *o*-БЕНЗОХИНОНОВ

Захарина М.Ю., Арсеньев М.В., Шурыгина М.П.,
Шушунова Н.Ю., Чесноков С.А.
ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: m.zakharina@mail.ru

Изучена иницирующая способность ряда замещенных *o*-бензохинонов на основе 3,5-ди-трет-бутил-*o*-бензохинонон-1,2 (R-3,5-Q, где R = -CH₃, -CH₂OCH₃, -CH₂-(diMePyr), -CH₂-Benzim) в присутствии аминов. Проведено сравнение с ранее полученными данными для систем 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинон (3,6-Q)-амин. В качестве мономеров для фотополимеризующихся композиций (ФПК) выбраны диметакрилаты этиленгликоля (ДМЭГ), диэтиленгликоля (ДМДЭГ), триэтиленгликоля (ТГМ-3), олигокарбонатдиметакрилата (ОКМ-2) и диметакрилата на основе фталевой кислоты (МДФ-2). Используются как индивидуальные диметакрилаты, так и их комбинации друг с другом, перекрывающие диапазон вязкости от 3.5 до 377 сСт. Кинетические особенности фотополимеризации оценивали по значениям приведенной скорости полимеризации ($W/[M]$) на различных степенях конверсии, по предельной конверсии и времени достижения конверсии 1% и их зависимостям от вязкости ФПК. Получено, что $W/[M]$ в присутствии 6-замещенных 3,5-Q в значительной степени зависит от объема заместителя и его природы. Так для ТГМ-3 показано, что при переходе от 3,5-Q (R = H) к R = -CH₃ $W/[M]_{\text{макс}}$ практически не меняется, и далее при R = -CH₂OCH₃ $W/[M]$ увеличивается ~ в 3 раза. Максимальная конверсия составила 50-60%. В случае, когда R = -CH₂-(diMePyr) $W/[M]_{\text{макс}}$ увеличивается в 9 раз по сравнению с 3,5-Q. Следует отметить, что реакционная способность ФПК в значительной степени определяется ее вязкостью. Установлено, что зависимости скорости фотополимеризации от вязкости ФПК определяются строением *o*-хинона. Соответственно, сравнительная эффективность того или иного *o*-хинона как компонента фотоинициирующей системы определяется вязкостью композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 15-13-00137-П.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТА С ДИФЕНИЛОЛПРОПАНОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИОЛАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Миронов Р.Р., Семенова Э.А., Бакирова И.Н.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: bakirova-in@mail.ru

Многообразие полиуретановых (ПУ) материалов обусловлено широким ассортиментом используемых исходных соединений, их соотношением, а также множеством реакций, протекающих при синтезе указанного полимера. При этом основополагающей при получении ПУ является реакция уретанобразования, предполагающая взаимодействие изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями. В качестве последних широкое распространение получили алифатические диолы, выполняющие роль удлинителя цепи при образовании ПУ. Ранее в качестве их альтернативы было предложено использовать 4,4'-(пропан-2,2-диил)дифенол (ДФП) и его гидроксипропановые производные. В этой связи представлялось целесообразным провести сравнительную оценку реакционной способности этих соединений в реакции уретанобразования. Знание кинетики обсуждаемой реакции дает возможность целенаправленно формировать структуру ПУ и решать вопросы, связанные с интенсификацией процесса его получения.

Кинетические исследования реакции фенилизотиоцианата с предлагаемыми гидроксилсодержащими соединениями проводили при комнатной температуре в среде циклогексанона. Исходные реагенты брались в количестве, обеспечивающем эквимолекулярное соотношение изоцианатных и гидроксильных групп. Контроль за протеканием реакции осуществляли по расходу изоцианатных групп путем титрования проб реакционной смеси раствором диэтиламина в ацетоне.

Установлено, что превращение бисфенола протекает медленнее в сравнении с таковыми ароматическими диолами. Причем, чем больше степень оксипропанового замещения, тем выше активность ароматического диола. В то же время, сопоставляя реакционную способность с 1,4-бутандиолом, ароматические диолы уступают алифатическому. Введение аминного катализатора в большей степени ускоряет процесс с участием бисфенола, в то время как оловоорганическое соединение, наоборот, проявляет больший каталитический эффект в реакции с ароматическим диолом.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ HI К ОЛЕФИНАМ

Покидова Т.С.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: pokidova@icp.ac.ru

Энергии активации и константы скорости реакций присоединения HI к олефинам: $R^1R^2C^1=C^2R^3R^4 + HI \rightarrow R^1R^2C^1HC^2R^3R^4I$ (а) были рассчитаны с использованием кинетических параметров, полученных в рамках модели пересекающихся парабол (МПП) для реакций согласованного распада различных йодалканов $R^1R^2C^1HC^2R^3R^4I \rightarrow R^1R^2C^1=C^2R^3R^4 + HI$ (в) [1]. При этом $\Delta H_a = -\Delta H_b$, $E_a = E_b - \Delta H_b$. Рассчитанная величина $A_a = 1.89 \cdot 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹, следовательно, $k_a = 1.89 \cdot 10^9 \exp(-E_a/RT)$. Таким образом, были впервые рассчитаны энергии активации и константы скорости 15 реакций присоединения, некоторые из них приведены в таблице.

Таблица. Кинетические параметры (E_a , k_a) реакций присоединения HI к олефинам.

Реакция	E_a кДж•моль ⁻¹	k_a (650K) л•моль ⁻¹ •с ⁻¹
MeCH=CH ₂ + HI → n-C ₃ H ₇ I	131.3	5.30•10 ⁻²
MeCH=CH ₂ + HI → iso-C ₃ H ₇ I	99.4	19.42
BuCH=CH ₂ + HI → n-C ₆ H ₁₃ I	120.5	0.39
Me(CH ₂) ₄ CH=CH ₂ + HI → n-C ₇ H ₁₅ I	126.1	0.14
CH ₂ =CHEt+ HI □ sec-C ₄ H ₉ I □	96.7	32.0
CH ₂ =CEtPr+ HI → PrCIMEt	81.2	5.63•10 ²
MeCH=CMeEt+ HI → PrCIMEt	85.5	2.54•10 ²
PrCMe=CHMe+ HI → PrCIMEt	85.5	2.54•10 ²

Работа выполнена по теме государственного задания № 0089-2019-0004.

1. Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Известия АН. Сер. хим. 2017. № 6. 951.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ε -КАПРОЛАКТАМА С ω -ДОДЕКАЛАКТАМОМ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Хаматнурова А.Р., Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: ae9kt@mail.ru

Анионная сополимеризация чувствительна к любым примесям. Поэтому представляло интерес исследовать влияние неорганических добавок, а именно диоксида кремния, на процесс сополимеризации ε -капролактама с ω -додекалактамом.

Диоксид кремния часто используется в качестве модификаторов и наполнителей, повышающих однородность надмолекулярной структуры полимера. Данная модификация необходима для полиамида, полученного анионной сополимеризацией ε -капролактама с ω -додекалактамом, так как при таком синтезе образуется много дефектных зон и образцы могут быть неоднородными по линейным размерам. Это обусловлено тем, что используемые сополимеры имеют различную надмолекулярную структуру и способность к образованию кристаллических структур.

По данным ДТА введение диоксида кремния в концентрации 10^{-4} – 10^{-2} масс.% приводит к уменьшению диффузности плавления на 3 градуса, что свидетельствует о влиянии неорганического наполнителя на надмолекулярную структуру поликапроамида. Скорее всего, диоксид кремния выступает зародышеобразователем, в результате кристаллиты поликапроамида получают более однородными по размеру. Конечный выход полимеров был больше 97%.

Сополимеризация ε -капролактама с ω -додекалактамом в присутствии диоксида кремния с концентрацией 10^{-4} мол.% показала, что данное соединение ускоряет реакцию. Добавка диоксида кремния в сополимеризацию приводит к исчезновению индукционного периода для образцов в соотношении 25/75 и 50/50, а в соотношении 25/75 он снова появляется. Это связано с тем, что активные центры, которые образуются в присутствии диоксида кремния, более охотнее вступают в реакцию с ω -додекалактамом, чем с ε -капролактамом.

Таким образом, в нашей работе было установлено, что введение диоксида кремния в реакцию анионной сополимеризации ε -капролактама с ω -додекалактамом в соотношениях 50/50 и 75/25 ведет к увеличению скорости образования сополимера.

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Шекаева А.Р., Федорчук А.Н., Хаматнурова А.Р., Спиридонова Р.Р.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: alishek98@mail.ru

Поликапроамид находит широкое применение в качестве конструкционного материала, что обусловлено его высокими прочностными и эксплуатационными свойствами. Однако существенными недостатками данного полимера являются низкая термическая стабильность, невысокая эластичность, большое водопоглощение.

Улучшить свойства поликапроамида можно путем изменения его надмолекулярной или химической структуры, что достигается введением различных соединений, улучшающих физико-механические свойства поликапроамида и повышающих его термостабильность. Одним из таких соединений является диоксид кремния.

Целью данной работы было изучение влияния диоксида кремния на анионную полимеризацию ϵ -капролактама.

Были получены следующие результаты. При температуре синтеза 170°C введение диоксида кремния вне зависимости от его концентрации оказывает негативное влияние на процесс анионной полимеризации ϵ -капролактама. Диоксид кремния способствует ускорению процесса на стадии активации, однако продолжительность индукционного периода увеличивается почти в 2 раза. Скорость роста цепи при введении диоксида кремния, напротив, падает, а его продолжительность увеличивается.

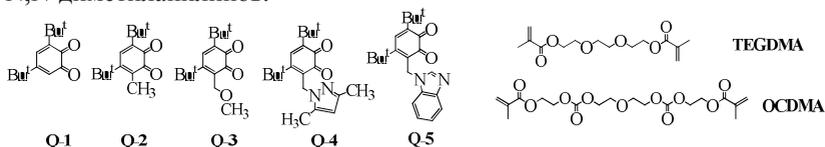
При 180 и 190°C введение диоксида кремния в расплав ϵ -капролактама в концентрации до 10^{-2} мол.% способствует ускорению стадии роста цепи. При этом наибольшая скорость анионной полимеризации наблюдается для реакционной смеси, содержащей диоксид кремния в концентрации 10^{-6} мол.%.

Таким образом, показана зависимость влияния диоксида кремния на анионную полимеризацию ϵ -капролактама при различных температурах. Ускорению реакции полимеризации способствует введение диоксида кремния при температуре синтеза 180 и 190°C в концентрации до 10^{-2} мол.%. При этом наиболее эффективным является проведение процесса в присутствии диоксида кремния в концентрации 10^{-6} мол.%.

НОВЫЕ ФОТОИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ О-БЕНЗОХИНОНОВ

Шурыгина М.П., Захарина М.Ю., Арсеньев М.В., Чесноков С.А.
ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: shurygina_mp@mail.ru

Фотоиницирующая способность о-бензохинонов известна и применима для полимеризации олигомеров метакрилового ряда. Ранее было показано, что скорость фотополимеризации (мет)акрилатов увеличивается с ростом пространственного экранирования карбонильных групп в молекуле о-бензохинона. С целью поиска новых эффективных фотоинициаторов проведено изучение кинетики реакции фотовосстановления 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинона и ряда его структурных аналогов содержащих заместители в положении 6 хиноидного кольца (Q-1-Q-5) в присутствии различных п-замещенных N,N-диметиланилинов.



Проведена оценка эффективности инициирования фотополимеризации диметакриловых мономеров: диметакрилат триэтиленгликоля (TEGDMA) и олигокарбонатдиметакрилата (OCDMA). Фотовосстановление о-бензохинонов исследовалось спектрофотометрически, кинетику фотополимеризации диметакрилатов - термографическим методом при облучении светом лампы накаливания КГМ-24-150/250, из светового потока выделяли излучение с $\lambda \geq 450$ нм. Установлено, что величины констант скорости фотовосстановления хинонов в значительной степени определяются природой амина и максимальны для N,N-диметиланилина. Наиболее реакционноспособные пары хинон – амин были исследованы в качестве фотоинициаторов полимеризации TEGDMA и OCDMA. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемые о-бензохиноны не только фотоиницируют, но одновременно и ингибируют полимеризацию. Соответственно, оба процесса определяют скорость фотополимеризации и предельную конверсию мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №15-13-00137-П.

ГОМОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА
АМФИФИЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА
БУТИЛАКРИЛАТ – АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Шушунова Н.Ю., Ковылина Т.А., Конев А.Н., Анохина М.А.,
Троицкий Б.Б., Чесноков С.А.
ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sch@iomc.ras.ru

Проведена гомофазная полимеризация АК в среде, состоящей из раствора полимерного агента обратимой передачи цепи (полимерного ОПЦ-агента) поли(бутилакрилат)третиокарбоната в смешанном растворителе 2-пропанол - вода. Состав данной трехкомпонентной системы полимерный ОПЦ-агент – (2-пропанол – вода) при 22°C выбирался в гомофазной области составов полуразбавленных растворов близким собственному пограничному составу при фазовом расслоении. В этих условиях смешанный растворитель относительно полимерного ОПЦ-агента близок θ -растворителю и неограниченно растворяет полиакриловую кислоту. Трехкомпонентная система имеет ВКТР. Это позволяет проводить полимеризацию в гомофазных условиях при повышенных температурах. В результате синтеза получен истинный раствор блок-сополимера бутилакрилата (БА) с акриловой кислотой. При охлаждении данного раствора блок-сополимера до 22°C качество смешанного растворителя по отношению к блокам становится различным, что вызывает самосборку макромолекул блок-сополимера в нанобъекты. Методом динамического светорассеяния обнаружено, что полученные растворы содержат частицы с узким распределением по размеру, который определяется молекулярной массой ядрообразующего блока ПБА и содержанием воды в реакционной среде. Изменяя указанные условия, можно получать частицы от 10 до 100 нм.

Установлено, что в присутствии передатчика цепи 2-пропанола контролируемая полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ-полимеризация) ограничивается первой стадией образования диблок-сополимера. Следствием является отсутствие роста ММ блок-сополимера с конверсией и более низкая ММ блок-сополимера по сравнению с ММ исходного полимерного ОПЦ-агента. Установлено, что полученный в этих условиях сополимер имеет структуру асимметричного диблок-сополимера, содержащего короткий олигомерный блок полиакриловой кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН”.

*Олигомерные нанотехнологии и
нанокompозиты*

ОСОБЕННОСТИ НАНОМОДИФИКАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ (ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЭПОКСИДНЫХ)

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

Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия, E-mail: laa@kgsu.ru

Основными полимерами, отличающимися широким разнообразием функционального применения в строительстве, являются поливинилхлорид и эпоксидные полимеры. По классификации Правительства РФ № 1192-р от 07.07.2011г. - наномодифицированные полимерные композиты строительного назначения - это товары группы «Б», содержащие нанопродукты группы «А». ПВХ и эпоксидные полимеры являются представителями двух разных классов термопластичных и термореактивных полимеров, поэтому условия и подходы к их модификации, в том числе и наномодификации, существенно различны. Однако, общим условием ее эффективности является равномерное распределение наночастиц в объеме полимерной матрицы и их адгезионного взаимодействия. Сложность технологии диспергирования наномодификаторов в матрице базового полимера (или полимерной композиции) и высокая стоимость исходных компонентов может вызвать сомнения в технико-экономической эффективности такой наномодификации. Но достигаемые высокие технологические и эксплуатационно-технические показатели полимерных строительных нанокompозитов «перекрывают» эти сложности (и проблемы), так как эффекты достигаются при сверхмалых дозах наночастиц при производстве многотоннажной строительной продукции на основе ПВХ и эпоксидных полимеров.

В наших работах выявлена общая закономерность влияния нанодобавок различной химической природы на строительные материалы - резко выраженная экстремальная концентрационная зависимость технических свойств (прочности и др.) с максимумом при сотых и тысячных долях процента.

Исследования эффективности наномодификации проводились в нескольких аспектах: 1 - сравнение влияния различных типов углеродных наноструктур; 2 - влияние вида среды-носителя углеродных структур в сравнении с базовыми сухими агломерированными порошками; 3 - оценка влияния компонентного состава базовой полимерной композиции; 4 - выбор различных способов диспергирования и введения нанодобавок в состав полимерных матриц.

ЭФФЕКТ АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Богданова Л.М., Шершнёв В.А., Лесничая В.А.,
Иржак В.И., Джардималиева Г.И.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: bogda&icp.ac.ru

Эпоксидные нанокompозиты поликонденсационного типа (ЭК) на основе эпоксидной смолы ЭД-20, 4,4'-диаминодифенилметана (ДДМ) или м-фенилендиамин (м-ФДА) и миристана серебра (AgМу) как прекурсора наночастиц получали в виде плёнок толщиной 80-100 мкм методом *in situ*, предложенным нами ранее [1]. В этой системе ЭД-20 и диамины не только образуют сшитую эпоксидную матрицу, но являются одновременно восстановителями $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ с последующим формированием НЧ серебра непосредственно в отверждающейся системе. Образование НЧ серебра в процессе отверждения показано методом абсорбционной спектроскопии. Механические испытания на растяжение проводили по стандарту ГОСТ 14236-81 (ASTM D882-10) на универсальной машине Zwick/Roell Z 010 при скорости нагружения 1 мм/мин. Температуру стеклования определяли методом ДСК при скорости нагрева 5°/мин. В работе исследована зависимость ранее обнаруженного нами эффекта антипластификации ЭК в процессе синтеза *in situ* НЧ серебра [2] от структуры эпоксидной матрицы. Механические испытания показали значительное уменьшение величины деформации, т.е. увеличение хрупкости ЭК, с концентрацией AgМу, зависящее от природы диамин-отвердителя: на 40% для ДДМ и на 70% для м-ФДА. По-видимому, эффект антипластификации ЭК в процессе синтеза НЧ серебра *in situ* зависит от плотности сшивки ЭК.

Работа выполнена по теме государственного задания № 01201055328 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

1. Bogdanova L., Kuzub L., Dzhavadjan E., Rabenok E., Novikov G., Potogajlo A. // Macromol. Symposia. 2012. P. 117-122.

2. Богданова Л.М., Лесничая В.А., Шершнёв В.А., и др. // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция. 18-20 февраля 2019. Москва. Программа и тезисы докладов. 2019. С. 68.

ОРИЕНТИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦАХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Булгаков Д.А., Горенберг А.Я., Куперман А.М.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, г. Москва, Россия
E-mail: viva@chph.ras.ru*

В данной работе изложены результаты исследований свойств стеклопластиков, полученных с применением разработанной нами технологии ориентирования токопроводящих анизотропных частиц наполнителя с помощью переменного электрического поля [1].

Исследования по ориентированию углеродных наночастиц проводили на намоточных кольцевых образцах стеклопластиков. В связующее (смола ЭД-20) вводили наномодификаторы - углеродные нанотрубки «Таунит-М» и графеновые нанопластины ГНП. Армированные пластики изготавливали путем намотки волокна на цилиндрическую оправку с последующим отверждением в термошкафу. Ориентирование наночастиц проводили в процессе отверждения образцов переменным электрическим током частотой 50 Гц в течение 3-х часов при помощи гибких электродов из алюминиевой фольги

Применение метода ориентирования частиц наномодификаторов посредством электрического поля приводит к росту прочности при сдвиге при квазистатическом нагружении на 30-35% (в зависимости от вида модификатора), по сравнению с контрольными образцами. При ударном нагружении прочность при сдвиге возрастает на 15%.

Полученные результаты подтверждают эффективность разработанного нами метода ориентации токопроводящих наночастиц наполнителей посредством переменного электрического поля для улучшения физико-механических свойств стеклопластиков.

Работа выполнена в рамках Темы № 45.11 Государственного задания ФАНО России (№ темы ФАНО: 0082-2014-0009, № гос. регистрации: АААА-А17-117040610309-0).

1. Булгаков Д.А., Горенберг А.Я., Куперман А.М. Ориентация анизотропных углеродных частиц в матрицах армированных пластиков под действием переменного электрического поля // Механика композитных материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 1-12.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И., Тарасов А.Е., Бадамшина Э.Р.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: gurieva@icp.ac.ru

Обнаруженная нами [1, 2] реакция восстановления олигостирилмонокарбоксилата серебра (ОС-СООAg) эпоксидной смолой ЭД-20 с образованием сферических, малоразмерных ($2r \approx 2$ нм) и узкодисперсных наночастиц серебра (НЧС) с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами, приводит к получению модифицированного смесью НЧС с прекурсором ОС-СООAg эпоксидного связующего (МЭС), для создания серебряносодержащих эпоксидных нанокompозитов (ЭНК).

В настоящей работе исследовано влияние исходной концентрации прекурсора (0.15 - 2.5% масс) на структуру и свойства ЭНК, получаемых при отверждении МЭС диаминодифенилметаном (ДАДФМ) и триэтиламиноом (ТЭА). Методами СЭМ и UV-vis-спектроскопии показано, что агломераты НЧС, образующиеся в МЭС при исходных концентрациях ОС-СООAg $\geq 0.6\%$ масс, разрушаются на индивидуальные сферические малоразмерные НЧС в процессе отверждения МЭС аминами. Распределение НЧС в структурно однородном поликонденсационном ЭНК (отвердитель ДАДФМ) более равномерное, чем в неоднородном полимеризационном ЭНК.

Методом ДСК установлено, что присутствие НЧС в поликонденсационном сетчатом ЭНК незначительно (на $\sim 5^\circ\text{C}$) снижает температуру стеклования T_g , в то время как модификатор оказывает более сильный пластифицирующий эффект на структурно неоднородный полимеризационный сетчатый НК.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 01201055328 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН

1. Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2017. Т. 59. № 5. С. 348.
2. Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. № 3. С. 354.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРЕКУРСОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЭПОКСИДНОМ ОЛИГОМЕРЕ ЭД-20

Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л., Ходос И.И., Бадамшина Э.Р.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: kuzub@icp.ac.ru

В работах [1, 2] обнаружена реакция восстановления олигостирилмонокарбоксилата серебра эпоксидной смолой ЭД-20 с образованием сферических, малоразмерных ($2r \approx 2$ нм), узкодисперсных наночастиц серебра (НЧС), стабилизированных олигостирилмонокарбоксилатными лигандами. Установлен механизм формирования НЧС и определена нижняя пороговая температура реакции (75°C).

В настоящей работе исследовано влияние концентрации исходного карбоксилата (0.3 - 3.2% масс.) на форму, размеры и дисперсность НЧС, формирующихся в эпоксидном связующем. Методом ПЭМ и анализом спектров ППР (поверхностного плазмонного резонанса) при исходных концентрациях карбоксилата $\geq 0,6\%$ масс в ЭД-20 установлено образование агломератов НЧС. Показано, что агломераты НЧС образуются при взаимодействии олигомерных лигандов и разрушаются на индивидуальные НЧС при разбавлении толуолом. Установлено, что накопление индивидуальных НЧС выражается в появлении и увеличении пика ППР при $\lambda_1 = 420$ нм до достижения критической концентрации НЧС ($D_{1\text{кр}} \approx 0.5$) при всех исследованных концентрациях исходного карбоксилата. При дальнейшем накоплении НЧС наблюдается уширение пика λ_1 с последующим появлением второй моды при $\lambda_2 \geq 500$ нм, что, по-видимому, связано с увеличением дисперсности НЧС и образованием агрегатов НЧС. При этом чем больше концентрация исходного карбоксилата, тем выше скорость накопления НЧС и агрегатов и больше красный сдвиг второй моды λ_2 . При отверждении аминами эпоксидного связующего агломераты НЧС разрушаются до индивидуальных НЧС.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № 01201055328 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

1. Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2017. Т. 59. № 5. С. 348.
2. Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. № 3. С. 354.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОГЕЛЕЙ МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Курочкин С.А., Березин М.П., Бубнова М.Л.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: oligo@icp.ac.ru

Синтез наногелей методом трехмерной радикальной полимеризации обычно осуществляют в сильноразбавленных растворах полифункциональных мономеров с целью увеличения вероятности протекания реакции внутримолекулярной сшивки. На критическую конверсию гелеобразования для таких систем оказывает влияние как соотношение полифункционального мономера и агента обратимой передачи цепи, которое определяет длину первичной полимерной цепи, так и разбавление системы инертным растворителем.

С целью определения оптимальных условий синтеза полимерных наногелей была исследована радикальная (co)полимеризация диметакрилата триэтиленгликоля и метилметакрилата (50:50 мас.%) при разном разбавлении мономеров толуолом в присутствии разных количеств дибензилтретиокарбоната, как агента обратимой передачи цепи.

Показано, что содержание дибензилтретиокарбоната в исходной смеси незначительно влияет на минимальное содержание толуола, необходимое для получения растворимого полимерного продукта.

Методом динамического рассеяния света определены гидродинамические радиусы рассеивающих центров в растворимых полимерных продуктах. Показано, что при увеличении содержания дибензилтретиокарбоната в исходной смеси образуются растворимые полимерные продукты, содержащие преимущественно крупные макромолекулярные объекты.

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4) при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Наноструктуры». (№ госрегистрации АААА-А18-118111390034-6).

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОУРЕТАНМЕТАКРИЛАТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Локтева А.А., Троицкий Б.Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Lokteva@iomc.ras.ru*

Технология тонкоплёночных покрытий является высокоразвитой областью индустрии, находящей широкое применение в производстве солнечных батарей, фотодетекторов, экранов дисплеев, волоконных световодов и т.д. Нанесение нанокompозитных плёнок из органических олигомеров, полимеров и диоксида кремния, например, на поликарбонат, дают возможность регулировать такие свойства подложки как абразивостойкость, твёрдость, а также позволяют сохранять прозрачность поликарбоната при длительном воздействии УФ-излучения.

Основной целью работы является разработка новых двухслойных нанокompозитных покрытий на прозрачные полимерные материалы (полиметилметакрилат, поликарбонат и др.), повышающих твёрдость полимеров и одновременно увеличивающих их светопропускание в области длин волн 350–1100 нм. Первый слой данных покрытий является сшитым полимером на основе олигоуретанметакрилатов (ОУМА), обладающим высокой твёрдостью, а второй слой на основе нанопористого диоксида кремния с низким показателем преломления, обладающий просветляющими свойствами. Были получены покрытия на основе ОУМА таких как МИФМ, МТМ, ОУМА-2002-Т, ОУМА-2002-ИФ и исследована адгезия и твёрдость этих покрытий. Наблюдается увеличение твёрдости ПК с 2В до 2Н. Были найдены условия отверждения двухслойных покрытий на основе ОУМА композиций и нанопористого SiO₂ на ПК при T = 80 – 100°C. Светопропускание ПК с двухслойным покрытием увеличилось с 92% до 94% в диапазоне длин волн 350 – 1100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00907 мол_а).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКВОЗНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЁНОК МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Новиков Г.Ф.^{1,2}, Рабенок Е.В.¹, Богданова Л.М.¹

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

²*Московский государственный университет, Москва, Россия*

E-mail: jane.rabenok@gmail.com

Композиционные материалы на основе эпоксидных матриц характеризуются высокими физико-механическими, диэлектрическими и химическими свойствами и находят широкое применение в различных отраслях техники. В данной работе представлены результаты исследования сквозной проводимости и ее температурной зависимости пленок металлосодержащих эпоксидных нанокomпозитов (НК).

Пленки НК, содержащих наночастицы (НЧ) серебра или двуокиси титана, толщиной 80-100 мкм синтезированы по полимеризационному и поликонденсационному механизмам отверждения и различались способом введения НЧ [1]. Диэлектрические измерения проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре в диапазонах частот $f=10^2$ - 10^5 Гц и температур от -140 до 180 °С. Для разделения вкладов сквозной проводимости и дипольной релаксации использовали математический фиттинг с использованием суммы двух функций Гаврильяка – Негами. Обнаружено, что на зависимостях $\sigma(f)$ наблюдается сложная картина, состоящая из сквозной проводимости, σ_{dc} , и дипольной релаксации с ярко выраженными релаксационными пиками. Температурная зависимость σ_{dc} в области ниже T_g представляла собой аррениусовскую. Выше T_g наблюдались не аррениусовские зависимости [1]. Такие зависимости, по-видимому, обусловлены изменением механизма проводимости после "замораживания" ионной подвижности при температурах $< T_g$.

Исследование показало, что температурная зависимость σ_{dc} наблюдается на всех эпоксидных нанокomпозитах и не зависит ни от механизма отверждения, ни от типа вводимых НЧ.

Работа выполнена с использованием УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света» в рамках госзадания № 0089-2019-0010 и № 0089-2019-0012.

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

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Рабенок Е.В.¹, Джардималиева Г.И.¹, Новиков Г.Ф.^{1,2}

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

²*Московский государственный университет, Москва, Россия*

E-mail: jane.rabenok@gmail.com

Разработка полимерных композиционных материалов является одним из приоритетных направлений развития современных технологий, благодаря уникальному сочетанию свойств полимерных матриц. Целью данной работы является изучение влияния наночастиц (НЧ) магнетита на диэлектрические свойства нанокomпозитов (НК) на основе линейного полиэтилена низкой плотности.

Методики получения магнетита и НК описаны в [1]. Фазовый состав и микроструктура НК изучены методами РФА, электронной микроскопии, методом ДСК. Средний размер НЧ магнетита составляет 15 нм. Анализ данных ДСК показал, что с ростом концентрации наполнителя уменьшается степень кристалличности НК от 43 до 34%. Диэлектрические измерения проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в диапазонах частот 10^{-2} - 10^5 Гц и температур 113 - 383К [1]. На зависимости $\epsilon''(f)$ наблюдался максимум, который смещается с ростом температуры, T , в сторону более высоких частот. Температурная зависимость обратного времени релаксации имела сложный вид. В области низких T зависимость имела вид аррениусовской, энергия активации которой уменьшалась с ростом концентрации наполнителя от 0.38 до 0.12 эВ. При высоких T наклон зависимости в аррениусовских координатах увеличивался и практически не зависел от концентрации наполнителя. Предложена интерпретация результатов в предположении, что наблюдаемая температурная зависимость является комбинацией зависимостей для кристаллических и аморфных областей. При этом энергия активации в кристаллических областях была больше, чем в аморфных.

Работа выполнена с использованием УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света» в рамках госзадания № 0089-2019-0010 и № 0089-2019-0012.

1. Rabenok E.V., Bychkov A.H., Kydralievа K.A. et al. // Academic Journal of Polymer science. 2018. V. 1. № 1. P. 1.

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

НОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Баймуратова Г.Р., Ярмоленко О.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: guzalia.rb@yandex.ru

Синтезированы и изучены новые нанокompозитные полимерные электролиты на основе 3-х мерной полимерной сетчатой матрицы диакрилата полиэтиленгликоля, образованной методом радикальной полимеризации в среде жидкого электролита 1 М LiBF₄ в гамма-бутиролактоне с добавлением нанокompозитного наполнителя SiO₂ (Аэросил 380) [1-4]. Данный электролит имеет высокую проводимость до 4 мСм/см при комнатной температуре, большой диапазон рабочих температур от -70 до 100°C и степень сохранности до 2-х лет. Введение наночастиц снижает сопротивление на границе с литиевым анодом, препятствует кристаллизации растворителя при низких температурах, а также препятствует постполимеризации в объеме электролита.

Использование нанокompозитных полимерных электролитов данного типа позволяет получить высокую проводимость до 1 мСм/см при сверхнизких температурах до -70°C, что делает их перспективными для использования в реальных источниках тока для условий крайнего севера и космических приложений.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № 0089-2019-0010.

1. Юдина А.В., Березин М.П., Баймуратова Г.Р., Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В. // Изв. АН, сер. хим. 2017. Т. 66. № 7. С. 1278.
2. Yarmolenko O.V., Khatmullina K.G., Vaimuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Bogdanova L.M., Shestakov A.F. // Mendeleev Comm. 2018. V. 28. Iss.1. P. 41.
3. Баймуратова Г.Р., Слесаренко А.А., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. // Изв. АН, сер. хим. 2018, Т. 67. № 9. С. 1648.
4. Баймуратова Г.Р., Черняк А.В., Слесаренко А.А., Тулибаева Г.З., Волков В.И., Ярмоленко О.В. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6.

МЕТОД СМАЧИВАНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Богданова Ю.Г., Должикова В.Д.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yulibogd@yandex.ru

Развитие методов полимерного дизайна с целью создания новых материалов с заданными свойствами делает актуальной разработку экспрессных методических подходов, позволяющих прогнозировать эти свойства. Поскольку полимерные материалы, как правило, контактируют с различными средами, энергетические характеристики поверхностей полимеров на границах с воздухом и жидкостями различной химической природы могут выступать в качестве параметров прогноза свойств материалов на их основе.

Метод смачивания (измерение краевых углов жидкостей на поверхности твердых тел в различных условиях) является информативным методом контроля состояния поверхностей твердых тел, а также уникальным методом определения межфазной энергии на различных границах раздела. Несмотря на широкое использование метода смачивания уже более полувека, многим его аспектам в научных работах до сих пор уделяется недостаточно внимания.

В докладе представлены результаты систематических исследований энергетических характеристик поверхностей полимерных материалов на различных межфазных границах и показана возможность использования экспериментальных данных по измерению краевых углов для оптимизации выбора полимеров в качестве адгезивов, прогнозирования гемосовместимости полимеров и транспортных свойств полимерных мембран.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы, № договора АААА-А16-116030250108-3.

1. Ruckenstein E., Gourisankar S.V. // J. Coll. Int. Sci. 1985. 107. P. 488.
2. Карзов И. М., Алентьев А.Ю., Богданова Ю.Г., Костина Ю.В., Шапагин А.В. // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2010. Т. 51. № 6. С. 462.
3. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 8. С. 1154.
4. Dolzhikova V. D., Bogdanova Y. G. // Colloid and Polymer Science. 2019. V. 297. № 3. P. 469.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА СВОЙСТВА ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Бочкарёв Е.С., Буравов Б.А., Солодовникова К.В.,
Гаджиев Р.Б., Тужиков О.О.

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: byravov@ya.ru*

Композиты на основе эпоксидных олигомеров широко применяются при разработке агрессивостойких, электроизоляционных и др. материалов. Оптимальные свойства таких композиций обеспечиваются введением наполнителей и веществ, влияющих на структуру образующегося материала. Одним из способов модификации эпоксидных смол является создание олигомер – полимерных систем, обладающих комплексом повышенных эксплуатационных характеристик. Широкое применение находит модификация эластомерами. Другим эффективным методом модификации является обработка высокоэнергетическим воздействием, например, СВЧ излучением. Энергия СВЧ позволяет не только производить равномерный нагрев материала по всему объему, но и получать более равномерное распределение температур. При СВЧ нагреве появляются возможности во много раз ускорить некоторые технологические процессы, например растворение. Учитывая вышесказанное, нами исследовались полимерные композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 модифицированной ПВХ, сополимером винилацетата и винилхлорида А-15-О, промышленным бутадиен-нитрильным каучуком, которые предварительно растворяли в эпоксидном олигомере под действием СВЧ излучения. Проведенные исследования по оценке влияния растворенных полимеров свидетельствуют, что введение полимеров и их распределение по массе в результате воздействия СВЧ излучения, способно увеличивать ударную вязкость полученных композитов. При этом показано, что их присутствие в рецептуре требует корректировки используемого отвердителя.

1. *Влияние термоэластопластов на свойства олигомер-полимерных композиций / Тужиков О.О., Буравов Б.А. и др. // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2018. - № 4 (214) Апрель. - С. 113-120.*

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОГНЕСТОЙКОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПАУНДОВ

Буравов Б.А., Бочкарёв Е.С., Кузнецов Я.П.,
Гаджиев Р.Б., Тужиков О.О.

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: byravov@ya.ru*

Известно, что мономер-полимерные растворы позволяют получать компаунды, которые в зависимости от состава могут обладать рядом полезных свойств. В частности, такие материалы обладают хорошими оптическими свойствами, достаточно высокой термостойкостью, повышенной атмосферостойкостью и химстойкостью, адгезией к различным субстратам, что, например, позволяет применять их в качестве лакокрасочных материалов и покрытий, в технологии 3D печати, при изготовлении многослойных стекол. Введение в составы композиций неорганических силикатов (гидросиликаты металлов), позволяет получить материалы с высокими показателями сопротивлению тепловому воздействию. Нами были исследованы олигомер-полимерные растворы, полученные с применением суспензионного ПВХ и частично омыленного сополимера А15-О в эпоксиолигомере ЭД-20 отвержденные ПЭПА. С целью ускорения процесса получения гомогенных растворов образцы подвергали микроволновому излучению (МИ). После отверждения в течение 24 часов полученные образцы подвергали 2-х часовому термостатированию при температуре 80°C и после «отдыха» не менее 24 часов подвергали дальнейшим испытаниям. Полученные результаты свидетельствуют, что растворенный ПВХ и сополимер А-15-О в смоле ЭД-20 под действием МИ оказывают влияние на твердость, ударную вязкость получаемых компаундов, а введение гидросиликатов металлов переменной валентности и магния оказывают антипирирующий эффект.

1. *Тужиков О.О., Буравов Б.А. и др. Влияние растворённых ПВХ и сополимера А-15-О в эпоксидном связующем на физико-механические свойства и огнестойкость наполненных гидросиликатами отверждённых полимерных систем // Известия ВолгГТУ. - Волгоград, 2018. - № 12 (222) Ноябрь. - С. 106-113.*

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ *n*-БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА – ПРЕКУРСОРОВ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ваганов Е.В., Перепелицина Е.О., Курочкин С.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: vaganov@icp.ac.ru

Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ или RAFT) по механизму присоединение-фрагментации дает широкие возможности для контролируемого синтеза различных полифункциональных полимеров заданного состава, строения и молекулярно-массового распределения. В частности, развитие данного метода позволяет синтезировать звездообразные полимеры, которые получают по двум общим методам: «core-first», на первом этапе которого образуется ядро с последующим ростом от него лучей, и «arm-first», при котором сначала образуются полимерные лучи с последующим объединением и формированием ядра [1].

Звездообразные полимеры, состоящие из ядра полимерного наногеля и лучей линейных полимерных цепей, могут быть использованы в качестве перспективных эластомерных добавок в полиметилметакрилат (ПММА) с целью повышения ударопрочности органических стекол [2].

В данной работе получены сополимеры *n*-бутилакрилата и стирола (95:5 – 85:15 мас.%) методом радикальной полимеризации в присутствии ОПЦ-агента, дибензилтретиокарбоната, с целью их использования в качестве линейных прекурсоров звездообразных полимеров. Изучены кинетические закономерности синтеза сополимеров и молекулярно-массовые характеристики. Получена калибровочная зависимость влияния концентрации фрагментов стирола в сополимере на показатель преломления, так как для сохранения прозрачности модифицированного ПММА необходимо, чтобы показатель преломления добавки был равен $n_D(\text{ПММА}) = 1.492$ [3].

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119041090087-4) при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Наноструктуры» (№ АААА-А18-118111390034-6).

1. *Blencowe A., Tan J.F., Qiao G.G. // Polymer. 2009. № 50. P. 5-32.*
2. Способы получения ударопрочного ПММА: SU 1599387.
3. ПММА moulding compounds with improved impact resistance: US 7605193.

ОБРАЗОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНОЙ ФРАКЦИИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛБОРАНА И ОКИСЛИТЕЛЯ

Валетова Н.Б., Часова Ю.О.

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

Большой интерес к системам триалкилборан–окислитель, как инициаторам радикальной полимеризации, связан с обнаруженными в последнее время оригинальными закономерностями, позволяющими проследить образование полимерных цепей по механизму обратимого ингибирования (псевдоживая полимеризация) за счет бороксильных радикалов, образующихся при окислении триалкилборана [1].

Целью данной работы является анализ состава и молекулярно-массовых характеристик сополимеров бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ), образующихся при синтезе компенсационным способом в кипящем ВБЭ в присутствии триэтилбора (ТЭБ), при постепенном, совместно с БА; одновременном, до БА, введении метакриловой кислоты (МАК) для выделения ТЭБ из комплекса с гексаметилендиамином и путем введения МАК до БА при варьировании времени введения последнего. Соинициатором ТЭБ в данных условиях выступает присутствующий в системе остаточный кислород воздуха.

Анализ состава сополимеров методом ИК–спектроскопии и молекулярно-массовых параметров сополимеров методом гелепроникающей хроматографии показал, что формирование макромолекул в случае любого способа введения метакриловой кислоты происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному, причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения первого смещается в область больших значений молекулярных масс и сополимеры БА с ВБЭ имеют близкий к эквимолярному состав.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

1. *Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Гурский М.Е., Бубнов Ю.Н. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2013. Т. 55. № 5. С. 601.*

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ МАКРОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ ДЛЯ ВЭЖХ МЕТОДОМ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

Власова О.В., Батенькин М.А., Куликова Т.И.,
Ковылин Р.С., Чесноков С.А.

*Институт металлоорганической химии РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: roman@iomc.ras.ru*

В настоящее время методы синтеза функциональных пористых полимерных монолитов переживают ренессанс благодаря их широкому применению в качестве стационарных фаз для эффективного разделения как простых молекул, так и различных биомакромолекул – белков, пептидов, нуклеиновых кислот [1]. На основе ранее предложенного метода реализован новый подход к получению гидрофобных макропористых полимерных стационарных фаз для ВЭЖХ методом фотополимеризации под действием видимого света [2]. Этим методом впервые получены стеклянные колонки для ВЭЖХ на основе композиций МДФ-2 – метанол в присутствии алкилметакрилатов (AlkMA) и без них, а также исследованы их свойства. В качестве AlkMA использовали н-бутил- (BMA), изо-децил-(iDMA), стеарил- (SMA) метакрилаты. Средние размеры пор для полученных полимеров находятся в интервале от 5.5 до 17 мкм, а значения удельных площадей поверхности – от 0.2 до 5.0 м²/г. Исследования сорбционных свойств и смачивания поверхностей полученных материалов показало, что лучшими добавками для получения пористых гидрофобных полимеров являются iDMA и SMA. На примере модельной смеси NaNO₂, бензол, нитробензол, дифенил, показано, что при использовании полимера, полученного без добавок алкилметакрилатов, разделение не происходит. Введение в композицию 50 мол.% iDMA приводит к увеличению разделяющей способности. Лучшие результаты получены для материала, синтезированного с 50 мол.% SMA. Потенциально рассмотренный метод одностадийного синтеза гидрофобных полимеров может быть использован для получения колонок для жидкостной хроматографии.

Работа выполнена в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН”
1. *Su J., et al. // J. Chromatogr. A, 1533, 136-142 (2018).*
2. *Chesnokov S.A., et al. // Appl. Organomet. Chem., 31, e3553 (2017).*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АЛКИДНО-УРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАНИЛИН

Воронцова А.С., Курбатов В.Г.

Ярославский государственный технический университет,

Ярославль, Россия

E-mail: as.voc@ya.ru

Введение полианилина (ПАНИ) в состав материалов, содержащих пленкообразователи, отверждающиеся за счет окислительной полимеризации, может приводить к изменению эксплуатационных свойств покрытий, вследствие каталитической активности его в ряде реакций [1-3]. Таким образом, необходимо было исследовать влияние ПАНИ на процесс формирования покрытий, из совмещенных водных эмульсий алкидно-уретановых олигомеров.

Для совмещения с водными эмульсиями алкидно-уретанового олигомера использовались водные дисперсии допированного и недопированного ПАНИ. Содержание ПАНИ в покрытиях варьировалось от 0 до 15%.

Введение допированного ПАНИ до 10% приводит к росту содержания сетчатого полимера. Это позволяет предположить, что ПАНИ играет роль дополнительно введенного сиккатива, приводя к ускорению процесса отверждения. Дальнейшее увеличение допированного ПАНИ в композиции приводит к снижению содержания сетчатого полимера. Это обусловлено тем, что допированный ПАНИ обладает высокой кислотностью (рН водной вытяжки ~2.5), что приводит к гидролизу сложноэфирных связей.

Использование недопированного ПАНИ приводит к существенному увеличению сетчатого полимера в покрытии. Незначительное снижение содержания гель-фракции при 15% ПАНИ может быть обусловлено тем, что недопированный ПАНИ гидрофобен и может агрегироваться, что приведет к уменьшению удельной поверхности и, следовательно, к снижению каталитического действия.

1. Zieba A., Drelinkiewicz A., Konyushenko E.N., Stejskal J. // *Appl. Catal. A*. 2010. V. 383. P. 169.

2. Lakshmi K. M., Roy M., Roy S., Sreedhar B., Lal De R. // *Catal. Com.* 2008. № 9. P. 2226.

3. Kurbatov V.G., Indeikin E.A. // *Polymers paint colour journal*. 2017. Vol. 207. № 4636. P. 36.

ПРИМЕНЕНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В СОСТАВЕ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ворончихин В.Д.¹, Дубков К.А.², Иванов Д.П.², Семиколенов С.В.²

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

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

E-mail: vvd-77@mail.ru

Наиболее простым и эффективным способом совмещения (крепления) полуфабрикатов является их склеивание. Часть клеев, применяемых в промышленности, являются композиционно неоднородными материалами, сочетающими эластичную матрицу и низковязкую фазу. Это достигается за счет бимодального молекулярно-массового распределения эластомерной основы, которая сочетает высокомолекулярную и олигомерную компоненты, обеспечивая тем самым повышение эксплуатационной выносливости клеевых соединений в режиме динамического нагружения. При этом олигодиены, имеющие в своей структуре функциональные группы, проявляют не только свойства эффективных регуляторов реологических свойств клеевых композиций, но и обеспечивают повышение их адгезионно-активных свойств.

Установлены температурные зависимости влияния промышленных карбоксилсодержащих олигомеров СКН-10КТР, СКН-30КТРА, СКН-10-1А и опытных карбонилсодержащих олигомерных БНК, синтезированных в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, на реологические свойства клеев при разных скоростях сдвига.

Определены оптимальные дозировки исследованных функциональных олигомеров в клеевых композициях на основе бутадиен-нитрильного и полихлоропренового каучуков, обеспечивающие повышенный уровень прочности связи резина-металл, резина-резина.

Наибольшее увеличение прочности связи в дублированных системах отмечается при использовании в составе клеев бутадиен-нитрильных олигомеров, содержащих 3.3 масс. % статистически распределенных функциональных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00706).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАУЧУК-ОЛИГОМЕРНОЙ ОСНОВЫ КЛЕЕВ И ПОКРЫТИЙ

Ворончихин В.Д.¹, Свередюк В.В.²

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

²*Красноярский машиностроительный завод, Красноярск, Россия*
E-mail: vvd-77@mail.ru

Одним из востребованных в машиностроении и наиболее интересным с научной точки зрения является разработка каучук-олигомерных клеев и покрытий, предназначенных для соединения изделий из разнородных материалов и снятия статического электричества. Преимуществом подобных клеев и покрытий, используемых в авиационной и ракетнокосмической отрасли, является эластичность несущего слоя, образующегося при высыхании клея, обеспечивающая повышение ресурса эксплуатации при динамическом режиме нагружений.

Уровень электропроводящих свойств композиции определяется не только токопроводящими характеристиками применяемых наполнителя, но фазовой организацией эластомерной основы. Образующееся бимодальное молекулярно-массовое распределение эластомерной матрицы в сочетании с наличием в макромолекулах гетероатомов, циклических структур и иных элементов молекулярной неоднородности способствует общей электрической проводимости.

При разработке токопроводящих клеев и покрытий были изучены диэлектрические характеристики их каучук-олигомерной основы, полученной при совмещении высоко- и низкомолекулярных БНК. Установлен характер снижения удельного объемное электрического сопротивления пленок в зависимости от содержания нитрила акриловой кислоты (от 10 до 40 масс. %) как в индивидуальных БНК, так и в образующейся бимодальной матрице при разном соотношении высоко- и низкомолекулярных составляющих композиций. Также изучено влияние полярности полимера на диэлектрические характеристики в режиме статического нагружения при разной степени деформации образцов. Полученные данные использованы при разработке составов токопроводящих клеевых композиций и покрытий, используемых для снятия статического напряжения.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИГЛИКОЛИДА

Галкина Е.А., Кашапова Н.И., Федорчук А.Н., Спиридонова Р.Р.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: galk_elena@mail.ru

В настоящее время полигликолид и его сополимеры широко используются в медицине, в частности в качестве рассасывающегося шовного материала. Главное преимущество полигликолида перед другими биоразлагаемыми полиэфирами – это относительно короткие сроки резорбации. В то же время это достоинство в некоторых случаях может стать большим недостатком. Производство данного материала предполагает термическую обработку. Низкая температура плавления полимера может вызвать преждевременную деструкцию полимера.

Высокая стоимость сырья и ограниченные сроки хранения предполагают продукт, характеризующийся определенными требованиями. Повышение его термостойкости может решить проблему с первичной переработкой.

В качестве добавки для увеличения термостойкости был выбран диоксид титана. Диоксид титана представляет собой мелкодисперсное неорганическое соединение, гетерогенный зародышеобразователь. Известно, что это вещество обеспечивает однородность надмолекулярной структуры, а также лучшую и регулярную теплопроводность во время полимеризации и во время термической обработки полученных полимеров.

Целью данной работы является получение термостойкого полигликолида путем полимеризации с использованием диоксида титана.

Полимер получали методом полимеризации с раскрытием цикла гликолида. В реакционный сосуд, снабженный мешалкой, помещают осушенный гликолид, 1 масс.% катализатора и некоторое количество добавки. Смесь при постоянном перемешивании нагревают до 180°C в течении часа на масляной бане под током инертного азота. Затем выдерживают еще несколько часов при той же температуре.

Концентрация диоксида титана варьировалась от 0.5 до 1.5 масс.%. Изучение влияния различных количеств добавок показало, что наилучший результат достигается при добавлении малого количества (0.5 масс.%). Термостойкость полигликолида была увеличена на 10 единиц.

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНОГО БИТУМА НА ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Голиков И.В., Калашян А.Р.

Ярославский государственный технический университет

Ярославль, Россия

E-mail: golikoviv@yandex.ru

Полимерные материалы находят широкое применение в создании различных композиционных материалов, придавая им различные целевые свойства (физико-механические, гидрофобные и т.д.). Проблема утилизации полимерных отходов, в том числе и полимеров бытового назначения, создает важную экологическую задачу - их переработку и вторичное использование [1]. Возможным вариантом применения полимерных отходов является их использование в качестве наполнителей в различных композиционных материалах [2]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния нефтяного битума на фазовые и физические переходы полиэтилентерефталата. У полимера изменяется температура стеклования, кристаллизации и плавления [3]. Было определено целесообразное количество полимера для введения в дорожный битум за счет исследования поверхностной энергии [4]. Экспериментальным путем было выяснено, что введение 15% масс. полиэтилентерефталата в дорожный битум снижает скорость водопоглощения в 2.5 раза [5].

1. 3701741, США. «Purification of impure scrap poly(ethylene terephthalate)»/Meyer Max F. JR., Combs Robert L., Wooten Willis C. JR; Eastman Kodak CO. Заявлено 01.02.1971; Опубл.31.10.1972.
2. Калинин В.В., Масюк А.Ф., Худякова Т.С. «Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами», 2005.
3. ГОСТ Р 56724-2015 (ISO 11357-3:2011) «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации».
4. DIN_55660-4_E_2010-03, Teil 4: Bestimmung despolarenund dispenser Anteils der oberflächenspannung von Flüssigkeitenauseiner Grenzflächenspannung.
5. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1977. 238 с.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДВУМЯ ТЕРМОПЛАСТАМИ

Горбунова И.Ю.¹, Горбаткина Ю.А.², Кербер М.Л.¹, Костенко В.А.¹,
Корохин Р.А.², Иванова-Мумжиева В.Г.², Бичевый Л.С.¹

¹*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева*

²*Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия*

E-mail: igorbunova@muctr.ru

Эпоксидные олигомеры широко применяют в промышленности, однако известно, что отвержденные эпоксидные полимеры несмотря на их многие ценные качества являются довольно хрупкими. В данной работе были изучены адгезионные свойства композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного смесью двух термостойких термопластов: один из них – поликарбонат (ПК) полностью совместим с эпоксидным олигомером; другой – полиэфиримид (ПЭИ) с эпоксидом не совместим.

Исследовали влияние смеси термопластов на изменение смачивающей способности композиций в процессе отверждения, на прочность их сцепления с волокнами и на изменение остаточных напряжений на границе раздела модифицированный эпоксид–твердое тело в процессе формирования соединений.

Изучение адгезионной прочности систем с введенными смесями термопластов позволило сравнить эффективность модифицирования эпокси-диановых смол поликарбонатом, полиэфиримидом и их смесями. Композиции, модифицированные смесями ПК и ПЭИ, обладают более высокой адгезионной прочностью, чем немодифицированное связующее, т.е. при использовании для модифицирования эпоксидной смолы двух термопластов наблюдается синергизм адгезионной прочности τ . Синергизм τ возникает не только при добавлении смеси термопластов, состоящей из 10%(мас.) ПК + 10% (мас.) ПЭИ, т.е. содержащей максимальное количество того и другого модификатора, но и при использовании смесей с любым из исследованных соотношением ПК и ПЭИ.

Работа выполнена за счёт гос. задания ИХФ РАН № 0082-2014-0009, тема «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения» № ЦИТИС – АААА-А17-117040610309-0.

НАПОЛНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВОЛЛАСТОНИТОМ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Готлиб Е.М., Исламова Г.Г., Фьюнг Ха., Лыгина Т.З.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
Email: egotlib@yandex.ru

Перспективность работ в области получения синтетического волластонита обусловлена ограниченностью минерально-сырьевой базы этого природного минерала, мировая потребность в котором покрывается за его счет только на 70%.

Наиболее эффективными компонентами для синтеза волластонита являются соединения кальция и кремния. Так, перспективным источником активного аморфного диоксида кремния может быть рисовая шелуха.

Нами синтезированы образцы волластонита на основе золы рисовой шелухи и известняка с разным соотношением оксида кремния и карбоната кальция.

Полученные методом лазерной дифракции результаты свидетельствуют о том, что с ростом содержания оксида кремния в волластоните средний размер его частиц и их удельная площадь поверхности закономерно растут.

Данные электронной микроскопии показали, что большее содержание частиц игольчатой формы наблюдается для синтетического волластонита с молярным отношением CaCO_3 и $\text{SiO}_2 = 1.2:1$.

Наполнитель этого состава содержит максимальное количество волластонита 1А, содержащего: $\text{Ca}_{5.81} \text{Mn}_{1.19} \text{Si}_6 \text{O}_{18}$, с параметрами решетки $a=7.9258 \text{ \AA}$, $b=7.3202 \text{ \AA}$, $c=7.0653 \text{ \AA}$, $\alpha=90.055^\circ$, $\beta=95.217^\circ$, $\gamma=103.426^\circ$, состоящей из одного слоя элементарной ячейки, с триклинной сингонией.

Этот наполнитель, по данным рентгеноструктурного анализа, имеет структуру, наиболее близкую к природному минералу.

Его применение повышает износостойкость и твердость эпоксидных покрытий и улучшает их антифрикционные свойства, снижая коэффициент трения.

ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Гресь И.М., Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Макаров С.М.
*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*
E-mail: rubber@vstu.ru

Эпоксиакрилаты (ЭА) представляют собой перспективную группу материалов, характеризующихся хорошей адгезией ко многим субстратам, отличными прочностными и электроизоляционными свойствами, химической и термостойкостью. Высокая реакционная способность исходных олигомеров позволяет осуществлять их отверждение различными методами, в том числе использовать для создания фотополимеризующихся композиций для получения защитных покрытий различного назначения, фотополимерных печатных плат, фоторезистов. В последнее время также развивается направление, связанное с применением подобных составов в области 3D-печати, что делает достаточно актуальной работу, связанную с расширением ассортимента и исследованием свойств такого рода композиций.

Высокие эксплуатационные характеристики получаемых фотополимеров позволяют предположить возможность применения разрабатываемых композиций для получения материалов, близких по комплексу свойств к АБС-пластику, который является одним из наиболее распространенных термопластов для создания деталей по технологии 3D-печати методом FDM (послойного наращивания изделия с использованием термопластичной нити-филамента).

Нами исследовались свойства композиций на основе ЭА и фотополимеры на их основе. В данной работе эпоксиакрилаты получали путем взаимодействия ряда глицидиловых эфиров с акриловой кислотой при стехиометрическом соотношении исходных компонентов в присутствии катализатора – пиридина. Исследованы физико-механические свойства, термическая стабильность, стойкость полученных материалов к различным средам.

Показано, что разработанные композиции позволяют получать материалы с высокими физико-механическими свойствами и термической стабильностью при печати изделий методом DLP.

Работа выполнена в рамках проекта НТИ госзадания Минобрнауки РФ № 10.11873.2018/11.12.

МИКРОПОРИСТЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Гумеров А.М.,¹ Джаббаров И.М.,¹ Михайлова А.В.,² Давлетбаева И.М.¹

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

²*Институт геохимии и аналитической химии им.*

В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия

E-mail: gumerov_a@mail.ru

Количественное определение ионов металлов с использованием тест-систем востребовано в медицине, экологии и пищевой промышленности. В наиболее удобном виде они представляют собой растворы органических реагентов (ОР) или твердые носители с закрепленным (иммобилизованным) на них ОР. В данной работе в качестве подложки для иммобилизации ОР получены оптически прозрачные микропористые полимеры. Синтез полимеров основан на последовательном полиприсоединении октаметилциклотетрасилоксана и 2,4-толуилендиизоцианата к макроинициаторам анионной природы, представляющим собой блок-сополимеры оксида пропилена и оксида этилена (ППЭГ), часть гидроксильных групп которого замещена на калий-алкоголятные. Установлено, что наиболее благоприятными для получения полимерной подложки с высокой сорбционной активностью являются условия, способствующие максимальному вовлечению октаметилциклотетрасилоксана в полиприсоединение. Это обстоятельство обусловлено выделением гибкоцепной полиэфир-полисилоксановой составляющей в отдельную микрофазу, способную удерживать большое количество сорбата – ОР. Показано, что гибкоцепная составляющая, представляющая собой блок-сополимер на основе ППЭГ и полидиметилсилоксана располагается на поверхности микропустот. Для использованных ОР наблюдается эффект сольватохромии объясняемый тем, что сополимер с полидиметилсилоксаном располагается на поверхности пустот и является причиной оптической активности пленок. Присутствие полидиметилсилоксана в одной микрофазе с открытоцепным аналогом краун-эфира, по-видимому, уменьшает пространственные помехи для проявления способности к комплексообразованию последнего.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 19-03-00280.

СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АССОЦИИРОВАННЫХ В ОЛИГОМЕРНОЙ СРЕДЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНЕЗЕМА

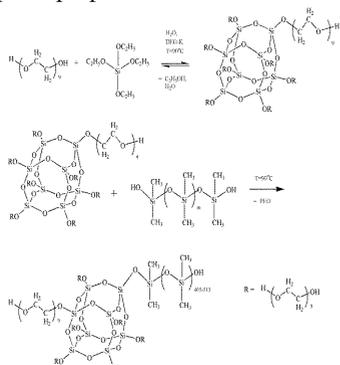
Давлетбаев Р.С.¹, Файзулина З.З.², Зарипов И.И.¹,
Гумеров А.М.², Давлетбаева И.М.²

¹Казанский национальный исследовательский технический
университет, Казань, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия

E-mail: darus@rambler.ru

Амфифильные производные диоксида кремния, ассоциированные в олигомерной среде (ASiP), были получены с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС), полиоксиэтилена (ПЭО) и низкомолекулярного полидиметилсилоксана (ПДМС). Создание кремнеземного ядра было основано на реакциях гидролиза и конденсации ТЭОС с использованием латентной воды и диэтиленгликолята калия в качестве катализатора. Эти реакции протекали с последовательным участием ПЭО и ПДМС в процессах перетерификации.



Микропористые полимеры на основе 2,4-толуолдиизоцианата и блок-сополимеров пропилена и этиленоксидов, оканчивающихся калий-алкоголятными группами, были модифицированы ASiP. Было показано, что ASiP на границе раздела фаз между термодинамически несовместимыми макроцепями выполняют функцию связки.

Это приводит к значительному увеличению межмолекулярных взаимодействий, структурной организации компонента с жесткой цепью и росту механических свойств модифицированных микропористых полимеров. Снижение плотности микропористых полимеров является следствием активного влияния ASiP на процессы их надмолекулярной организации.

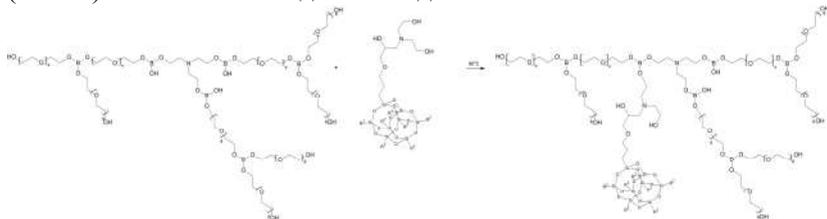
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-43-160002.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЗАТРУДНЕНИЙ В СТРУКТУРЕ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Давлетбаева И.М., Дулмаев С.Э., Сазонов О.О., Фазлыев А.Р.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: davletbaeva09@mail.ru

В разработке макромолекул и функциональных материалов особое внимание привлекают гиперразветвленные полимеры в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами, обусловленными разветвленной архитектурой и большим количеством функциональных групп.

В данной работе с использованием методов светорассеяния, вискозиметрии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), испытаний на паропроницаемость и измерений на растяжение была продемонстрирована иерархическая макромолекулярная и надмолекулярная организация борорганических полиуретанов, синтезированных с использованием аминоэфиров борной кислоты (АЭБК) в качестве исходного соединения.



Показано, что природа заместителей и их содержание в составе АЭБК оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуру полиуретанов. Особенности пористой структуры полимеров, исследованных с использованием АСМ и порометрии, указывают на неаддитивную зависимость размеров пор, которая согласуется с данными вязкости и светорассеяния. Вследствие пористой морфологии борорганических полиуретанов наблюдались относительно высокие значения паропроницаемости. Диапазоны концентраций, соответствующие наивысшим значениям вязкости АЭБК, коррелируют с диапазонами наибольшей проницаемости водяного пара.

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

ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Дебердеев Т.Р., Игнатъева Э.К., Каримова Л.К., Ахметшина А.И.,
Гришин С.В., Галихманов Н.Р., Дебердеев Р.Я.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*

E-mail: deberdeev@mail.ru

Ароматические полиэферы относятся к классу суперконструкционных полимерных материалов, благодаря крайне высокой деформационной теплостойкости (до 300°C), физико-механическим свойствам, низкому влагопоглощению, размерной стабильности, радиационной и химической стойкости, нашедшим применение в микроэлектронике, аэрокосмической промышленности и волоконно-оптических системах. Некоторые представители ароматических полиэферов способны к формированию при повышенных температурах жидкокристаллической фазы. В жидкокристаллическом (ЖК) состоянии молекулы данных полимеров ориентируются в направлении потока, обеспечивая еще более высокие прочностные характеристики. Согласно литературным данным, одним из наиболее изученных мономеров для синтеза ЖК-полиэферов является 4-гидроксibenзойная кислота (4-ГБА). Вместе с тем, в работах отсутствуют сведения о получении высокомолекулярных соединений при непосредственной поликонденсации 4-ГБА без введения защитных групп (во избежание декарбокислирования при высокой температуре).

Нами был проведен синтез олигомеров 4-ГБА без введения защитных групп, в результате которого были получены олигомеры с молекулярной массой 1500-4000. Для сравнения был получен гомополимер из фенилового эфира 4-ГБА методом полиэтерификации. Молекулярная масса продукта была сравнима с полученными ранее результатами. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные олигомеры проявляют высокую степень кристалличности. Согласно данным ТГА, олигомеры были устойчивы к воздействию температуры примерно до 350°C. Энергия активации термодеструкции для образцов, полученных из 4-ГБА, оказалась несколько ниже, чем у олигомеров, синтезированных из фенилового эфира 4-ГБА.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИР-МАЛАМИНОВЫХ/УРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Денисова Н.С., Индейкин Е.А.
*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия
НПК ЯрЛИ, Ярославль, Россия
E-mail: eugene.indeikin@ya.ru*

Одним из вариантов варьирования свойств полимерных покрытий на основе полиэфиров является использование гибридных сшивающих агентов. Изучено влияния сшивающих агентов на формирование и свойства полимерных покрытий и показано, что степень сшивки в смесевой композиции полиэфирного олигомера и сшивающих агентов – гексаметоксиметилмеламина и гексаметилендиизоцианата, блокированного метилэтилкетоксимом, значительно меньше, по сравнению с композициями, в составе которых присутствует только один из сшивающих агентов. Показано, что синхронизация химических процессов, обеспечивающих однородность полимерной матрицы композиционного покрытия на подложке, может быть достигнута варьированием состава каталитической системы, соотношением концентраций сшивающих агентов, температурным режимом процесса формирования покрытия.

1. *Denisova N., Skopintseva N., Afanaseva D., Indeikin E. // In book «Advanced in coating technology». 2018. P. 1121.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ ГИБРИДНОГО ФОТОПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА: ТЕТРААКРИЛАТНЫМ МОНОМЕРОМ И ФОТОИНИЦИАТОРОМ - СОЛЮ СУЛЬФОНΙΑ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ТИОКСАНТЕН-9-ОНА

Деревянко Д.И.¹, Басистый В.С.^{1,2}, Шелковников В.В.^{1,3}

¹*Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет*

³*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: derevyanko@nioch.nsc.ru

Ранее в работе [1], был описан синтез гибридного фотополимерного материала на основе кремний-органического блока и тетраакрилатного мономера (ТА) - 3-[4-(4-[2,3-бис(проп-2-еноилокси)пропокси]-фенил)сульфанил)фенок-си]-3-(проп-2-еноилокси)пропан-2-ил-проп-2-еноата.

С помощью электронных спектров поглощения растворов выявлено, что при добавлении к раствору ТА мономера соли сульфония: 2,4-диэтил-9-оксо-10 - (4-гептилоксифенил)-9Н-тиоксантия гексафторфосфат происходит батохромный сдвиг спектра поглощения, углубление окраски связано с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ) между компонентами ГФК: ТА мономером, имеющим в своей структуре ароматические соединения, которые почти исключительно являются донорами электронов [2] и фотоинициатором - солью сульфония, синтезированную на основе производного тиоксантиен-9-она. Поглощение КПЗ, при концентрации соли сульфония ~ 4 мол.%, находится в диапазоне 400-535 нм. Данный эффект может быть использован для записи микроструктур с помощью распространенных литографических установок, с длиной волны записи 405 и 457, 532 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-00226).

1. *Shelkovnikov V.V. et. al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. No. 23. P. 7544*

2. *Ларина В.П. // Успехи химии Т. XXXI, 1962. Вып. 7. С. 822.*

ФОТОПОЛИМЕРНЫЙ ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ -(8-АКРИЛОИЛ-1,4-ДИТИО-8-АЗА-СПИРО[4.5]ДЕК-2-ИЛ)-МЕТИЛОВОГО ЭФИРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ТИОЛ-СИЛОКСАНОВОГО СОЕДИНЕНИЯ

Деревянко Д.И.¹, Басистый В.С.^{1,2}, Шелковников В.В.^{1,3},
Бухтоярова А.Д.¹, Шундрин И.К.¹

¹*Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет*

³*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: derevyanko@nioch.nsc.ru

В мире активно разрабатываются и исследуются, гибридные кремнийорганические фотополимерные материалы [1].

Осуществлен синтез нового мономера, выступающий в качестве органического блока гибридного фотополимерного материала (ГФМ) - (8-Акрилоил-1,4-дитио-8-аза-спиро[4.5]дек-2-ил)-метилового эфира акриловой кислоты (БИС), исходя из 4-пиперидона моногидрата гидрохлорида путем ряда последовательных превращений: получение спироциклического тиацетала с использованием эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора, акрилоилирование гидроксильной и амино-группы.

В качестве кремний-органического блока был использован тиол-силоксановый олигомер (ТС), синтез которого был осуществлен, с помощью реакции конденсации дифенилсиландиола и 3-(меркаптопропил)-триметоксисилана в присутствии катализатора.

Путем фотополимеризации получены сшитые пленки, при разном соотношении ТС и БИС. Показано, что использование ТС эффективно подавляет кислородное ингибирование радикальной фотополимеризации. Были получены сшитые пленки при облучении на воздухе со степенью конверсии двойных связей 81%.

Методом ДМА анализа определены модули упругости фотополимерных пленок при комнатной температуре (2300 – 900 МПа) и температур стеклования (73 - 111°C) в зависимости от соотношения структурных блоков ГФМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-73-00226).

1. *Shelkovnikov V.V. et. al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. No. 23. P. 7544.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЛИГОАЛКОКСИСИЛАНОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Дудина Е.С., Медведева К.А., Черезова Е.Н.
Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия
E-mail: cherezova59@mail.ru

Изучено влияние кремнийорганических олигомерных модификаторов, в качестве которых использован продукт деструкции силоксановых резин (Si-4) [1] на термостабильность эпоксиаминных полимеров.

С использованием методов ТГ-анализа (табл. 1) следует, что при введении модификатора в эпоксиаминную композицию температура начала потери массы возрастает, скорость деструкции замедляется.

Горючесть полимеров оценена по времени затухания и скорости горения образцов согласно ГОСТ 17088-71. Установлено (табл. 2), что модифицированные эпоксиаминные композиции являются самозатухающими и имеют меньшую степень повреждения по длине в процессе горения.

Таблица 1. Результаты ТГ-анализа оксидных полимеров

Состав композиции, соотношение, масс. ч.	Температура начала потери массы (T_0), °C	Потеря массы, °C		
		5%	10%	15%
ЭД-20:АФ-2=100:30	320	324	330	334
ЭД-20:АФ-2:Si-4=100:30:6	322	327	332	337
ЭД-20:АФ-2:Si-4=100:30:10	324	330	335	341

Таблица 2. Влияние количества элементорганического модификатора на время и путь горения полимерного материала

Состав композиции	Время горения вне пламени горелки, с	Степень повреждения по длине S_L , %
ЭД-20:АФ-2=100:30	60	100
ЭД-20:АФ-2:Si-3=100:30:2	54	45
ЭД-20:АФ-2:Si-3=100:30:6	45	30

1. Садыков Р.А., Бескровный Д.В., Рахматуллина А.П. // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. №. 21. С. 45-48.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ

Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия
E-mail: enegorov@mail.ru

Известно, что для повышения эксплуатационных характеристик резино-технических изделий в состав резиновых смесей вводятся различные технологические добавки. Одними из таких добавок являются термоэластопласты (ТЭП). Нами исследовано влияние ТЭП марок ИСТ-30 (смесевой изопрен-стирольный ТЭП), С1315-52А1 (блок-сополимер стирол-этилен-бутилен-стирола (СЭБС) и полипропилена), С1652-65А2 (блок-сополимер СЭБС и полипропилена с наполнителем) и СС2735-75А1 (на основе блок-сополимера СЭБС и полистирола с наполнителем) на свойства резины на основе изопренового СКИ-3 и этиленпропиленового СКЭПТ-40 каучуков с серной системой вулканизации. За счет наличия полиакрилата натрия и натрий-карбоксиметилцеллюлозы данная резина достаточно хорошо набухает в воде. Резиновая смесь готовилась на лабораторном резиносмесителе SKI-3L. Для определения свойств резины при температуре 143°C в течение 30 мин стандартные образцы резиновой смеси вулканизовали в вулканизационном прессе типа P-V-100-3RT-2-PCD. Физико-механические и эксплуатационные свойства резины определялись согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Показано, что максимальными значениями условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве обладает вулканизат резиновой смеси, содержащий ТЭП марки С1652-65А2. Вулканизаты резиновой смеси выдерживали в водопроводной и пластовой воде при 70°C в течение от одних до десяти суток. Установлено, что наибольшей степенью объемного набухания в водопроводной и пластовой воде обладает вулканизат, содержащий ТЭП марки С1652-65А2. ТЭП марки С1652-65А2 имеет большую плотность, условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве по сравнению с другими использованными термоэластопластами. Эти свойства способствуют большим величинам деформационно-прочностных показателей резины, а наличие в составе ТЭП С1652-65А2 наполнителя повышает водонабухание резины. Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.

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.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
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.

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФОРПОЛИМЕРА СКУ-ПФЛ-100 И ОЛИГОМЕРНЫХ ОТВЕРЖДАЮЩИХ СИСТЕМ

Игнатьев В.А.

ФГБОУ ВО Чувашский государственный университет

им. И.Н.Ульянова, Чебоксары, Россия

E-mail: ignatjev1@rambler.ru

Полиуретаны, по своим конструкционным и технологическим свойствам, относятся к наиболее универсальным полимерным материалам. Наибольшее практическое применение в промышленности и быту находят сегментированные полиуретановые эластомеры (ПУЭ). Они имеют блочную структуру макромолекул, которая состоит из жестких и гибких сегментов с сильно изогнутыми молекулярными цепями. При синтезе ПУЭ в качестве отвердителя в основном используется ароматический диамин – метиленбис(о-хлоранилан) (МОСА). Однако известно, что диамины обладают высокой токсичностью и высокой реакционной способностью к изоцианатным группам форполимеров, что несколько ограничивает их практическое применение. В связи с этим целью данной работы являлся синтез ПУЭ на основе промышленного уретанового форполимера СКУ-ПФЛ-100 и новых высокотехнологичных отвердителей на основе ароматического диамина и простых полиэфиров различной молекулярной массы. Нами были получены олигомерные отверждающие системы, растворением ароматического диамина (МОСА), в простых полиэфирах следующих марок: Лапрол-373, Лапрол-1052, Лапрол-3603 и Лапрол-5003 (при различном массовом соотношении диамина к полиэфирам). При этом, предварительно была исследована растворимость диамина в полиэфирах и устойчивость полученных составов. Установлено, что диамин неограниченно растворяется в полиэфирах при температуре выше 110°C, однако при понижении температуры до комнатной происходит расслоение системы с выпадением осадка диамина. Максимальное содержание МОСА в отверждающих системах составляет 35 масс.ч., вне зависимости от марки полиэфира. Далее нами были синтезированы ПУЭ на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 и полученных выше отверждающих систем. Также были исследованы физико-механические и физико-химические свойства полученных полиуретанов и их зависимость от молекулярной массы полиэфира и содержания МОСА в отверждающих системах.

АДГЕЗИЯ АКРИЛУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ильин А.А.¹, Грянко И.И.^{1,2}, Васильев Д.А.², Цветков Д.И.¹, Кротов Н.П.¹

¹*Ярославский государственный технический университет,*

Ярославль, Россия

²*ЗАО «НПК ЯрЛи», Ярославль, Россия*

E-mail: ilyinaa@ystu.ru

Акрилуретановые покрытия широко используются в различных сферах деятельности. Особую роль при формировании покрытий играет структура гидроксилсодержащего акрилового олигомера. Ранее было изучено влияние различных факторов на формирование и физико-механические свойства акрилуретановых покрытий [1,2].

Целью настоящей работы является изучение влияния структуры гидроксилсодержащего акрилового олигомера и температуры отверждения на электрохимическое отслаивание сформированных акрилуретановых покрытий.

Исследования проводились на примере трех композиций, содержащих гидроксилсодержащие акриловые олигомеры с первичными, вторичными или комбинацией первичных и вторичных ОН-групп. Сшивающим агентом служил алифатический полиизоцианат биурет гексаметилендиизоцианата, который вводился в акриловые композиции из расчета $[-NCO]/[-OH]=1,0$.

Адгезионную прочность покрытий оценивали двумя методами: катодного и электрохимического отслаивания. Полученные результаты хорошо согласуются между собой.

Установлено, что структура гидроксилсодержащих акриловых олигомеров существенно влияет на адгезию акрилуретановых покрытий. Наибольшая адгезия наблюдается у покрытий, сформированных на основе акрилового олигомера со вторичными гидроксильными группами

1. *Soloveva V., Grianko I., Prosorova L., Vasilev D., Ilin A.* The influence of hydroxyl-functional acrylic styrene copolymers structure on curing and properties of solventborne polyurethane coatings // *Farby I lakery*. 2017. № 4. P. 38-47.

2. *Grianko I., Soloveva V., Kalinina I., Vasilev D., Ilin A.* The influence of NCO/OH ratio and acrylic polymer structure on curing and properties of 2K polyurethane coatings // *Farby I lakery*. 2017. № 5. P. 36-46.

THE ROLE OF THE ACID-BASE BALANCE OF THE SURFACE OF PIGMENT AND FILLER PARTICLES IN THE POLYMER COATINGS FORMATION

Eugene A. Indeikin
Yaroslavl State Technical University,
Yaroslavl, Russia
E-mail: eugene.indeikin@ya.ru

The acid-base balance of pigment and filler particles surface is very important during composite materials manufacture as they in many respects determine the adsorptive phenomena in systems. Their value is especially important in the manufacture of water-diluted materials. Constant expansion of film binder assortment demands the increasing and greater specialization of pigments, including their surface properties. For the full characteristic of the acid-base properties of the solid surface it is necessary to know quantity of the active centers on the surface, distribution of these centers by force and their types. Force of the acid and basic centers is estimated by value of Hammett function. Pigmented (filled) materials and the polymeric coatings formed from them on surfaces of this or that nature, are micro and ultra heterogeneous systems with extremely high specific surface. The majority of properties of such systems are determined by physical-chemical interactions on interfaces of phases. Acid-base balance and electric charge of the surface of particles of pigments, fillers and substrate render significant influence on adsorption processes in pigmented systems. Alongside with establishment of the Hammett acidity functions distribution of the acid-basic centers and isoelectric points of a surface, use of the concept of hard and soft acids and bases by R.Pearson (HSAB theory) is useful. The knowledge of kinds and concentration of the acid and basic centers on a surface of pigments and fillers, and also on substrate, makes it possible to predict adsorption processes, both at preparation of compositions, and at formation polymer layer on substrate. The acid-basic properties of surfaces of a substrate, pigments and fillers are especially important for the formation of coatings using acid or basic catalysts, cross-linking agents with high reactivity, the basic or acid neutralizing agents, ionic surfactants [1 - 5]. Chemisorption of chemically active components changes curing time and affects the internal stress in the coatings and surface relief. Adsorption of components on the surface of substrate not only affects the adhesion of the coating but also provides orienting action during the formation of coating.

For the estimation of chemical properties of the pigment and filler particles surface a method of liquid chromatography is developed with use of Hammett indicators and with spectrophotometric registration of chromatograms, allowing determining concentration of the acid and basic centers on surfaces and their force. For the operative control of the pigment or filler surface properties at various stages of their synthesis or modifying we worked out and used method of nonaqueous potentiometric titrations of the active centers by solutions p-thiolsulphonic acid and sodium etylat. Titration was carried out in strongly differentiating solvents such as acetone, methyl ethyl ketone or methyl isobutyl ketone. For definition of the quantity of the hard and soft acid and basic centers on the surface of pigments and fillers (according to the HSAB theory) we used a method based on definition of quantities of volatile acids and bases chemically sorbed on the researched surface. The acid-base balance of the surface defines also value of isoelectric points of pigments. For definition of the isoelectric points we use methods of microelectrophoresis and sol-concentration effect. Comparison of the data of definition of isoelectric points shows good conformity of experimental data by definition of the acid-base balance of the researched surfaces [6].

1. *N.B. Skopintseva, V.B. Manerov, O.A. Kulikova, L.A. Sakharova, E.A. Indeikin.* In book «XXVIII FATIPEC Congress, Full Papers», Budapest, 2006, VII. P-10, p.1 – 5.
2. Investigation of Carbon Black Effect on Waterborne Paint Dispersion and Foam Formation. *E.B. Potemina, E.A. Indeikin, Yu.V. Kukoleva, E.V. Manerov.* Waterborne and High Solids Coatings. 2009, v. 30, N. 9, p. 9 - 11.
3. *E. Indeikin.* In book “Recent Innovations and Future Challenges for the Coatings and Ink Industries.” Curran Associates, Inc., Red Hook, NY, USA, 2010, p. 246 - 255.
4. *E. Indeikin.* In book “European technical coatings congress 2014”, p. 91, Cologne, Germany.
5. *Daria S. Kotova, Eugene A. Indeikin.* Farbe u. Lack. 2017, N. 3, S. 96 – 99.
6. *E. Indeikin.* In book “1st European Technical Coatings Congress.” Lausanne, Switzerland, 2012, p. 2 – 3.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСАНОНА

Кашапова Н.И., Ахмедова А.И., Галкина Е.А., Спиридонова Р.Р.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: nkashap@outlook.com

Хотя все алифатические полилактоны имеют хорошую способность к биологическому разложению и биосовместимость, свойства каждого полимера, такие как скорость деградации, кристалличность, механические свойства и тепловые свойства, меняются в зависимости от небольших различий в структуре мономера.

Полилактид (ПЛА) и полигликолид (ПГА) применяются в медицине благодаря их способности к биоразложению и биосовместимостью с человеческим организмом. Однако, скорость разложения ПЛА очень медленная, и шовные материалы ПЛА являются очень жесткими, не гибкими и податливыми. А скорость разложения ПГА наоборот, слишком быстрая. Кроме того, шовные материалы, полученные из ПГА или сополимеров лактида и гликолида, могут быть использованы только в качестве комплексных нитей, с плетеной или крученой конструкцией, для того, чтобы уменьшить ощущение жесткости шовного материала.

В противоположность этому, полидиоксанон (ПДО) имеет высокую способность к биологическому разложению, биосовместимость, гибкость, податливость и хорошую прочность на растяжение. Нити, сделанные из него, являются мононитьями с хорошей цепкостью. Но скорость разложения ПДО очень низка, а мономер ПДО также мало активен [1].

Поэтому сополимеризация между различными мономерами являются эффективным способом сочетания в себе превосходных свойств и улучшения неудовлетворительных свойств каждого гомополимера. Способы сополимеризации различны, в том числе блок-сополимеризация, случайная сополимеризация, привитая сополимеризация и сложная сополимеризация [2].

1. Zheng L, Wang Y.Z., Yang K.K., Wang X.L., Chen S.C., Li J. // Eur Polym J. 2005. № 41. P. 1243.
2. Yang K.K., Zheng L., Wang Y.Z., Zeng J.B., Wang X.L., Chen S.C., Zeng Q., Li B. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. № 102. P. 1092.

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, НАПОЛНЕННЫЙ СТЕКЛОРОВИНГОМ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Кияненко Е.А., Френкель И.И., Гареева Л.Ф.
ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань, Россия
E-mail: kiyanenko.lena@yandex.ru

В настоящее время для перемещения людей с инструментами и материалами для проведения работ под высоким напряжением применяют подъемники, оснащенные корзинами. Последние чаще всего изготавливают из металла, который является токопроводимым материалом.

Предлагаемое решение заключается в оснащении корзины из металла стеклопластиковым кожухом, который имеет съемную конструкцию. При этом стоимость значительно ниже существующих диэлектрических корзин. По сравнению с автокранами оснащенными корзинами из металла, диэлектрический кожух из стеклопластика характеризуется закрытыми бортами, расширением выполняемых задач, высокой безопасностью, связанной с работой под напряжением.

Для изготовления диэлектрического кожуха разработан композиционный материал на основе эпоксидной смолы, армированной плазмобработанным стекловолокном. Данный материал обладает высокими прочностными характеристиками, стойкостью к коррозии и хорошими диэлектрическими свойствами (таблица) [1,2].

Таблица. Свойства стеклонаполненного материала

Наименование параметра	Фактическое значение
Номинальное напряжение, которое должен выдерживать диэлектрический кожух	0.4 кВ
Вес	не более 35 кг
Прочность при сжатии	не менее 700 МПа
Прочность при межслоевом сдвиге	не менее 750 МПа
Водопоглощение	не более 2%
Диапазон рабочих температур	от -40°C до 50°C.

1. Кияненко Е.А., Зенитова Л.А., Кузьмин М.Г. Инновационные технологии в производстве сотовых панелей // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 19. С. 60-63.

2. Зенитова Л.А., Кияненко Е.А., Фенюк Э.О. Патент 2661575 РФ. 2018.

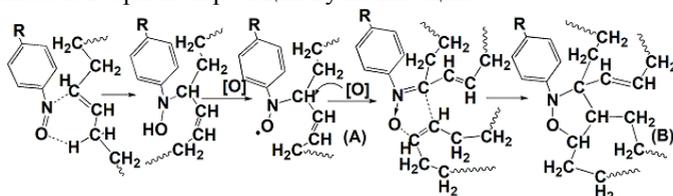
МЕХАНИЗМ С-НИТРОЗНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

Ключников О.Р.

Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия

E-mail: olegknitu@ya.ru

Исследование реокинетики вулканизации непредельных каучуков С-нитрозными системами отверждения [1], поли-*n*-динитрозобензолом, хиноловым эфиром ЭХ-1 и др., указывает на 2 стадии, (А) с интенсивным ростом крутящего момента и (В) с его медленным ростом, отнесенном к вторичной реакции вулканизации:



1-я стадия вулканизации ненаполненного СКЭПТ Buna EPT-3950 с 5% ЭХ-1 при 144°C, на реометре Monsanto 100S, протекает за 3 мин., с константой скорости $k1 = 1.9 \cdot 10^{-2}$, c^{-1} , вторая длится более 30 мин., с $k2 = 1.7 \cdot 10^{-3}$, c^{-1} . Скорость вторичной реакции на порядок менее основной стадии вулканизации. Прирост крутящего момента вторичной реакции наблюдается в пределах 10% от значений первой стадии.

Реакция холодной вулканизации моно нитрозоаренами [2] может быть заново объяснена представленной выше схемой.

Расчет переходного состояния и координаты модельной реакции (В) методом DFTB3LYP/6-31G(d)с $\Delta G_{p-ин} = -36.4$ кДж/моль, $\Delta G^\ddagger = 122.6$ кДж/моль также указывает на низкий барьер и экзотермичность.

Механизм холодной, С-нитрозной вулканизации непредельных каучуков нитрозоаренами имеет быструю (А) и медленную (В) стадии: получения и окисления производного арилгидроксиламина, или первичную сшивку (А); образование производного арил-нитрона и [2+3] циклоприсоединение к двойной связи другой макромолекулы каучука с образованием изоксалидина, вторичную сшивку (В).

1. Ключников О.Р. С-нитрозо N-оксидные системы вулканизации. Монография. Казань, КНИТУ. 2018. С. 160.

2. Klyuchnikov O.R., Deberdeev R.Ya., Berlin A.I. // Doklady Physical Chemistry. 2004. 398(1-3). 199-202.

АМФИФИЛЬНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ковылин Р.С.¹, Ермолаева Е.Г.², Батенькин М.А.¹, Куликова Т.И.¹,
Замышляева О.Г.², Чесноков С.А.¹

¹*Институт металлоорганической химии РАН,
Нижний Новгород, Россия*

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

E-mail: roman@iomc.ras.ru

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям, направленным на создание гидрофобных пористых полимеров [1]. Такие полимеры востребованы в хроматографии и мембранных технологиях. Предложен новый подход к получению гидрофобных пористых полимеров. Три серии пористых полимеров, которые одинаково хорошо поглощают воду и органические жидкости, были синтезированы по известной методике [2] путем полимеризации видимым светом композиций на основе трех различных диметакриловых олигомеров (ТГМ-3, МДФ-2, ОКМ-2) с *n*-бутанолом. С целью гидрофобизации таких пористых полимеров были синтезированы три блок-сополимера на основе *N*-винилпирролидона и 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата, различающихся по длине блока (2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат) [3]. Отличительной особенностью синтезированных блок-сополимеров является то, что они растворимы только в метаноле. Было обнаружено, что обработка пористых полимеров всего 2 мас.% раствором блок-сополимера в метаноле приводит к уменьшению поглощения воды на порядок, а поглощение органических жидкостей не изменяется. В ходе исследования удалось получить образец гидрофобного пористого полимера, который имеет угол контакта с водой $\theta = 121^\circ$ и низкое значение полярной составляющей поверхностной энергии Гиббса ($\gamma_{sp} = 0.2$ мДж/м²). Показана принципиальная возможность использования такого материала для очистки органических жидкостей от воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН”.

1. *Wu D., et al.*; Chem. Rev. **112** (7), 3959, (2012).
2. *Baten'kin M.A., et al.*; Polym. Sci. Ser. A. **53** (7), 558, (2011).
3. *Zamyshlyayeva O.G., et al.*; Polym. Sci. Ser. A. **53** (8), 691, (2011).

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ 3D-МОДЕЛЕЙ ИЗ ТОЛСТЫХ СЛОЁВ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

Конев А.Н., Юдин В.В., Чесноков С.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

E-mail: alex-kon@mail.ru

3D-печать является разновидностью аддитивного производства и обычно относится к технологиям быстрого прототипирования. Одной из разновидностей 3D-печати является стереолитография – технология печати из жидких фотополимерных смол. Стандартная печать осуществляется в диапазоне толщин от 20 до 50 мкм на слой, что обеспечивает высокую точность воспроизведения модели, но делает процесс довольно длительным. Проблема изготовления крупногабаритных моделей может быть решена путём проекторного синтеза 3D-объекта из монослоя композиции в сочетании с увеличением толщины фотоотверждаемого слоя. ФПК на основе о-бензохинонов эффективно отверждаются под действием видимого излучения в слоях толщиной до нескольких миллиметров, что делает перспективным их использование для стереолитографического синтеза из толстых слоёв композиции. При этом, увеличение толщины фотоотверждаемого слоя композиции сопровождается снижением точности воспроизведения заданной геометрии объекта. Было проведено исследование влияния толщины слоя ФПК, времени экспонирования и размеров маски на точность воспроизведения полимерным образцом геометрии, задаваемой проходящим через маску иницирующим излучением. В качестве объекта исследования использована композиция, состоящая из диметакрилата ОКМ-2, н-бутанола и фотоиницирующей системы о-бензохинон – третичный амин. Проведённое исследование показало, что фотополимеризующиеся композиции на основе диметакрилового олигомера ОКМ-2 и о-бензохиноного фотоинициатора могут быть использованы для масочного стереолитографического синтеза полимерных 3D-объектов из слоёв большой толщины.

Работа выполнена в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН”

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИСИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Костромина Н.В., Чан Нам Зан, Злобина А.В.
*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: nkostromina@muctr.ru

Наиболее эффективным способом модификации эпоксидных материалов является введение в их структуру эластичных звеньев. В работах [1-2] продемонстрировано, что оптимальных результатов возможно добиться введением некоторых эластомеров в эпоксидные олигомеры. Для исследования продуктов модификации эпоксидной смолы трис(п-изоцианатофенил)тиофосфатом был проведен термогравиметрический и динамический механический анализ исходных компонентов и продуктов модификации. Включение полиуретановых звеньев в эпоксидную смолу несколько снижает термическую стабильность систем. Введение кремнийорганического каучука в количестве 10 м.ч. и более, без расслоения системы, возможно в случае эпоксиуретановой матрицы. При введении кремнийорганического каучука происходит повышение термической стабильности: снижение массы на 10% для эпоксиуретановой композиции, модифицированной кремнийорганическим каучуком – при 355°C, для эпоксиуретановой композиции – при 342°C, что связано с наличием термически стабильных силоксановых связей в системах, модифицированных каучуком. Тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) для немодифицированной композиции происходит через выраженный максимум при 152°C, что соответствует температуре стеклования (T_g) отвержденной системы. Эпоксиуретановая композиция имеет гибкую цепь и более низкую T_g (141°C). В случае систем, содержащих кремнийорганический каучук, сдвиг T_g происходит в сторону более высоких значений по сравнению с эпоксиуретановыми системами, что объясняется, вероятно, образованием $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ связей в матрице. Кроме того, $\text{tg}\delta$ для этих систем показывает широкий пик, который указывает на увеличение демпфирующих свойств материала.

1. *Hua F.J., Hu C.P.* // European Polymer Journal. 2000. V. 36. Issue 1. P. 27 - 33.
2. *Калинина Н.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С.* // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. № 5 (73). С. 60 – 64.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРУРЕТАНТИОЛА

Курбангалеева А.Р., Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: kurbangaleeva.a.r@mail.ru

Герметики на основе полисульфидных олигомеров (жидких тиоколов и тиолсодержащих полиэфиров – олигоэфируретантиола), применяемые в строительстве, должны быть приспособлены под механизированную переработку и должны обеспечивать герметичность конструкции в условиях эксплуатации. Для регулирования вязкостных свойств неотвержденной композиции, улучшения деформационных свойств и удешевления герметиков широко используются пластификаторы. Так как герметики строительного назначения являются высоконаполненными (содержание полисульфидного олигомера в герметике составляет 20-30%) значительное влияние на свойства оказывает не только природа основной цепи олигомера и наполнитель, но и пластификатор, количество которого сравнимо с количеством полисульфидного олигомера.

Изучалось влияние пластификаторов различной химической природы и физических свойств (хлорпарафин ХП-470, дибутилфталат, Benzoflex, ЭДОС) на вязкостные и физико-механические свойства герметиков на основе олигоэфируретантиола.

Установлено, что природа пластификатора оказывает существенное влияние на все характеристики как неотвержденного, так и отвержденного герметика, а также на скорость отверждения. При выборе пластификатора необходимо учитывать совместимость олигомера и пластификатора, вязкость самого пластификатора, летучесть и характер среды (рН), который в первую очередь оказывает влияние на жизнеспособность герметиков. Из всех изученных пластификаторов, наиболее оптимальным пластификатором для герметика на основе олигоэфируретантиола строительного назначения является хлорпарафин ХП-470. Пластификатор ЭДОС показал неудовлетворительные результаты по причине водорастворимости, поэтому его нельзя рекомендовать для герметизации межпанельных стыков.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМИННОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОИАНИЛИНОМ, НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А.
*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*
E-mail: kurbatovvg@list.ru

В ранее проведенных работах было установлена форма полианилина (ПАНи) и морфология его частиц, позволяющая добиться повышения эксплуатационных свойств [1-2]. Еще одним фактором, влияющим на свойства эпоксидных материалов, является строение аминного отвердителя. Таким образом, необходимо было оценить влияние строения модифицированного ПАНи аминного отвердителя, на свойства эпоксидных материалов.

В работе использовали диановый эпоксидный олигомер марки ЭД-20. В качестве отвердителей были использованы 2-метилпентаметилендиамин (МПМД), триэтилтетрамин (ТЭТА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве модификатора использовалась недопированная эмеральдиновая форма ПАНи.

Для композиций с ТЭТА и ПЭПА наблюдается снижение предела прочности эпоксидных полимерных материалов с увеличением содержания ПАНи. Модуль упругости данных материалов начинает возрастать при содержаниях ПАНи 0.55% и выше. Показано, что в материалах, полученных с использованием МПМД введение ПАНи до 0.4%, приводит к росту модуля упругости и предела прочности в 1.5-2 раза. Дальнейший рост содержания ПАНи приводит к снижению упруго-деформационных свойств.

Введение ПАНи в эпоксидные композиции приводит к снижению начальной плотности тока коррозии. При этом в процессе экспозиции плотность тока коррозии стали под покрытиями, содержащими ПАНи, остается существенно ниже даже после 1000 ч экспонирования покрытий в 3% водном растворе NaCl. Причем данная тенденция наблюдается для всех используемых отвердителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00503 мол «а».

1. *Kurbatov V., Pyin A., Indeikin E.* // *Polymers Paint Colour J.* 2012. V. 202. № 1. P. 44.

2. *Kurbatov V.G., Indeikin E.A.* // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2015. V. 87. № 1. P. 138.

СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ И ЭМУЛЬСИЙ ОЛИГОМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А.

*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: kurbatovvg@list.ru

Одним из способов получения устойчивых дисперсионных систем, содержащих ПАНи, является введение поверхностно-активных веществ [1]. Другим – получение тонких оболочек на поверхности субстратов. Например, использование в качестве субстрата частиц водной акриловой дисперсии, позволит получать стабильный гибридный материал, содержащий ПАНи. Использование данного подхода позволит осуществлять совмещение гибридной дисперсии с любыми водно-дисперсионными материалами. Это позволит повысить как физико-механические, так и противокоррозионные свойства покрытий.

В качестве объектов в работе были использованы: водная дисперсия акрилового сополимера, а также водная эмульсия алкидно-уретанового олигомера. ПАНи получали путем окислительной полимеризации анилина в присутствии персульфата аммония. Для повышения устойчивости синтезируемых систем дополнительно вводили поверхностно-активные вещества (алкилбензолсульфонат натрия и карбоксилсодержащий олигомер).

Показано, что проведение синтеза ПАНи в присутствии водных дисперсий и эмульсий различных олигомеров приводит к получению устойчивых дисперсных систем частицы, которых имеют структуру «ядро-оболочка». Установлено, что содержание ПАНи оказывает влияние на устойчивость полученных продуктов. Исследованы электрокинетические свойства полученных дисперсий со структурой частиц дисперсной фазы «ядро-оболочка». Показано, что для синтезированных дисперсий отсутствует изоэлектрическая точка во всем исследуемом диапазоне pH. Показано, строение акрилового олигомера оказывает влияние на величину электрокинетического потенциала синтезированных гибридных дисперсий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00503 мол «а».

1. *Vorontsova A.S., Kurbatov V.G., Zakharova N.A., Indeikin E.A.* // Russian Journal of Applied Chemistry, 2018. V. 91. № 7. P. 1153.

ВЛИЯНИЕ СМЕСЕВОГО РАСТВОРИТЕЛЯ СТИРОЛ+Н-БУТАНОЛ НА РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Курочкин С.А., Бубнова М.Л.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: oligo@icp.ac.ru

Синтез высокоразветвленных полимеров методом трехмерной радикальной полимеризации позволят синтезировать с полимеры с относительно низким содержанием высокоразветвленной фракции (теоретически не более 30 мас.%). Для повышения содержания высокоразветвленной фракции ранее нами предложен новый подход, заключающийся в проведении реакции в смесевом растворителе с ухудшающимся термодинамическим качеством. В частности, при синтезе высокоразветвленных полистиролов методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации в присутствии 50 мас.% н-бутанола при 120°C показано, что массовая доля высокоразветвленной фракции увеличивается почти вдвое.

В настоящей работе изучены разветвленные полистиролы методом динамического и статического светорассеяния в растворе, представляющем собой смесь стирола и н-бутанола, с целью определения влияния термодинамического качества растворителя на вид автокорреляционной кривой при 80°C.

Из полученных данных следует, что экспериментально наблюдающийся эффект увеличения содержания высокоразветвленной фракции в разветвленных полимерах, синтезируемых методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации в среде с ухудшающимся термодинамическим качеством растворителя обусловлен изолированием «подвешенных» двойных связей, принадлежащих высокоразветвленным макромолекулам, в результате образования агрегатов, состоящих из нескольких макромолекул, размеры которых препятствуют участию в реакции роста цепи «подвешенных» двойных связей, находящихся внутри агрегатов, что способствует увеличению критической конверсии гелеобразования и накоплению высокоразветвленных макромолекул.

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4).

ТЕТА-ТЕМПЕРАТУРА ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

Курочкин С.А., Бубнова М.Л.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: oligo@icp.ac.ru

Строение полимерной цепи высокоразветвленных полимеров обуславливает отличие их свойств от линейных аналогов. Наличие точек ветвления ограничивает пространственное расположение участков полимерной цепи относительно друг друга, поэтому размер макромолекулярного клубка высокоразветвленных полимеров уменьшается с ростом количества точек ветвления. С точки зрения анализа влияния степени разветвленности на размеры макромолекулярного клубка представляет интерес изучение растворов высокоразветвленных полимеров в тета-условиях.

В настоящей работе синтезированы высокоразветвленные полистиролы методом «живой» радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в условиях с ухудшающимся по ходу синтеза термодинамическим качеством смесового растворителя (стирол+н-бутанол), способствующих получению высокоразветвленных полимеров с повышенным содержанием высокоразветвленной фракции. Раствор выделенной высокомолекулярной/высокоразветвленной фракции ($M_n = 48600$, $M_w = 2800000$) в циклогексане исследован методом статического светорассеяния с помощью анализатора Photocor Compact при $T = 23-60^\circ\text{C}$. Из графика зависимости второго вириального коэффициента A_2 от обратной температуры методом экстраполяции определена тета-температура для высокоразветвленного полистирола.

Установлено, что тета-температура для пары высокоразветвленный полистирол-циклогексан равна 7.5°C , что существенно ниже определенной тета-температуры для пары линейный полистирол – циклогексан равной 34°C , которая соответствует справочным данным. Таким образом, обнаружено, что тета-температура высокоразветвленного полистирола в циклогексане ниже температуры осаждения полистирола (21°C).

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4).

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Леньшина Н.А., Арсеньев М.В., Батенькин М.А., Чесноков С.А.
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
Нижний Новгород, Россия
E-mail: lennin@iomc.ras.ru*

Разработка методов, позволяющих осуществлять локальное изменение свойств полимерной поверхности, представляет важную часть исследований, направленных на получение функционализированных полимеров. Распространенным способом функционализации пористых полимерных материалов, дающим возможность получать «рисунок» свойств на поверхности, является фотоиницируемая прививочная полимеризация. Большинство исследований в этой области выполнено с использованием УФ-излучения. Это обуславливает необходимость наличия специального оборудования и УФ-прозрачных форм, подбора компонентного состава композиции исключающего поглощение реагентами УФ-излучения в области спектральной чувствительности фотоинициатора полимеризации, а также невозможность проведения функционализации толстых слоёв пористых полимеров. Переход к видимому излучению, которое в меньшей степени поглощается образцом, позволяет решить указанные проблемы и даёт возможность использовать стандартное проекционное оборудование и компьютерные фотошаблоны.

Разработана методология локальной фотомодификации толстых непрозрачных пористых монолитов на основе диметакрилатов ДМЭГ, ТГМ-3, ОКМ-2 и МДФ-2 толщиной до 4 мм на примере изменения гидрофильно/гидрофобных свойств пористых с использованием ФХ как фотоинициатора радикальной полимеризации под действием видимого света. При этом ФХ используется в качестве фотоинициатора как для локальной гидрофобизации, так и для формирования исходных толстых пористых полимерных матриц методом фотополимеризации. Также в работе показана возможность использования для проведения фотофункционализации виртуальных фотошаблонов и стандартной проекционной оптики за счет смещения рабочей области фотоинициатора в видимый диапазон. Работа выполнена в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН».

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА
СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ 60
– 90°C, ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННОЙ ТВЁРДОСТЬЮ**

Леньшина Н.А., Локтева А.А., Троицкий Б.Б.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Lennin@iomc.ras.ru*

Бурное развитие нанотехнологий в последние десятилетия привело к созданию большого числа новых функциональных наноматериалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Частным случаем в этой области является создание новых прозрачных тонкоплёночных органико-неорганических, керамических композиционных наноматериалов. Важной характеристикой таких покрытий является абразивостойкость, связанная с твёрдостью покрытий и микрорельефом их поверхности. Целью настоящей работы является разработка нового способа получения тонких 80 – 200 нм однослойных покрытий на основе диоксида кремния золь-гель методом при низких температурах 60 – 90°C отверждения покрытия и с твёрдостью по карандашу 8Н – 9Н.

При систематическом исследовании твёрдости покрытий на силикатном стекле, полученных из золь-гелей диоксида кремния, и отверждённых при разных температурах 60 – 90°C в течение 30 и 60 минут, нами обнаружено, что каталитические добавки полимеров или сополимеров на основе диметиламиноэтилакрилата (ДМАЭА) или диэтиламино-этилакрилата (ДЭАЭА), или диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), или диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМА) в количестве 0.01 – 0.5 вес.% к диоксиду кремния в золь диоксида кремния приводят к значительному повышению твёрдости покрытий до 8Н – 9Н, отверждённых при низких температурах 60 – 90°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00907 мол_а).

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В УСЛОВИЯХ ФОТООБЛУЧЕНИЯ

Лизьякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: oksana.94.02@mail.ru*

Полиакрилонитрил (**ПАН**) и его сополимеры являются одними из важнейших компонентов конструкционных материалов различного назначения. При этом внимание исследователей преимущественно направлено на синтез высокомолекулярного ПАН как прекурсора для производства высокопрочного углеволокна.

Целью данной работы явилось получение низкомолекулярных гомо- и сополимеров акрилонитрила (**АН**), способных к дальнейшей модификации. Процесс синтеза проводили под воздействием света УФ- ($\lambda_{\text{макс}} \sim 360$ нм) и видимой области спектра (400-700 нм) без предварительной дегазации. Инициатором служил 2-йодо-2-метилпропионитрил (**СРІ**), катализаторами – пентаметилдиэтилентриамин (**РМДЕТА**) и трибутиламин (**ТВА**). Для повышения эффективности системы использован 2,7-дийодфлуоресцеин (**I-FI**).



Установлено, что в присутствии кислорода воздуха даже при облучении СРІ не инициирует полимеризацию АН. Добавление же РМДЕТА или ТВА позволяет получить ПАН с выходами до 70-80%. Молекулярная масса (**ММ**) ПАН зависит от соотношения компонентов системы, природы растворителя и области спектра облучения. При $\lambda < 470$ нм добавление I-FI значительно увеличивает скорости реакции и снижает ММ образцов полимеров. Аналогичные закономерности обнаружены и при азеотропной сополимеризации АН со стиролом.

Показано, что полученный с участием композиции [СРІ + амин] ПАН является макроинициатором и может быть использован для синтеза блок-сополимеров с метилметакрилатом, стиролом и винилпирролидоном. С использованием физико-химических методов, в том числе дифференциальной сканирующей калориметрии, изучены некоторые свойства и характеристики полученных сополимеров АН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-73-10092).

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ФОТООТВЕРЖДЕНИЯ

Матвеева И.А., Шашкова В.Т., Любимов А.В., Любимова Г.В.,
Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Зайченко Н.Л.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: zaina@chph.ras.ru

Люминесцирующие полимерные материалы преобразуют УФ-облучение в узкополосное люминесцентное излучение и находят большой спрос в технике, науке, медицине, сельском хозяйстве. Основными требованиями к таким полимерным материалам являются, во-первых, проявление эффективных люминесцентных свойств, а во-вторых устойчивое сохранение люминесценции в процессе эксплуатации материала. Получение люминесцирующих полимеров предполагает термо/фото-отверждение олигомерной жидкой композиции, в которую, наряду с инициатором полимеризации, вводится люминофор. В качестве люминофора использовали синтезированный нами 7- гидрокси-8-[4-[4-[2-(2-гидроксифенил)-4,5-ди(4-метоксифенил)-1Н-имидазол-1-ил]фенокси]фенилиминометил]-4-метил-1-бензопиран-2-он, демонстрирующий в растворах множественную люминесценцию, зависящую от длины волны возбуждения.

Было показано, что облучение нефилтрованным светом УФ-лампы приводит к существенному изменению спектров поглощения люминофора, что может быть связано, как с небольшими изменениями структуры молекулы, вызванными нарушением слабых взаимодействий, например, водородных связей, так и с разрывом ковалентных связей, приводящему к её разрушению.

Выбор и использование при облучении в качестве фильтров цветных оптических стёкол, подобранных по спектральным кривым коэффициента пропускания, позволило сохранить свойства введённого люминофора и создать условия для распада фотоинициатора, введённого в полимеризующуюся композицию и обеспечивающего максимальную конверсию двойных связей при получении люминесцирующего полимерного материала.

Работа выполнена в рамках госзадания 0082-2014-0015.

ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРАДИЕНТНОЙ ОПТИКИ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В СЛОЕ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ КОМПОЗИЦИИ

Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В.
*Институт металлоорганической химии РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: mensov@iomc.ras.ru*

В фотополимеризующихся композициях (ФПК) с подвижным нейтральным компонентом (НК) возможно одностадийное формирование оптических материалов с заданным распределением показателя преломления. При неоднородной полимеризации трасса диффузионного массопереноса жидких компонентов композиции за время её отверждения составляет 1–50 мкм. Однако оптически стимулированные диффузионные процессы в таких средах могут быть реализованы и на дистанциях, существенно превосходящих этот масштаб. Так, воздействие световым распределением с движущейся границей освещённости позволяет управляемо транспортировать диффузант в вдоль полимеризуемого слоя на значительные расстояния [1]. При этом на участке установления этого процесса от начала движения границы света и тени можно сформировать плавное распределение концентрации НК в конечном полимере. Установлено, что кривизна и протяжённость получаемого профиля определяется скоростью смещения границы и интенсивностью иницирующего излучения. Подбором НК по показателю преломления, отличающемуся от полимера в большую или меньшую сторону, можно получить разнообразные элементы градиентной оптики, светосилу которых можно задавать как их толщиной, так и содержанием НК в ФПК. Применение современных проекционных устройств позволяет не только формировать сферические или цилиндрические структуры, но и движением нескольких границ создавать матрицы таких элементов, разнесённых в плоскости слоя. К тому же изготовленные таким методом плёночные полимерные элементы градиентной оптики можно наносить на поверхность обычных линз для придания им астигматических свойств, например, для коррекции анизотропии излучения полупроводниковых лазеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00137-П.

1. Менсов С.Н., Морозова М.А., Полуштайцев Ю.В. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. вып.8. с. 582-585.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОТВЕРДИТЕЛЯ УП-606/2 НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Микрюкова Я.К., Мочалова Е.Н., Галиханов М.Ф., Дебердеев Т.Р.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: yana_mikriukova@mail.ru

Эпоксидные олигомеры широко применяются в промышленных материалах, как основа компаундов, клеев, лаков, связующих для слоистых пластических масс.

Цель настоящей работы заключалась в получении термоэлектретов на основе эпоксидного олигомера и каталитического отвердителя аминного типа и определении их электретных и физико-механических характеристик.

Термоэлектреты получали в процессе совмещения синтеза полимера путем отверждения исходного олигомера DER-331 при добавлении отвердителя УП-606/2 в соотношении от 2 до 7 масс.% при $T=120^{\circ}\text{C}$ с процессом поляризации в постоянном электрическом поле напряжением 5 кВ в течение 2 часов, с последующим охлаждением в поле в течение 30 минут. Проведенные исследования показали, что при увеличении количества отвердителя УП-606/2 в составе композиции не происходит повышения ни электретных ($V_{\text{э}}$, $\sigma_{\text{эф}}$, E), ни физико-механических (H_{D} и σ_{p}) показателей. При этом все кривые спада электретных характеристик при большем содержании отвердителя (5-7 масс.%) характеризуются резким снижением электретных характеристик на начальном этапе хранения образцов (до 10 суток). Такая зависимость электретных характеристик от времени хранения образцов объясняется тем, что в ходе «горячего» отверждения происходит полимеризация «эпоксид-эпоксид», протекающая по ионному механизму. Каталитический отвердитель, ускоряющий взаимодействие «эпоксид-эпоксид» или «эпоксид-гидроксид», не является при этом соединением, участвующими в непосредственном образовании поперечных связей.

Более высокие значения физико-механических показателей (H_{D} и σ_{p}) для поляризованных образцов объясняются дополнительной ориентацией полярных групп, происходящей при поляризации образцов в постоянном электрическом поле.

ВЛИЯНИЕ ПСЕВДОСПЛАВА Cu-Cr НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Никонова И.И., Темникова Н.Е., Шкодич В.Ф., Стоянов О.В.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: nikonova_ii@mail.ru

В последнее время активно ведутся работы по созданию упрочненных полимерных композиционных материалов с применением неорганических нанонаполнителей, так как он является мощными и доступными структурирующими элементами, а их введение в полимеры приводит к активному взаимодействию на границе раздела «полимер-наполнитель». Новым представителем таких наполнителей является псевдосплав, материал, полученный из веществ с ограниченной взаимной растворимостью. Благодаря хорошей электропроводности, в псевдосплавах часто используется медь, а хром обладает хорошей коррозионной стойкостью и химической стабильностью, что делает систему Cu-Cr весьма перспективной для изучения.

В данной работе частицы псевдосплава Cu-Cr были подвергнуты высокоэнергетической механической обработке, в процессе которой происходит измельчение поверхности, накопление дефектов во всем объеме материала, что приводит к изменению его свойств. Для создания композиционного материала использовалась эпоксидная смола ЭД-20, так как она обладает рядом преимуществ: низкой усадкой при отверждении, отсутствием выделения летучих побочных продуктов при отверждении, высокой адгезией к различным материалам, химической стойкостью и отличными диэлектрическими свойствами. В качестве отвердителя был использован полиэтиленполиамин.

Исследование массовой доли эпоксидных групп показало, что введение наночастиц Cu-Cr, обработанных в течение 60 минут, приводит к снижению процентного содержания эпоксидных групп с 19.63% в чистой смоле до 17.01% при концентрации 0.1% и 18.33% при 1% содержания наночастиц Cu-Cr. Кроме того введение наполнителя приводит к более полному протеканию процесса отверждения, что подтверждается золь-гель анализом. При этом изгибающее напряжение образца, в который ввели 0.1% наночастиц Cu-Cr, обработанных в течение 60 минут, увеличивается на 21% по сравнению с исходной смолой.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО КАУЧУКА НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Олихова Ю.В., Маркова М.А.

Российский химико-технологический университет

имени Д.И. Менделеева,

Москва, Россия

E-mail: yuolihova@muctr.ru

Модифицирование с целью придания требуемых характеристик или устранения присущих им недостатков является широко распространенным способом направленного регулирования свойств эпоксидных материалов.

Известно, что введение каучуков в состав эпоксидных композиций приводит к фазовому разделению в процессе отверждения, что, в конечном итоге, при условии равномерного распределения фазы каучука в системе, позволяет получать материалы с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками.

В настоящей работе было исследовано влияние бутадиенового каучука, содержащего кетонные и альдегидные группы [1] на свойства эпоксидианового олигомера ЭД-20, отвержденного изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии ускорителя УП-606/2.

Методом ИК-спектроскопии было установлено отсутствие химического взаимодействия между каучуком и компонентами эпоксидной композиции в процессе отверждения. Вместе с тем, исследования методом термомеханического анализа показали снижение деформируемости композиций при введении в них каучука и одновременное повышение разрушающего напряжения при растяжении и изгибе на 10-30 %. Вероятно, наличие полярных групп в молекулах каучука приводит к образованию дополнительных физических связей, что вызывает упрочнение эпоксикаучуковых материалов.

Результаты исследований сколов отвержденных образцов методом сканирующей электронной микроскопии показали, что способ приготовления композиций (механическое перемешивание или озвучивание) оказывает влияние на морфологию исследуемых систем.

1. Сидоров О.И., Евсеев Н.Е., Дубков К.А., Семиколонов С.В., Плеваков Д.В. // Пластические массы. 2018. № 11-12. С.14-21.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Писарева А.В., Писарев Р.В., Беломоина Н.М.¹, Булычева Е.Г.¹,
Добровольский Ю.А.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
Центр компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных
источников энергии при Институте проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия*

¹*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: anyuta@icp.ac.ru*

Синтез новых полимерных протонпроводящих электролитов, являющихся одним из основных компонентов топливных элементов (ТЭ), привлекает значительное внимание исследователей. Особенно интенсивно ведутся работы по созданию протонпроводящих электролитов на основе сульфированных ароматических конденсационных полимеров.

В настоящей работе рассмотрены влагоемкость, термические свойства и протонная проводимость сульфированных полифенилхиноксалинов СПФХ с различным содержанием серы. Синтез ПФХ был осуществлен на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензола, проведено сульфирование этого полимера смесью концентрированной H_2SO_4 с олеумом. Согласно данным термоанализа, пленки СПФХ, высушенные при влажности 20 отн. % содержат от 5–10% воды и устойчивы до 300°C, исходный ПФХ до 300°C не разлагается.

Проводимость исходного ПФХ в виде порошка и пленки не превышает 10^{-8} См/см даже при влажности 95 отн. %.

Показано, что протонная проводимость СПФХ при влажности окружающей среды 98 отн. % достигает значений 10^{-6} – 10^{-3} См/см в зависимости от степени сульфирования. Проведены долгосрочные измерения на пленочных образцах (в течение 7 лет) протонной проводимости СПФХ с различной степенью сульфирования. Так протонная проводимость СПФХ-9 масс. % серы после длительного хранения достигает 6×10^{-4} См/см при 98 отн. %.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0007.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПОЛНЕННЫХ КЕРНОВЫМИ ПИГМЕНТАМИ

Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г.

*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия*

E-mail: sinichka.71@yandex.ru

Керновые пигменты с оболочкой из полианилина (ПАНИ) обладают высокими защитными свойствами [1, 2]. Однако, учитывая тот факт, что ПАНИ обладает каталитической активностью, особенно в виде тонкого слоя на поверхности инертного носителя, его введение в алкидные композиции может приводить к изменению некоторых свойств покрытий, в частности физико-механических.

В качестве пленкообразующего вещества использовался алкидный олигомер, модифицированный кислотами жирными таловыми. Для наполнения были выбраны керновые пигменты с тальком в качестве ядра и оболочкой из допированного и недопированного ПАНИ. Покрытия формировались при температурах $20\pm 2^\circ\text{C}$ и $60\pm 2^\circ\text{C}$.

Установлено, что для покрытий, сформированных при температуре $60\pm 2^\circ\text{C}$, предел прочности покрытий возрастает на 30% с увеличением содержания керновых пигментов. Данная зависимость наблюдается при наполнении алкидных покрытий керновыми пигментами как с оболочкой из допированного ПАНИ, так и недопированного. Снижение температуры отверждения покрытий до $20\pm 2^\circ\text{C}$ приводит к обратной зависимости. Однако, предел прочности пленок, сформированных при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ выше по сравнению с аналогичными образцами, отвержденными при повышенной температуре. Это вероятно связано с большими внутренними напряжениями в пленках за счет более быстрого отверждения при повышенных температурах.

Показано, что адгезия покрытий, содержащих керновые пигменты, отвержденных при температуре $60\pm 2^\circ\text{C}$, снижается по сравнению с ненаполненными покрытиями. Снижение температуры отверждения покрытий, приводит к повышению адгезии покрытий, наполненных керновыми пигментами с оболочкой из ПАНИ.

1. *Vesely D., Kalendova A., Sapurina I. et al. // 8th International conference «Advances in coatings technology». 2008. P. 601.*
2. *Kurbatov V.G., Indeikin E.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017. Vol. 53. No. 2. P. 329–334.*

СОЗДАНИЕ РЕЗИН С УЧЕТОМ ГРАНИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ

Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Куцов Д.А.

Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», Волгоский, Россия
E-mail: mspiridonova@list.ru

The use of the original process method allows using a minimum number of additives to solve the problems of thermal oxidation and ozone resistance, resistance to abrasive wear while maintaining the strength properties of elastomers. This does not violate the principle of economic feasibility.

Анализируются принципы протекания межфазных физико-химических процессов в эластомерных композициях для случая локального нахождения в граничных областях полифункциональных технологических добавок (ПТД) в виде своеобразных капсул. При анализе использовались данные реальных опытов и результатов производственных испытаний на базе ООО «Эластохим». Использование оригинального технологического приема в целом, как и технологических добавок, созданных, также, по оригинальной технологии, позволяет с помощью минимального количества ПТД решать проблемы термоокислительной и озонной стойкости, стойкости к абразивному износу при сохранении прочностных свойств эластомеров. При этом не нарушается принцип экономической целесообразности. Впрочем, он является основным при решении технологических задач. Например, когда в капсуле находится сера в α -форме, в свою очередь, диспергированная в расплаве, представленном противострелителями, действующими по разным механизмам, то, необходимо руководствоваться основными принципами:

1. Сохранение серы в α -форме;
2. Низкая когезионная прочность капсул для возможности разрушения исходных капсул на капсулы коллоидных размеров;
3. Выбор оболочки капсул из материала, несовместимого с основой эластомерной композиции;
4. Экономическая целесообразность технологического приема.

Причем, три последних директивы являются обязательными, практически, для всех ПТД.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННО-ЛИТЬЕВОГО ФОРМОВАНИЯ

Рогожина Л.Г., Кузьмин М.В., Кольцов Н.И.
*Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
Чебоксары, Россия, E-mail: lina.rogozhina86@mail.ru*

В настоящее время происходит интенсивное развитие технологии производства полимерных композиционных материалов (ПКМ). На смену традиционных методов переработки термопластов приходит метод реакционно-литьевого формования (RIM или литье под давлением 0.2–0.3 атм.), который позволяет получать изделия с высокими физико-механическими свойствами. Методом реакционно-литьевого формования получают изделия непосредственно из мономеров и олигомеров. Метод заключается в смешении реагирующих между собой жидких веществ и последующей подаче полученной низковязкой смеси в полость литьевой формы с достаточно высокой скоростью. Технология является высокопроизводительной и энергоэффективной. Поэтому разработка и создание составов для получения новых ПКМ реакционно-литьевым формованием является одним из наиболее перспективных направлений в развитии полимеров. В данной работе изучены составы для полиуретановых ПКМ реакционно-литьевым формованием. Исследования проводились с использованием сложных полиэфиров марок ПБА, ПДА-800 и их смесей, полиизоцианата на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, ароматических диаминов Куралона М и Лапрамола Л-294. Установлено, что изменение природы и соотношения компонентов оказывает существенное влияние на свойства полученных ПКМ. Так, с увеличением содержания полиизоцианата и Куралона М в реакционной смеси прочность при растяжении и твердость ПКМ возрастают, а их относительное удлинение уменьшается. Совместное использование Куралона М и Лапрамола Л-294 позволяет сократить время отверждения составов. ПКМ на основе ПДА-800 обладают более высокими физико-механическими свойствами, чем ПКМ, полученные с использованием полиэфира ПБА и его смесей с ПДА-800. Таким образом, в результате проведенных исследований подобраны оптимальные составы композиций, которые позволяют получать полиуретановые ПКМ с повышенными физико-механическими свойствами методом реакционно-литьевого формования.

СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНА

Розенцвет В.А., Саблина Н.А.

Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия

E-mail: rozentsvet@mail.ru

Алифатические углеводородные смолы (АУС) – это низкомолекулярные термопластичные полимеры с высокой температурой размягчения, которые применяются в производстве адгезивных композиций, клеевых слоев липких лент и термопластичных красок для разметки дорог. Традиционный метод получения АУС основан на катионной олигомеризации пиролизной C_5 -фракции и является технологически сложным, многостадийным и энергоемким.

В настоящей работе впервые описан новый, технологически простой способ получения АУС, основанный на катионной олигомеризации изопрена. На основании подробного изучения процесса катионной олигомеризации изопрена в присутствии широкого круга каталитических систем было установлено, что технологически удобные скорости олигомеризации и количественные конверсии изопрена были получены при использовании системы тетрахлорид титана – *трет*-бутилхлорид. Применение данной каталитической системы позволяет получать полностью растворимый «катионный» олигоизопрен с необходимым комплексом молекулярных и физико-химических характеристик, соответствующих требованиям, предъявляемым к АУС. Преимуществами разработанного метода, по сравнению с традиционным способом получения АУС из пиролизной C_5 -фракции, являются относительно простая технология и возможность эффективного регулирования молекулярных характеристик и температур размягчения олигомера в ходе синтеза.

Выпущена опытная партия «катионного» олигоизопрена, которая была испытана при производстве рулонных кровельных материалов на основе бутилкаучука вместо импортной АУС «Nikorez C–1100» (производство Южная Корея). Результаты испытаний показали, что полимерная композиция с использованием опытной партии АУС на основе изопрена по физико-механическим показателям не уступает композиции, полученной со смолой «Nikorez C–1100», а по показателю «прочность связи с металлом при отрыве» заметно превышает показатель контрольной композиции.

КОМПОЗИЦИИ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА $[B_nR_n]^{2-}$ ($n=10,12$, $R=H, Cl$) С СИЛИКАТАМИ НАТРИЯ И ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ

Скачкова В.К.¹, Малинина Е.А.², Гоева Л.В.², Грачев А.В.¹, Авдеева В.В.², Шаулов А.Ю.¹, Берлин А.А.¹, Кузнецов Н.Т.²

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Россия, Москва*

E-mail: ver.skachkova@yandex.ru

Ранее было показано, что системы на основе силикатов, а также их олигомерных производных и кластерных анионов бора $[B_nR_n]^{2-}$ ($n=10,12$, $R=H, Cl$), с содержанием бора до 45-50% и деформационной устойчивостью до 600°C, пригодны для эксплуатации в экстремальных условиях в качестве нейтронопоглощающих материалов. Кластерные анионы (An) представляют собой трехмерные борные каркасы, способные вступать в межмолекулярные контакты различной природы и силы с силанольными группами силикатов с образованием пространственно-разветвленных супрамолекулярных структур. В качестве модификатора данных структур исследована циклоалифатическая эпоксидная смола (ЦЭС). Выбор данной смолы обусловлен растворимостью в ней исходных солей кластерных анионов, повышенной теплостойкостью и стойкостью к ультрафиолетовому излучению. Композиты на основе ЦЭС и An могут быть использованы для разработки широкого ряда нейтронозащитных материалов с повышенной теплостойкостью, таких как покрытия, компаунды, клеи и стекла. Методами ТГА, ДСК и ИК-спектроскопии исследованы термические, термомеханические и спектральные характеристики исходных и отвержденных композиций An /силикаты/ЦЭС и An /ЦЭС при варьировании природы An , соотношения компонентов и температурных режимов отверждения. Показано, что исходные соли An $(Et_3NH)_2B_nR_n$ являются отвердителем ЦЭС в исследованных композициях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 35.

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРЫ

Солодовникова К.В., Бочкарёв Е.С., Буравов Б.А., Джерайом Н.,
Джаббар А.-Х. А.Х., Тужиков О.И., Тужиков О.О.

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия*

E-mail: solodovnikova.solo@yandex.ru

Существует два основных направления снижения горючести: применение наполнителей, которые затрудняют возгорание и снижают скорость распространения пламени по материалу; синтезирование новых полимеров с заданными свойствами. Снижение пожарной опасности материала может негативно сказаться на его эксплуатационных свойствах. Поэтому актуальной задачей является получение новых полимеров, которые совмещали бы сразу несколько свойств, а именно пониженная горючесть и высокие физико-механические характеристики. Объектами исследования являются фосфорсодержащие олигомеры на основе эпоксидных смол. Исследовались свойства, как исходных олигомеров, так и отвержденных полимерных материалов на основе полученных объектов исследования. Структуры полученных соединений были описаны ИК- и ЯМР-спектроскопией, а наличие двойных концевых связей (C=C) было подтверждено анализом бромного числа. На основе синтезированных олигомономеров были получены полимерные материалы реакцией радикальной полимеризации в присутствии инициатора под действием УФ-излучения. Полученные образцы были подвергнуты испытаниям на статический изгиб, ударную вязкость по Изоду, температуру размягчения по Вика, горючесть, по результатам можно сделать вывод об улучшении эксплуатационных показателей и пожарной безопасности. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что полученные соединения пригодны для дальнейшего использования как в качестве индивидуальных олигомеров, так и в качестве антипиренирующих добавок к различным полимерным системам.

1. *Эластомеры и пластики с пониженной горючестью: монография / Тужиков О.И., Хохлова Т.В., Бондоренко С.Н., Зотов С.Б. и др. // ВолгГТУ. – Волгоград. – 2005. – 214 с.*

ВЛИЯНИЕ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Илларионова М.С., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия
E-mail: ivanspiridonov91@mail.ru

Одним из методов повышения физико-механических и эксплуатационных свойств резин является их модификация новыми ингредиентами. Среди таких ингредиентов следует выделить сэвилены, увеличение содержания которых до определенных количеств приводит к возрастанию технологических свойств, термостойкости, масло- и влагостойкости резин. Нами исследовано влияние сэвиленов марок 11104-030, 11808-340 и MarPol, характеризующихся различным содержанием винилацетатных звеньев и температурой текучести, на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука с пероксидной системой вулканизации. Ингредиенты смешивали на лабораторных вальцах, вулканизацию резиновой смеси проводили при 150°C. Установлено, что с повышением содержания сэвиленов для резины наблюдается повышение величин условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, сопротивления раздиру и относительной остаточной деформации сжатия. Это происходит за счет хорошего совмещения сэвиленов с каучуком путем образования координационных связей между α -звеньями молекул каучука и полярными группами сэвиленов, что приводит к повышению прочностных и эксплуатационных свойств резины. Максимальные значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве наблюдаются для образцов резины, содержащих сэвилен 11808-340, характеризующийся большим содержанием винилацетатных звеньев по сравнению с другими сэвиленами. Наименьшими величинами степени набухания в СЖР-1, смеси изооктан+толуол и изменениями физико-механических свойств обладает резина, содержащая 5.0 мас.ч. сэвилена 11808-340 на 100.0 мас.ч. каучука. При большем содержании сэвиленов происходит понижение физико-механических свойств резины после её выдержки в СЖР-1 и смеси изооктан+толуол за счет возрастания влияния показателя текучести сэвиленов на свойства резины.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор № 03.G25.31.0227.

ПОВЫШЕНИЕ СВЕТОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Сулейманов А.М.
*Казанский государственный архитектурно-строительный
университет, Казань, Республика Татарстан, Россия*
E-mail: svf08@mail.ru

Стирол-акриловые сополимеры являются одними из распространенных при получении материалов строительного назначения. Несмотря на ряд их преимуществ – высокую твердость, ударопрочность, адгезионный контакт, наличие стирольной составляющей в структуре макромолекулы обуславливает снижение устойчивости к УФ-излучению. Одним из способов повышения данного показателя является его наполнение дисперсными наполнителями позволяющим отражать большую часть световой волны, а также повысить уровень межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между активными центрами на поверхности частиц минерала и функциональными группами сополимера. Таким образом, можно предположить, что активация наполнителей будет способствовать увеличению ММВ и позволит повысить стойкость к УФ-излучению.

В качестве наполнителей выбраны каолины, активированные ультразвуком, кислотой и при высокой температуре (700°C). Определение световых характеристик наполненных покрытий осуществлялось по координатам цветности согласно ГОСТ 52490-2005. Сравнение уровня изменений световых показателей проводили с покрытиями, наполненными исходным (неактивированным) каолином.

Установлено, что введение активированных каолинов повышает стойкость к ультрафиолетовому излучению. Об этом можно судить по изменению характеристик полного цветового различия, а также различий в чистоте цвета и цветового тона. При наполнении исходным каолином происходит заметное изменение показателей цветности и тона покрытий – ухудшение на ~12-15%, то есть введение в сополимер активированных наполнителей замедляет процессы фотодеструкции. Выполненные исследования по определению устойчивости наполненных стирол-акриловых сополимеров к ультрафиолетовому излучению показали, что введение активированных каолинов обеспечивает повышение уровня их стойкости в 1.5-2 раза.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛГИДАНТОИНА

Строганов В.Ф., Мухаметова А.М.

*Казанский государственный архитектурно-строительный
университет, Казань, Республика Татарстан, Россия
E-mail: svf08@mail.ru*

Наиболее распространенными водорастворимыми эпоксидными олигомерами являются эпоксидные смолы на основе алифатических гликолей. Также известно, что на основе 5,5-диметилгидантоина (Бухерер, 1933 г.) синтезирован диглицидиловый эфир диметилгидантоина (Поррет, 1967 г.), а позже в 1980-х гг. в Швейцарии получены эпоксидно-гидантоиновые смолы (ЭГДС). В нашей стране опубликован ряд исследовательских работ по композициям и полимерам на основе таких смол, имеются сведения о создании опытных производств ЭГДС. В настоящее время в связи с ужесточением экологического законодательства разработка и исследование композиций и полимеров на основе водорастворимой ЭГДС являются особенно актуальными. В этой связи нами рассмотрены основные характеристики водных растворов смол СЭГ-6 (г. Дзержинск) и ЭГ-10 (г. Пермь): растворимость, вязкость, плотность, показатель преломления. Необходимо отметить, что эти смолы обладают хорошей растворимостью при любом содержании воды, в том числе и при инверсионном фазовом переходе, водные растворы стабильны и не расслаиваются в течение длительного времени (более 2-х лет). Установлен синергизм свойств модифицированных одновременно хлорсульфированным полиэтиленом и нефтеполимерной смолой композиций и полимеров на основе ЭГДС по температурам стеклования (при модификации только одним из модификаторов $T_c=85-87^\circ\text{C}$, обоими модификаторами – $T_c=73^\circ\text{C}$, без модификаторов – $T_c=112^\circ\text{C}$), модулю упругости, тангенсу угла механических потерь, эффективной плотности узлов сшивки и количеству экстрагируемых в ацетоне. Установлено, что модификация положительно сказывается на технологических и эксплуатационных показателях композиций и полимеров на основе рассматриваемых эпоксидных смол: жизнеспособность увеличивается в 1.5-3.5 раза, прочность на разрыв и относительное удлинение - в 2-3 раза, когезионная прочность и прочность при ударе – в 1.5-2 раза.

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ АМФИФИЛЬНОСТЬЮ И ОСОБЕННОСТИ ИХ САМООРГАНИЗАЦИИ

Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., Собко О.А., Клименко Н.С.,
Клепко В.В., Шевченко В.В.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Киев, Украина*

E-mail: striutskyi@gmail.com

Полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ) представляют собой новый тип иономеров, сочетающих в себе уникальные свойства классических ионных жидкостей с возможностями варьирования химического строения и молекулярной архитектуры полимеров. В данном направлении перспективными являются соединения гиперразветвленного строения характеризующиеся благодаря глобулярной форме макромолекул высокой плотностью функциональных концевых групп в их составе, что открывает широкие возможности целенаправленного изменения их строения и функционализации. Амфифильность гиперразветвленных ПИЖ в сочетании с приданием ионным группам определенной физической функции обеспечивает возможность регулирования их специфических свойств, в частности, способности к самоассоциации под действием изменения определенных физических факторов с реализацией различного типа супрамолекулярных структур с соответствующими свойствами.

В данной работе предложены методы синтеза амфифильных анионных протонных ПИЖ гиперразветвленного строения и их линейных аналогов, чувствительных в аспекте супрамолекулярной организации к изменению температуры. Показано, что полученные соединения характеризуются нижней критической температурой растворения 32°C. Исследованы особенности структурной организации данных соединений в конденсированном состоянии, в водных растворах и на межфазной поверхности, определены основные коллоидные свойства и показана их зависимость от температуры и строения ПИЖ.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ

Табельчук Е.А., Зимина А.С., Хакимова А.И., Курбангалеева А.Р.,
Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*

E-mail: kurbangaleeva.a.r@mail.ru

Герметизирующие материалы на основе низкомолекулярных каучуков, способные отверждаться при температурах окружающей среды, широко распространены в строительстве и машиностроении. Современное развитие промышленности ужесточает требования к герметизирующим материалам, в частности по стойкости к повышенным температурам и открытому пламени. Повысить огнестойкость герметиков возможно введением антипиренов, в качестве которых широко используются оксиды и гидроксиды металлов, благодаря их низкой стоимости по сравнению с составами на основе галогенов или фосфора, легкости в обращении и нетоксичности (экологичности) [1].

Изучено влияние содержания гидроксида алюминия (от 50 до 125 мас.ч.) различной дисперсности от 2.3 мкм до 57 мкм (ООО «Функциональные материалы», Россия) на реологические, физико-механические и адгезионные свойства, термо- и огнестойкость герметиков на основе силоксанового олигомера СКТН марки «Г».

Установлено, что использование гидроксида алюминия позволяет в широких пределах регулировать вязкость герметизирующих составов, при этом с уменьшением размера частиц гидроксида алюминия вязкость составов повышается. Использование гидроксида алюминия с минимальным размером частиц позволяет получать силоксановые герметики с наиболее оптимальным уровнем физико-механических и адгезионных свойств, однако с целью повышения термо- и огнестойкости герметиков наиболее предпочтителен гидроксид алюминия грубого помола.

1. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лапина А.Г. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2016. – № 4 (183). – С. 46-60.

СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПАРАФИНА И ЦЕРЕЗИНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

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

Твердые углеводороды нефти широко используются в качестве защитных покрытий для различных материалов. Твердые углеводороды нефти и композиции на их основе химически инертны, что позволяет их использовать для гидрофобизации различных материалов [1]. В качестве гидрофобизирующих добавок часто используют микронизированные воски или их водные дисперсии. Изготовление таких дисперсий из-за чрезвычайно высокого различия в полярности дисперсионной среды и дисперсной фазы требует выполнения целого ряда физико-химических условий. Диспергирование и стабилизация дисперсий гидрофобных веществ возможно с использованием ионогенных или неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В работе изучали получение водных дисперсий нефтяного парафина П-2 (ГОСТ 23683-89) и церезина 75 (ГОСТ 2488-79). В качестве стабилизатора использовался поливиниловый спирт, а в качестве ионогенного ПАВ использовался олеатмоноэтаноламина

На основании проведенных коллоидно-химических исследований установлены особенности получения водных дисперсий парафина и церезина [2]. Диспергирование расплава парафина с получением его устойчивой водной дисперсии успешно реализуется в растворе поливинилового спирта в присутствии гидротропной добавки (изопропилового спирта), увеличивающей устойчивость системы. Для диспергирования расплава церезина, характеризующегося более высокой вязкостью, чем расплав парафина, необходимо использовать анионоактивный ПАВ (олеатмоноэтаноламина). Полученные в приведенных условиях дисперсии нефтяных углеводородов сохраняют устойчивость при хранении не менее двух лет.

1. *Переверзев А.Н.* Парафиновые композиции. Обзорная информация. ЦНИИТЭ нефтехим, 1990. 52 с.
2. *Терешко А.Е., Голиков И.В., Индейкин Е.А.* Получение водных дисперсий парафина и церезина // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 6. С. 808 – 811.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОДНОВРЕМЕННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тоньшев Р.А., Мочалова Е.Н., Ахтямова С.С., Дебердеев Р.Я.
*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*
E-mail: tonshev.roman@yandex.ru

Модификация структуры трехмерной полимерной матрицы позволяет изменять прочностные и деформационные характеристики получаемых полимерных материалов, а применение физической модификации (постоянным электрическим полем) в процессе отверждения – и их электретные характеристики.

В процессе совмещения синтеза полимера с процессом поляризации в постоянном электрическом поле были получены термоэлектреты на основе эпоксидного олигомера DER-331, модифицированного эпоксипуретановым олигомером ПЭФ-3А в соотношении 5 масс. %, отвердитель – полиаминоамид Л-20.

Влияние напряжения поляризации и продолжительности одновременного отверждения и поляризации на твердость термоэлектретов было исследовано на образцах, полученных при температуре 120°C, напряжение поляризации варьировали от 5 до 15 кВ. Увеличение напряжения поляризации до 10-15 кВ не приводит к увеличению твердости по Шору D термоэлектретов, однако поляризация в постоянном электрическом поле приводит к росту твердости по Шору D по сравнению с неполяризованными образцами аналогичного состава, полученными в таких же условиях. Увеличение продолжительности одновременного отверждения и поляризации приводит к росту твердости по Шору D как для неполяризованных образцов, так и для термоэлектретов: твердость по Шору D для неполяризованных образцов составляет 73.1; 72.2; и 72.9 усл. ед. – при продолжительности отверждения 1.5; 2.0 и 3.0 ч, для поляризованных – 76.1; 79.2 и 79.6 усл. ед. соответственно. Увеличение твердости по Шору D может быть объяснено ростом частоты пространственной сетки трехмерной полимерной матрицы, который в густосетчатых эпоксидных полимерах сопровождается улучшением их физико-механических характеристик, в частности твердости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОГО ПВХ

Тужиков О.О., Буравов Б.А., Бочкарёв Е.С.,
Солодовникова К.В., Гаджиев Р.Б.

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: byravov@ya.ru*

Динамический механический анализ (ДМА) является чувствительным и эффективным термомеханическим методом для определения вязкоупругих свойств полимерных композиционных материалов. Которые определяются молекулярным строением и надмолекулярными взаимодействиями. В полимерных материалах подвижность молекул и их межмолекулярное взаимодействие функционально зависят от температуры, которая оказывает влияние на величины динамических модулей и коэффициента демпфирования. Нами были исследованы олигомер-полимерные растворы, полученные путем растворения 1, 3 и 5% масс. ПВХ в эпоксиолигомере ЭД-20 отвержденные ПЭПА и малеиновым ангидридом (МА). Растворы получали с применением микроволнового излучения (МИ) с целью ускорения процесса и получения гомогенных растворов. После отверждения в течение 24 часов полученные образцы подвергали 2-х часовому термостатированию при температуре 80°C и после «отдыха» не менее 24 часов подвергали динамическому механическому исследованию в диапазоне температур 20-150°C методом пенетрации индентора. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении количества растворенного полимера значительно увеличивается область «застеклованного» состояния композита. Показано, что ПВХ находясь в растворенном виде в олигоэпоксиде, способен формировать пространственную структуру «ПВХ-ПЭПА» внутри сшитой олигоэпоксидной матрицы, увеличивая температуру стеклования конечного материала.

1. *Динамический механический анализ отверждённых полимерных систем на основе растворов ПВХ в эпоксидной смоле / Тужиков О.О. и др. // Известия ВолгГТУ. - Волгоград, 2018. - № 12 (222) Ноябрь. - С. 114-126.*

УПРАВЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТЬЮ КРАСИТЕЛЕЙ, ВВЕДЕНИЕМ В ИХ СТРУКТУРУ ОЛИГОМЕРНЫХ ФРАГМЕНТОВ

Хромов А.В., Воробьев А.Н., Платонов Е.А., Бакореза Г.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
E-mail: Arkadiy18@ya.ru

Растворимость красителей обычно определяется природой хромофоров различного строения. Очень часто для увеличения растворимости в структуру хромофора вводят короткие алкильные фрагменты с числом атомов углерода от 2 до 8. Такой способ требует синтеза модифицированных хромофоров нужного строения, что затрудняет получение красителей с нужной растворимостью и ограничивает пределы регулировки растворимости.

Если задачу обеспечения нужных колористических свойств и растворимости разбить на две независимые задачи, которые решаются отдельно, то можно существенно расширить пределы регулирования растворимости, имея при этом необходимые колористические свойства красителя – цвет, оттенок, термостойкость, светостойкость.

Такая задача решается с помощью разделения структуры красителя на две части: Хромофорную и Олигомерную, ковалентно связанные между собой. Хромофорная часть обеспечивает колористические свойства, а Олигомерная, растворимость в различных растворителях и полимерных материалах.

Изменяя строение и молекулярную массу олигомерной части можно в широком диапазоне менять растворимость такого гибридного красителя в различных средах: различных растворителях, связующих, полимерах. В случае молекулярной массы 300 - 500 Да могут быть получены красители с растворимостью 10-50% даже в алифатических углеводородах. Такие красители представляют собой аморфные вещества, устойчивые к кристаллизации из раствора

Также олигомерная часть может нести дополнительные функциональные группы, обеспечивающие активность такого красителя в реакциях полимеризации. Но даже неактивная олигомерная часть при молекулярной массе всего красителя более 2-3 тысяч позволяет получить миграционноустойчивые окраски в большинстве полимеров. При этом растворимость такого красителя в полимере может достигать 50%.

Окрашенные таким способом полимеры не теряют своих физико-механических свойств, и при этом могут быть оптически прозрачны.

Работа выполнена при поддержке проекта 5-100 РУДН.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФТАЛАТНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПВХ-МАТЕРИАЛА

Черезова Е.Н., Медведев А.Н., Черезова М.Е.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия
E-mail: cherezova59@mail.ru*

Для пластификации ПВХ широко используется диоктилфталат (ДОФ). Его недостатком является миграция на поверхность ПВХ-изделия в ходе длительной эксплуатации при повышенных температурах, что приводит к потере требуемых свойств изделия. В качестве альтернативы в работе рассмотрены пластификаторы диоктилтерефталат (ДОТФ) и диизононилфталат (ДИНФ). Основным критерием оценки эксплуатационных свойств композиции использован метод теплового старения в условиях принудительной вентиляции (ГОСТ ИЕС 60811-1-2-2011). Установлено, что предпочтительным комплексом показателей обладают композиции, в которых использован пластификатор ДИНФ или смесь ДИНФ и ДОТФ в соотношении 1:1 (по массе).

Таблица 1. Влияние пластификаторов на свойства ПВХ-пластиката

Состав композиции	Номер композиции				
	1	2	3	4	5
ПВХ	100	100	100	100	100
ДОФ	40	-	-	20	-
ДОТФ	-	40	-	20	20
ДИНФ	-	-	40	-	20
Олигосилоксан Пластисил-4 [производство ООО «ВЕСТА»]	10	10	10	10	10
Mg(OH) ₂ /Al(OH) ₃	30/30	30/30	30/30	30/30	30/30
Гидромагнезит: хантит (1:1)	20	20	20	20	20
КИ (ГОСТ 12.1.044), %	30.4	30.5	30.6	30.4	30.5
Плотность дыма (ГОСТ 24632):					
- горение	175	173	169	172	170
- тление	130	130	123	130	126
Прочность при разрыве, МПа	14.9	15.0	15.0	14.8	15.1
Отн. удли. при разрыве, %	251	249	252	254	250

ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИОННЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКИ-3

Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия*

E-mail: nshugurova@rambler.ru

Анализ принципиального состава бреккерных резин ведущих мировых фирм показывает, что их изготавливают на основе натурального и синтетического каучука с применением промоторов адгезии- кобальтсодержащих соединений, которые позволяют существенно повысить стойкость резино- металлокордной системы к воздействию агрессивных сред - влаги, солей и других факторов. Эксплуатационные свойства бреккера в значительной степени определяются адгезионными свойствами металлокорда и обкладочных резин. Причиной понижения их может служить миграция кислорода, влаги в зону бреккера, чему способствует небольшая толщина протектора.

Проведены исследования в области разработки промоторов адгезии для крепления резины к стальному металлокорду. В качестве промоторов адгезии использовали блокированный изоцианат – 2,4-дифенилкарбамидотолуол и 2-изоцианато-4 фенилкарбамидотолуол, получаемый реакцией взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата и анилина.

Синтезированные добавки идентифицировали методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, далее их использовали в качестве модификаторов резиновой смеси на основе синтетического изопренового каучука для повышения адгезии резин к металлокорду. Наблюдалось увеличение адгезионной прочности для смесей с исследуемыми добавками после старения.

1. *Van Ooij, W.J.* Mechanism and theories of rubber adhesion to steel tire cords - an overview. *Rubber Chemistry and Technology*, 1984. V. 57. I. 3. P. 421-456.
2. *Hotaka, T.*, ets. Effect of compound ingredients on adhesion between rubber and brass-plated steel cord, *Rubber Chemistry and Technology*. 2005. V.78. I. 2. 05-06 P.175-187.
3. *R.N. Aznabaev*, ets. Synthesis of 2,4 difenilkarbami-dotoluene and its use for modifying the rubber. *Butl. Comm.* 2016. T. 48. № 12. С. 133-137.

SOME PROPERTIES OF PHASE TRANSITIONS IN POLYMER SOLUTIONS WITHIN STRAINABLE POROUS MATRICES

Shishulin A.V., Fedoseev V.B.

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry
of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia
E-mail: chichouline_alex@live.ru*

New composite and hybrid materials with microscopic pores filled with liquids have a wide range of technological applications [1]. Phase equilibria in liquid solutions within such pores, which affect most of physical properties of such materials, are complicated due to a set of specific effects [2,3]. The influence of strain of porous media on phase equilibria in stratifying polymer solutions within micropores have been simulated by means of equilibrium chemical thermodynamics using the example of liquid stratifying polybutadiene-polystyrene mixtures. It has been assumed that a *core-shell* structure emerges within a pore at equilibrium, and the compositions and volumes of co-existing phases have been obtained by minimizing the Gibbs function of the system including the energy contributions of all interfaces. The Gibbs function for the considered system has been constructed according to the Flory-Huggins model [1]. In a *core-shell* structure, two heterogeneous states are possible, differing in mutual positions of co-existing phases [2,3]. In a bulk system, both states have equal energies; in systems of a limited volume, the state with a polybutadiene-rich *shell*-phase becomes metastable. Within microscopic pores, equilibrium phase compositions in both states are different from each other as well as from the ones of the bulk system. We have shown that a strain of a matrix which influences on pore shapes, determines mutual solubilities of components within a pore, equilibrium volume ratios of co-existing phases and their thermodynamic stability. High strains of a matrix lead to suppressing the stratification while every composition up to the equimolar one becomes thermodynamically stable. *The mathematical model has been created by A.V. Shishulin under the state task for IOMC RAS and with a financial support from the RFBR (pr. № 18-08-01356A). V.B. Fedoseev who has introduced the thermodynamic basis of the model, acknowledges the support from the RSF (pr. №15-13-00137-P).*

1. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // Tech. phys. lett. 2019. V. 45. № 14. P. 9.
2. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. // Phys. solid state. 2018. V. 60. P. 1398.
3. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. // J. mol. liq. 2019. V. 278. P. 363.

ФОТОСОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛ МЕТАКРИЛАТОВ С ДИМЕТАКРИЛОВЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Юдин В.В.¹, Ковылин Р.С.¹, Батенькин М.А.¹,
Зайцев С.Д.², Чесноков С.А.¹

¹*ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия*

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

E-mail: yudin@iomc.ras.ru, sch@iomc.ras.ru

В последнее время вызывают большой интерес процессы фазового разделения, протекающие во время полимеризации, т.к. благодаря им появляется возможность синтеза различных полимерных материалов. Нами были получены пористые полимерные материалы с системой открытых связанных пор методом фотополимеризации под действием видимого света, и было показано, что фазовое разделение происходит при модуле разницы параметров растворимости компонентов фотополимеризующейся композиции более 3 МПа. На основе полученных полимеров были синтезированы композиционные материалы со взаимопереплетенными полимерными каркасами путем введения другого полимеризующегося состава в систему связанных пор.

Было предположено, что можно подобрать такой метакриловый мономер, который бы успевал выпадать в фазу во время полимеризации диметакрилата и только после этого заподимеризовывался сам, образуя полимерную фазу, приводя к образованию композиционного материала со взаимопереплетенными каркасами в одну стадию. Были получены серии материалов из диметакриловых олигомеров ОКМ-2, МДФ-2 и метакриловых мономеров изо-децилметакрилат, лаурилметакрилат, для которых было изучено светопропускание, морфология поверхности, прочностные свойства. Установлено, что светопропускание уменьшается с 90 до 0% с увеличением содержания метакрилового мономера до 50 масс.%, затем, с дальнейшим увеличением концентрации, возвращается в исходное значение. При прерывании процесса полимеризации на стадии сформировавшейся диметакриловой сетки и удалении непрореагировавшего метакрилового мономера происходит образование пористого полимерного материала, что свидетельствует о разделении фаз в этих системах.

Работа выполнена в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН».

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Эдельштейн О.А.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия,

E-mail: oae47@mail.ru

Изучены системы дивинилового эфира этиленгликоля, гидрохинона, п-дивинилбензола, дивинилсульфида и метилметакрилата, акрилонитрила, малеинового ангидрида, диметил(этил) фумарата(малеината). Исследована кинетика реакции методом термометрии, проведен золь-гель по ходу процесса. Параллельно анализировались составы сополимеров, содержание в них непрореагировавших (повешенных) двойных связей. По результатам исследований можно сделать вывод о том, что дивиниловый эфир гидрохинона при сополимеризации с акрилатами можно рассматривать как модельный дивиниловый мономер: 1) не образующий сочетаний своих звеньев в цепях макромолекул с моновиниловыми мономерами при радикальной сополимеризации; 2) определены условия, при которых, являясь “сшивателем”, он одновременно ингибирует и развитие сетчатой структуры сополимеров, т.е. представляет собой “сшиватель” с ингибирующими свойствами. Модифицируя сополимеры ДВЭГ-стирол через введение ионогенных групп в стирольные звенья, получили новые эффективные флокулянты со специфической конфигурацией макромолекул. Диметил(этил) фумараты(малеинаты) - п-ДВБ: при эквимольном и стехиометрическом соотношении мономеров (способ приготовления сополимеров - суспензионная полимеризация в геле в присутствии растворителей) формируется пористая структура с общим объемом пор $3.3 \text{ см}^3/\text{г}$ и более, что может быть следствием однородной, плотносшитой структуры сополимеров. Сополимер диэтилфумарата- п-ДВБ, полученный при эквимольном соотношении мономеров, эффективно разделяет спирты, алканы, ароматические соединения и может служить сорбентом для газовой хроматографии. При гидролизе эфирных групп сополимеров образуются карбоксил содержащие сетки, в молекулярной структуре которых звенья с парой карбоксильных групп чередуются со звеньями п-ДВБ. Эти матрицы отличаются повышенной селективностью в разделении аминокислот и пептидов по сравнению с акрилатными катионитами. Система АН-ДВС, среди других изученных, перспективна для создания матриц с участием малоизученного сшивателя-ДВС, т.к. обеспечиваем максимальное вхождение в сополимер звеньев ДВС, исключая циклизацию его звеньев. Охарактеризованы сорбенты на основе АН и ДВС.

*Природные олигомеры.
Экологические аспекты
использования олигомеров.
Олигомеры и полимеры в
медицине и биологии*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ НА МОДЕЛИ IN VITRO.

Алейник Д.Я.¹, Егорихина М.Н.¹, Рубцова Ю.П.¹, Чарыкова И.Н.¹,
Ковылин Р.С.², Юдин В.В.², Чесноков С.А.²

¹ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России, Нижний Новгород, Россия

²ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия

E-mail: daleynik@yandex.ru

Разработка полимерных материалов для костной пластики является одним из трендов современной медицины. Важнейшее преимущество синтетических материалов с одной стороны - возможность промышленного изготовления большого количества изделий с длительным сроком хранения, не требующих специальных условий температуры и влажности, а с другой – способность формирования индивидуальных имплантов с заданной пористостью.

Впервые методом фотополимеризации видимым излучением композиций олигокарбонатдиметакрилат ОКМ-2 – диалкилфталат (диэтил-, дибутил-, диоктил- и динонилфталат) синтезированы макропористые полимерные монолиты с системой открытых связанных пор. Представлены результаты первого этапа доклинических исследований полученных полимерных материалов на модели in vitro.

Цитотоксичность материалов определяли с помощью стандартного МТТ – теста. В качестве тестовой культуры использовали охарактеризованную культуру МСК жировой ткани свиньи 3-4 пассажа. Адгезию, жизнеспособность и пролиферативную активность клеток на материалах оценивали методом флуоресцентной микроскопии на многофункциональном фотометре-имиджере Cytation 5 (BioTek, USA) с помощью прижизненной окраски флуорохромами Hoechst 3334 (BD Pharmingen™) и Calcein AM (BD Pharmingen™).

Полученные материалы не были цитотоксичны. МСК хорошо адгезировались на поверхности материалов, сохраняя типичную морфологию. Распределение клеток на поверхности образцов отчетливо зависело от ее рельефа. Клетки сохраняли жизнеспособность и пролиферативную активность. В процессе культивирования (до 7-8 суток) количество клеток на образцах прогрессивно увеличивалось.

Результаты исследования демонстрируют перспективность пористых полимеров для дальнейших доклинических исследований и разработки материалов для костной пластики.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 18-13-00434.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ФИБРИНОВОГО КЛЕЯ И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ОСНОВЫ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ КЛЕТОК

Багаева В.В.^{1,2}, Енукашвили Н.И.^{1,2,3,4}, Савинцев А.М.^{1,2,3}, Сорокин И.В.², Котова А.В.^{1,2,4}, Золина Т.Л.¹, Шумев А.Н.¹, Супильникова О.В.^{1,2}

¹ООО «Покровский Банк Стволовых Клеток», СПб, Россия

²СЗГМУ им. Мечникова, СПб, Россия

³СПб ГБУЗ "Городская Покровская больница", СПб, Россия

⁴ИНЦ РАН, СПб, Россия

E-mail: bagvag@mail.ru

Введение. Одним из перспективных подходов для лечения обширных повреждений кожных покровов и прилегающих мягких тканей, а также поврежденной хрящевой поверхности является использование биотрансплантатов. Для создания трансплантата нужной формы и консистенции, доставки клеток, удержания их на месте инъекции, создания оптимальной среды для роста, а также для усиления лечебного эффекта от применения МСК используются различные поддерживающие матрицы (т.н. скаффолды). Клеточной компонентой для биотрансплантатов могут служить фибробласты (ФБЧ), хондроциты или мезенхимные стромальные клетки (МСК) (аутологичные или аллогенные). Подбор клеточного материала и носителя зависит от заболевания и происходит индивидуально.

Цель исследования. Разработка биотрансплантатов на основе скаффолдов с разными физическими и химическими свойствами, в том числе гидрогелей на основе различных компонентов, а также оценка их влияния на МСК и ФБЧ.

Результаты. В ходе работы были рассмотрены и подобраны оптимальные параметры получения гидрогелей на основе гиалуроновой кислоты (ГК) или аутологичной обогащенной тромбоцитами плазмы (PRP), а также полимеризующийся гель на основе аутологичного фибрина и аллогенного фибрина из плазмы пуповинной крови. Было показано отсутствие отрицательного влияния гидрогелей и ФК. При культивировании в рассматриваемых образцах сохраняется иммунофенотип МСК, подвижность и высокий пролиферативный потенциал, а также способность дифференцироваться в хондрогенном направлении.

Выводы: Рассматриваемые материалы возможно использовать в качестве матриц для адресной доставки клеток.

СИНТЕЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ТРИГЛИЦЕРИДОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А.,
Гудзенко Н.В., Шевченко В.В.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Киев, Украина*

E-mail: avbarants@ukr.net

Исследованы кинетические закономерности синтеза хлорсодержащих производных растительных масел на основе эпоксицированного соевого масла и хлорсодержащих органических кислот. Установлено, что олигомеры на основе эпоксицированного соевого масла и уксусной, монохлоруксусной или трихлоруксусной кислот имеют молекулярные массы 4100, 4500 и 3600, а также содержат низкомолекулярную фракцию (ММ - 1850, 2026 и 1600), соответственно.

Методом ИК-спектроскопии при высоких температурах изучены структурные изменения в олигомерах на основе эпоксицированного соевого масла и уксусной или трихлоруксусной кислот. Исследования проводились в термоячейке. Показано, что, при выдержке образцов при температуре 200°C в течение 1 часа, в области поглощения C=O групп в спектре хлорсодержащего олигомера происходят значительные изменения. Уменьшение интенсивности полос поглощения C=O сложноэфирных групп с максимумами 1744 см⁻¹ и 1763 см⁻¹ и, соответственно, образование новой полосы C=O с максимумом 1812 см⁻¹) свидетельствует об изменении структуры данного олигомера.

Исследование термических характеристик полученных олигомеров методами ДСК, ТГА и ДТА показали высокую устойчивость хлорсодержащих олигомеров к действию повышенных температур. Так, по данным ТГА температура начала разложения хлорсодержащих олигомеров - 300°C, температура термического разложения - 400°C (50% потеря массы), полное разложение образцов происходит при температуре 460°C, что на 100°C выше аналогичных материалов, полученных при использовании уксусной кислоты.

Установлено, что образцы хлорсодержащих олигомеров являются самозатухающими, они горят в пламени, при вынесении из пламени гаснут через 2-3 секунды. Поэтому эти олигомеры можно отнести к материалам, которые могут применяться в огнеопасных условиях эксплуатации.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: ФОТО-, ЛАЗЕРНЫЕ МЕТОДЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Бардакова К.Н.^{1,2}, Минаев Н.В.¹, Шпичка А.И.², Тимашев П.С.^{1,2}

¹*Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и Фотоника" РАН, Троицк, Москва, Россия*

²*Институт регенеративной медицины ФГАОУ ВО Первого МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия*

E-mail: arie5@yandex.ru

Аддитивные технологии или 3D-печать – процесс послойного изготовления трехмерных объектов любой необходимой геометрии на основе цифровой модели. Эта динамично развивающаяся группа технологий стала мировым трендом XXI века, благодаря таким уникальным характеристикам, как возможность проектирования изделий различной формы и назначения, простота оборудования и сокращение времени выпуска новой продукции. В ряде случаев 3D-печать позволяет полностью отказаться от традиционных методов, которые используют не наращивание, а удаление материала, и тем самым сэкономить до 90% исходного материала, снизить нагрузку на окружающую среду, увеличить маржинальность производства.

Перспективными направлениями развития современных аддитивных технологий являются фото- и лазерные методы 3D-печати, когда для послойного формирования объектов используется ультрафиолетовое и/или лазерное воздействие, как правило на различные фоточувствительные полимерные композиции.

В представленном докладе рассмотрены фото- и лазерные методы формирования трехмерных структур различных масштабов (от десятков микрон до нескольких сантиметров) – цифровая светодиодная проекция, лазерная стереолитография и микростереолитография на основе эффекта двухфотонного поглощения, лазерный принтинг и спекание.

В докладе сделан фокус на полимерные материалы и конструкции из них для биомедицины, также рассмотрено формирование термостойкий трехмерных объектов для сложных условий эксплуатации (повышенные температуры, агрессивные среды).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06059.

ТРЕХМЕРНЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ

Бардакова К.Н.^{1,2}, Минаев Н.В.¹, Епифанов Е.О.¹, Пискун Ю.А.³,
Фалетров Я.В.³, Костюк С.В.^{2,3}, Тимашев П.С.^{1,2}

¹Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и
Фотоника" РАН, Троицк, Москва, Россия

²Институт регенеративной медицины ФГАОУ ВО Первого МГМУ
им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия

³Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

E-mail: arie5@yandex.ru

Остеомиелит – это разрушительное инфекционно-воспалительное заболевание костной ткани. Из-за трудного искоренения инфекции рекомендации по лечению остеомиелита обычно предполагают долгосрочную антибактериальную терапию и проведение хирургической операции. Альтернативным методом лечения остеомиелита является использование трехмерных матриц (англ. *scaffold*) или биоматериалов-носителей антибиотиков. Однако применение таких матриц ограничено неоднородностью загрузки в матрикс антибиотиков и относительно быстрым их высвобождением (эффект *burst-release*).

В работе предложен способ обойти это ограничение с помощью получения модифицированных конъюгатов антимикробных веществ (ванкомицина и ципрофлоксацина) для ковалентного включения их в полимерную матрицу при лазерном воздействии. При этом разработанные протоколы химической модификации не только увеличили гидрофобность антибиотиков, но также, благодаря введению в их структуру фоточувствительных групп, позволили провести лазерное отверждение методом двухфотонной стереолитографии с высокой эффективностью без использования фотоинициатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках научных проектов № 19-52-04020 и № X19PM-034.

БИОПОЛИМЕРЫ «ЛИОПЛАСТ»® ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ ХИРУРГИИ

Волова Л.Т.

ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России, г. Самара, Россия

E-mail: volovalt@yandex.ru

Биоимплантаты «Лиопласт»® из костной ткани представляют собой природные натуральные биополимеры. Получают их по оригинальной запатентованной методике из губчатой костной ткани человека с применением комплекса физических факторов для обработки донорской спонгиозы. Оценку трехмерной структуры поверхности аллоимплантатов проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния и общеморфологическими методами.

Состав компонентов костной ткани после их специальной обработки определяли с помощью РЭМ, биохимических и химических методов, а также путем протеомного анализа.

Использование рамановской спектроскопии для скрининга поверхности нашего биополимера по основным показателям костной ткани, определило присутствие в нем комплекса природных органических веществ: коллагена, фибронектина и витронектина, применяемых в клеточной биологии для создания адгезивных поверхностей, объясняет хорошую адгезию клеток к поверхности трабекул и быстрое заселение ими сложной трехмерной биоструктуры.

Наличие живых светящихся зеленых клеток на биополимере идентифицировали с помощью набора Live/Dead при флуоресцентной микроскопии и ЛДГ-теста. Присутствие в его составе TGFβ-фактора объясняет характер спонтанной дифференцировки хондробластов в более зрелые формы. Уникальная трехмерная структура и биохимический состав биополимера «Лиопласт»® делают его своеобразным биореактором (такой Cell-House) и индуктором хондрогенеза.

Деминерализованная спонгиоза «Лиопласт»® широко и успешно применяется в клинической регенеративной медицине, в стоматологии, травматологии, ортопедии, офтальмологии, оториноларингологии с целью индуцирования неоостеогенеза. Она показала себя эффективным материалом при создании клеточных и бесклеточных продуктов для хондропластики, а также в новой биологической модели для исследований в области космической биологии и медицины.

АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРЫ С БАКТЕРИЦИДНОЙ И ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Вортман М.Я.¹, Лемешко В.Н.¹, Чуенко А.И.², Руденко А.В.³,
Коптева Ж.П.², Шевченко В.В.¹

¹*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*

²*Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины*

³*Институт урологии НАМН Украины*

Киев, Украина

E-mail: vmar1962@i.ua

В литературе известны полигуанидины, полученные высокотемпературной конденсацией диаминов, например, гексаметилендиамина с гуанидинийхлоридом, используемые в качестве бактерицидных и фунгицидных препаратов к штаммам бактерий, вирусам, грибам. С целью усиления данных свойств, упрощения и удешевления процесса синтеза представляется перспективным получение реакционноспособных функциональных гуанидинийсодержащих олигомеров с алкильными радикалами различной длины в своём составе.

В настоящей работе разработан метод синтеза олигомерных алкилзамещенных гуанидинийбромидов с радикалами C_7H_{15} -, $C_{10}H_{21}$ -, которые были получены разными способами, и исследованы их бактерицидные и фунгицидные свойства. По первому способу проводили реакцию между гуанидином и алкилбромидом с последующим взаимодействием с олигоэпоксидом, по второму получали гуанидинсодержащий олигоэфир с последующей обработкой алкилбромидом. Получены олигомерные водорастворимые алкилгуанидинийбромиды различной молекулярной архитектуры, строение которых подтверждено ИК- и 1H ЯМР спектрами.

Антимикробную и фунгицидную активность олигомеров определяли стандартным диско-диффузным методом. Показано, что олигомеры проявляют фунгицидную и антимикробную активность по отношению к исследованным тест-культурам и микроскопическим грибам, зоны задержки роста бактерий и грибов находятся в пределах 20-30 мм, эти значения соотносимы с таковыми для полигексаметиленгуанидинийхлорида. Полученные гуанидиниевые олигомеры перспективны как дезинфектанты для отделки помещений и как фунгициды в качестве добавок в полимерные композиты.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ КАРБонИЗОВАННЫХ РАСТИТЕльНЫХ МАСЕЛ

Гудзенко Н.В., Баранцова А.В., Бусько Н.А., Грищенко В.К.,
Филиппович А.Ю.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Киев, Украина*

E-mail: gudn@bigmir.net

Целью данного исследования была разработка функционализированных олигомеров на основе карбонизированных растительных масел.

В данной работе синтезированы карбонизированные растительные масла (КРМ), содержащие циклокарбонатную группу, на основе соевого (ЦК СМ) и льняного масла (ЦК ЛМ). Определены оптимальные условия синтеза олигоциклокарбонатов (ОЦК) масел (тип и концентрация катализатора, температура и время реакции).

На основе карбонизированных растительных масел и аминов разной химической природы были получены полиуретаны безизоцианатным методом.

Установлено, что синтезированные ОЦК неограниченно совмещаются с эпоксидиановой смолой (ЭС) DER331. Методом ИК-Фурье спектроскопии была исследована кинетика отверждения КРМ ЦК СМ. Изучены эпокси-циклокарбонатные системы отвержденные полиаминым отвердителем одностадийным (одновременное смешивание всех компонентов) и двухстадийным методами (предварительное получение уретанамина и дальнейшее отверждение эпоксидного олигомера).

Модификация эпоксидов ЦК СМ приводит к улучшению физико-механических характеристик отвержденных композитов (повышению прочности при растяжении, относительного удлинения образцов). Зависимость прочности при растяжении и прочности при сжатии модифицированных композитов от соотношения ЭС и ЦК СМ имеет экстремальный характер. Для всех композитов отвержденных разными аминами (алифатических - диэтилентриамин (ДЭТА), алициклических, аминокислот, полиаминоамидов) наблюдается значительное повышение ударной вязкости, которые в некоторых случаях повышается в 6-8 раз.

Установлено, что изменяя природу аминных отвердителей, можно регулировать кинетические, механические и технологические свойства эпоксидных композитов. Модификация эпоксидов карбонизированными растительными маслами приводит к снижению температуры стеклования для образцов, содержащих от 20 до 40% ЦК СМ.

SYNTHETIC MATERIALS FOR OPTIMIZING GENE TRANSFER IN VIVO

Deev R.V., Bozo I.Ya., Isaev A.A.

*Ryazan State Medical University named after academician I.P. Pavlov,
Ryazan, Russia,*

*Humasn Stem Cells Institute, Moscow, Russia, Histograft Co., Ltd.,
Moscow, Russia*

E-mail: romdey@gmail.com

In the course of the oral report, theoretical directions for the development of synthetic materials to optimize gene transfer in tissues *in vivo* will be presented. This is especially true for therapeutic genetic constructs that are characterized by low chances of getting inside the cell. The basis of the oral report will be technologies developed for regenerative medicine.

The authors will talk about their own experimental data and the results of their own clinical studies.

СКАФФОЛД НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ: СТРУКТУРНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Егорихина М.Н.¹, Алейник Д.Я.¹, Рубцова Ю.П.¹, Чарыкова И.Н.¹,
Левин Г.Я.¹, Семенычева Л.Л.², Бугрова М.Л.¹, Захарычев Е.А.²,
Мухина П.А.², Бронникова И.И.²

¹*ФГБОУ ВО ПИМУ Минздрава России, Нижний Новгород, Россия*

²*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: egorihina.marfa@yandex.ru

Скаффолды играют ключевую роль в тканевой инженерии, обеспечивая успешные клеточные события и интеграцию тканеинженерной конструкции в организм пациента. В связи со своими уникальными свойствами и пластичностью в отношении различных модификаций широкое распространение получили скаффолды на основе биополимерных гидрогелей. Это определяет актуальность разработки новых поликомпонентных скаффолдов на основе природных полимеров и исследование влияния различных факторов на структурные, механические и биологические характеристики формируемых матриц.

Для формирования скаффолда (Пат. № 2653434 от 11.04.2017) использовали криопреципитат плазмы крови человека и коллаген I типа (бычий; морской). Клеточный материал – мезенхимальные стромальные клетки (МСК) жировой ткани человека. Исследование структуры скаффолдов – сканирующая и трансмиссионная электронная микроскопия. Механические характеристики скаффолдов определяли на УИМ AG-Xplus-0.5 (Japan). Контроль роста клеток – световая, фазово-контрастная и флуоресцентная микроскопия.

Охарактеризована внутренняя архитектура и механические характеристики гидрогелевых скаффолдов, полученных при сополимеризации компонентов плазмы крови и коллагена двух видов. Показано, что вид коллагена при сополимеризации с фибрином оказывает значительное влияние на структурные и механические свойства скаффолдов. Установлено, что МСК культивируемые в этих гидрогелях поддерживают жизнеспособность, типичную морфологию, высокую пролиферативную и секреторную активность. Полученные данные свидетельствуют, что гидрогелевые скаффолды на основе криопреципитата плазмы крови и коллагена станут хорошим выбором для культивирования и доставки клеток.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ КЛЕТОК IN VIVO МЕТОДОМ МРТ

Енукашвили Н.И.^{1,2}, Багаева В.В.^{2,3}, Боголюбов Д.С.¹, Боголюбова И.О.¹,
Харченко М.В.¹, Котова А.В.^{3,2,1}, Масленникова И.И.², Артамонов А.⁵,
Марченко Н.В.⁴, Миндукшев И.В.⁶, Коткас И.Е.²

¹*ФГБУН Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Северо-Западный государственный медицинский университет
им. И.И. Мечникова, Санкт-Петербург, Россия*

³*Покровский Банк стволовых клеток, Санкт-Петербург, Россия*

⁴*НИИ детских инфекций, Санкт-Петербург, Россия*

⁵*Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия*

⁶*ФГБУН Институт эволюционной физиологии и биохимии
им. И.М. Сеченова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: nie@newmail.ru

Для проведения фундаментальных исследований, а также доклинических и клинических исследований биомедицинских клеточных продуктов требуется надежный метод исследования биораспределения *in vivo*. Для мелких лабораторных животных (крыса, мышь) обычно используют методы визуализации, основанные на явлении люминисценции. Для крупных организмов таких, как человек, магнитно-резонансная томография (МРТ) является оптимальным методом визуализации клеток *in vivo*. Для их отслеживания методом МРТ необходимо введение в живые клетки контрастирующих агентов, например, суперпарамагнитных частиц (SPION) оксида железа Fe₃O₄.

Цель работы. Разработка протокола мечения клеток SPION для визуализации *in vivo* с помощью применяемых в клинике 1Т и 1.5Т МРТ-сканеров.

Материалы и методы. Размеры частиц оценивали с помощью методов динамического рассеивания света. Мезенхимные стромальные клетки (МСК) получали из периваскулярного пространства пупочной вены у новорожденных при наличии информированного согласия. Определяли иммунофенотип, дифференцировочный потенциал, способность к пролиферации, миграции и возможность криоконсервации меченых клеток. Ультраструктуру клеток исследовали методами электронной микроскопии (ЕМ). Внутриклеточный транспорт везикул исследовали методами иммуногистохимии.

Результаты. Начальный размер частиц после обработки ультразвуком составлял 100 нм. Через 2 мин. после остановки перемешивания SPION формировали агрегаты со средним диаметром 1 мкм, и далее размер агрегатов оставался без изменений. Клетки визуализировались методами МРТ и при этом не изменяли своих свойств при концентрации SPION 30-300 мкг/мл. Очищенные методом магнитной сепарации клетки сохраняли жизнеспособность ($95\pm 2\%$), способность к пролиферации и миграции, а также иммунофенотип МСК. Клетки сохраняли SPION при криоконсервации, размораживании и последующем культивировании. При исследовании электронно-микроскопическими методами показано сохранение ретикулярного ядрышка с выраженными фибриллярными центрами, плотным фибриллярным и гранулярным компонентами, что предполагает высокую активность ядрышка. В цитоплазме выявляли хорошо развитый ШЭР и свободные рибосомы, что подтверждает высокую активность белкового синтеза в клетках. SPION располагались в аутофагосомах и поздних эндосомах, но не в лизосомах или ранних эндосомах. Количество аутофагосом было одинаковым, как в меченых клетках, так и в контрольных. Меченые клетки визуализировали в тканях животных и человека с помощью 1.5 и 1Т томографов.

Заключение. Разработанный протокол может быть использован для введения в клетки SPION. Необходимы дальнейшие исследования для оценки влияния SPION на физиологию МСК.

СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ РЕГЕНЕРАЦИИ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СЕКРЕТОМА МЕЗЕНХИМНЫХ СТРОМАЛЬНЫХ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА И КОЛЛАГЕНА

Ефименко А.Ю., Сагарадзе Г.Д., Григорьева О.А., Басалова Н.А.,
Нимирицкий П.П., Кирпатовский В.И., Охоботов Д.А., Камалов Д.М.,
Акопян Ж.А., Камалов А.А., Ткачук В.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: efimenkoan@gmail.com

Многие заболевания ведут к утрате части функциональной ткани или даже целого органа, что ставит задачу замещения удаленной ткани другим материалом. Мультипотентные мезенхимные стволовые/стромальные клетки (МСК), регулирующие физиологическое обновление и регенерацию тканей, могут быть перспективным инструментом для решения этой задачи. Значительное число данных свидетельствует, что МСК жировой ткани человека секретируют многочисленные растворимые биоактивные факторы и внеклеточные везикулы, которые играют первостепенную роль в процессах регенерации и репарации тканей.

Основываясь на экспериментальных данных, нами получен новый биоматериал для замещения и стимуляции регенерации тканей, представляющий собой коллагеновый гель, в который включены компоненты секретома МСК жировой ткани человека. Нами было показано, что кондиционированная среда от МСК жировой ткани (КС-МСК) обладает значительным регенеративным потенциалом, способствует восстановлению ниш тканеспецифичных резидентных стволовых клеток, стимулирует восстановление кровоснабжения и иннервации тканей после повреждения, приводит к ускоренному заживлению ожоговых и механических ран, что было доказано на моделях *in vitro* и *in vivo*. Компоненты секретома МСК жировой ткани человека при введении в ткани способны активировать эндогенные процессы репарации за счет дополнительного привлечения стволовых и прогениторных клеток в область повреждения. КС-МСК является бесклеточным продуктом, что значительно повышает безопасность и улучшает перспективы применения ее клинического применения – отдельно или в комбинации с компонентами внеклеточного матрикса, среди которых одним из основных является коллаген. Мы разработали технологию производства субстанции на основе продуктов секреции

МСК жировой ткани человека, предложили подходы к ее стандартизации и контролю качества на основании анализа физико-химических, молекулярно-биологических и регенеративных свойств. Биоматериал на основе КС-МСК и коллагена был успешно апробирован на моделях заместительной цистопластики у кроликов и экспериментального крипторхизма у крыс, причем наблюдаемые эффекты были сравнимы с результатами введения самих МСК.

Таким образом, использование биоматериалов нового типа на основе продуктов секреции МСК человека является перспективным инструментом для стимуляции регенерации тканей и может быть во многих случаях более предпочтительным, чем клеточная терапия с применением МСК, для снижения клинических рисков и преодоления этических ограничений. Однако, учитывая комплексность состава и сложный механизм действия компонентов таких биоматериалов, необходимо использовать специально разработанные технологии их производства, стандартизации и контроля качества для повышения безопасности и эффективности этих продуктов и в итоге успешной трансляции их в клинику.

POLYMERS AS A MATERIAL FOR BONE GRAFTING

Kirilova I.A., Cherdanceva L.A., Samohin A.G., Anastasieva E.A.
Novosibirsk Research Institute of Traumatology and Orthopaedics
n.a. Ya.L. Tsivyan, Novosibirsk, Russia
E-mail: IrinaKirilova71@mail.ru

In traumatology and orthopedics, bone oncology, and maxillofacial surgery, various materials are used to replace bone defects. Bone tissue is a natural composite and consists of organic matter (collagen) - 25% of the mass of bone tissue; mineral component (inorganic salts) - 60-70%; cellular elements - osteoblastic cells (preosteoblasts, osteoblasts, osteocytes) and monocytic cells (osteoclasts) [1]. Materials for bone grafting by origin can be divided into biological (auto- and allomaterials, xenomaterials, biologically active molecules of protein and non-protein nature, possessing the properties of growth factors); artificial (synthetic) based on β -tricalcium phosphate, hydroxyapatite, various types of ceramics, calcium sulfate, biopolymers, etc.; composite (composites) is a mixture (composition) of several synthetic and / or biological materials to give them synergistic properties [1].

The material contributing to the implementation of bone restitution, must be identical in chemical composition and architectonics of bone properties (in the zone of intended implantation), simulate, resorb, osteoconductive, osteoinductive, replace with organotypic bone tissue, saturated with drugs to deliver them to the defect area (antibacterial or analgesic effect). Criteria for selection of osteoplastic material, depending on the type of bone grafting, allow a differentiated approach to their use in traumatology and orthopedics. Unfortunately, even today everything attempts to make artificial bone material suitable for clinical use and having a good physiological survival rate, biocompatibility and stability for a long time, have only relative success. It clearly demonstrates the superiority and complexity of the structures created by nature [2]

This work was supported by the state task. Reg.№ НИОКТР АААА-А18-118030690022-4.

1. Kirilova I.A. Bone tissue as a basis of osteoplastic materials for bone structure restoration. *Hirurgiâ pozvonočnika (Spine Surgery)*. 2011;(1):68-74. <https://doi.org/10.14531/ss2011.1.68-74>
2. Kirilova I.A., Sadovoy M.A., Podorozhnaya V.T. Comparative characteristics of materials for bone grafting: composition and properties. *Hirurgiâ pozvonočnika (Spine Surgery)*. 2012; (3):72-83. <https://doi.org/10.14531/ss2012.3.72-83>.

FLUORESCENCE LIFETIME IMAGING AND CHEMICAL MAPPING IN DEFINING LIVER FUNCTION

Kuznetsova D.¹, Rodimova S.¹, Reunov D.¹, Bobrov N.^{1,2}, Gulin A.³,
Vdovina N.¹, Zagainov V.^{1,2} and Zagaynova E.¹

¹*Privolzhsky research medical university, Nizhny Novgorod, RUSSIA.*

²*the Volga District Medical Centre of Federal Medical and Biological
Agency, Nizhny Novgorod, RUSSIA*

³*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, RUSSIA*

E-mail: daria.s.kuznetsova@gmail.com

Conventional techniques are insufficient to precisely describe the internal structure, heterogeneous cell populations and the dynamics of biological processes of the diseased liver. Currently, multiphoton microscopy with fluorescence lifetime imaging is actively introduced to biomedical research. This technic is extremely informative and non-destructive that allows studying of a large number of processes occurring inside cells and tissues, analyzing molecular cellular composition, as well as evaluating the state of connective tissue fibers due to their ability to generate a second optical harmonic. In this study we investigated metabolic changes and collagen fibers formation in the rat liver based on the fluorescence of the metabolic co-factors (NAD(P)H, FAD) and a second harmonic signal by multiphoton microscopy with FLIM and SHG mode. Moreover we studied ex vivo liver samples of patients with cirrhosis. We presented a separate analysis of NADH and NADPH to estimate the contribution of energy metabolism and lipogenesis in the metabolic changes. We showed differences between healthy and fibrotic liver based on the fluorescence of the metabolic co-factors NAD(P)H and FAD, their fluorescence lifetimes and the contributions by multiphoton microscopy with FLIM and SHG mode. All presented methods do not need additional staining of samples or the incorporation of any markers to study different parameters (metabolism, microstructure analysis, evaluation of fibrous structures, in particular collagen and elastin), which have pronounced changes in hepatocytes and their microenvironment with common pathological diseases of the liver. The data can be used to develop new criteria for the identification of hepatic pathology at the level of hepatocyte changes directed to personalized medicine in the future.

Acknowledgements - this work was supported by grant of the Russian Science Foundation № 19-15-00263.

ЦИКЛОКАРБОНАТСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРЫ ИЗ СОЕВОГО И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЕЛ ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ УРЕТАНОВ: СОСТАВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Левина М.А.¹, Забалов М.В.¹, Милославский Д.Г.², Тигер Р.П.¹

¹*Институт химической физики РАН, Москва, Россия*

²*Казанский национальный исследовательский университет, Казань,*

E-mail: mira_lev@mail.ru

Реакции циклокарбонатов с первичными аминами лежат в основе зеленой химии полиуретанов, предполагающей производство этих полимеров без использования высокотоксичных изоцианатов.

Олигомеры с циклокарбонатными группами можно получать из триглицеридов различных ненасыщенных кислот, содержащихся в растительных маслах (возобновляемое растительное сырье), путем их окисления и дальнейшей каталитической карбонизации под действием диоксида углерода.

Получены и охарактеризованы продукты карбонизации эпоксидсодержащих триглицеридов соевого (олигомер CSBO) и подсолнечного (олигомер CSFO) масел. Молекулярный состав и функциональность олигомеров установлены методом масс-спектрометрии. Основными являются триглицериды, в состав которых входят карбонизованные линолевая и олеиновая кислоты. Установлено наличие в олигомерах из подсолнечного масла 16 типов триглицеридов в разнообразных комбинациях, в отличие от 25 в олигомерах из соевого.

Изучены кинетические закономерности превращения циклокарбонатных групп CSFO и CSBO в гидроксиуретаны на примере модельной реакции их *n*-бутиламинолиза в диметилсульфоксиде. Все реакции протекают параллельно по двум каналам с участием одной и двух молекул амина. Реакционная способность обоих олигомеров из CSFO и CSBO примерно одинакова.

Аномальное поведение кинетических кривых аминолиза обусловлена разной реакционной способностью циклокарбонатных групп линолевого и олеинового фрагментов, что подтверждено результатами квантово-химических расчетов методом DFT (PBE/TZ2P) реакций присоединения метиламина к модельным циклокарбонатам.

Работа выполнена в рамках Госзадания (Тема V 45.5, 0082-2014-0015, № АААА-А17-117032750201-9) и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00146.

**РОЛЬ 3D-МАТРИКСОВ, ИМИТИРУЮЩИХ МИНЕРАЛЬНОЕ
ВЕЩЕСТВО РЕГЕНЕРИРУЮЩЕЙ КОСТНОЙ ТКАНИ, В
ФОРМИРОВАНИИ ГЕМОПОЭТИЧЕСКИХ НИШ,
ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ВАСКУЛЯРИЗАЦИЮ КОСТНОЙ ТКАНИ**

Литвинова Л.С.¹, Юрова К.А.¹, Шуплецова В.В.¹, Хазиахматова О.Г.¹,
Тодосенко Н.М.¹, Шаркеев Ю.П.³, Малащенко В.В.¹, Иванов П.А.¹,
Шунькин Е.О.¹, Прокин К.А.¹, Хлусов И.А.²

¹*Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, Россия,*

²*Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия,*

³*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия*

E-mail: larisalitinova@yandex.ru

Современные фундаментальные исследования в области биологии стволовых клеток убедительно доказывают важную роль ниш гемопоэтических стволовых клеток (ГСК), определяющих, в том числе, локальную васкуляризацию, в формировании костной ткани. Нишевые территории ГСК в костной ткани могут образовываться *de novo*, но условия их формирования неизвестны. Для определения физико-химических свойств имплантатов, необходимых для формирования ниш для ГСК, была разработана модель трехмерного культивирования мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток на подложках (10×10×1 мм³) из коммерчески чистого титана с шероховатым (Ra=2-5 мкм) кальцийфосфатным (КФ) покрытием. Клеточная линия ММСК жировой ткани человека (ММСК-ЖТ) была получена из липоаспирата человека (Разрешение № 7 от 09.12.2015 ЛЭК БФУ им. И. Канта). Число клеток, экспрессирующих молекулы CD105, CD73 и CD90 составляло не менее 95%, клеток, несущих маркеры CD45, CD34, CD20 и CD14 - не более 4%. Клетки инкубировали в стандартной культуральной среде DMEM/F12 (Gibco Life Technologies, США) 14 суток при 37°C, 100% влажности в атмосфере 5% CO₂. Иммунофенотипирование ММСК-ЖТ проводили на проточном цитометре MACS Quant (Miltenyi Biotec, Германия) с использованием «KALUZA Analysis Software» (BeckmanCoulter, США). Результаты статистически обработаны с помощью IBM SPSS Statistics 20.

Определение фенотипического профиля культуры после 14 дней сокультивирования ММСК-ЖТ с 3D-матриksom позволило выявить 2-

кратное увеличение ($p \leq 0.05$) числа клеток с фенотипом $CD45^+CD34^+CD14^+CD20^+$. Число клеток, несущих молекулы $CD73^+$, $CD90^+$, $CD105^+$ оставалось на уровне значений, полученных при оценке интактной 2D-культуры.

Таким образом, накопление ГСК, изначально присутствующих в первичной культуре ММСК-ЖТ, может свидетельствовать о появлении так называемых «остеобластных ниш», клетки которых активно продуцируют ангиогенные факторы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-75-00071).

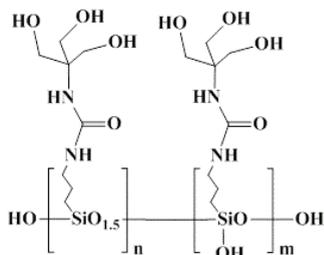
БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОНЬЮГАТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОФИЛЬНОГО СИЛОКСАНА В КАЧЕСТВЕ БИМОДАЛЬНОГО АГЕНТА БИОИМИДЖИНГА.

Любова Т.С.¹, Захарычева Н.С.², Захарычев Е.А.², Гришин И.Д.²,
Лермонтова С.А.¹, Ладилина Е.Ю.¹, Клапшина Л.Г.¹

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

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: eladilina@gmail.com*

На основе *N*-2-гидрокси-1,1-ди(гидроксиметил)этил-*N'*-3-триэтоксисиллилпропилмочевины получен водорастворимый силоксановый олигомер. Он не проявляет цитотоксичности и способен переводить в водную фазу нерастворимые в воде металлокомплексы и порфиразиновый краситель. Наночастицы олигосилоксана, имеющие размер 3–4 нм, могут содержать одновременно два компонента: порфиразин и тетраakis-(гексафторацетилацетонат) гадолиния Gd(HFAA)₄. Такие конъюгаты потенциально являются хорошими T₂ контрастерами, так как их поперечные парамагнитные эффективности γ₂ (24.1 л/ммоль·с) превышают продольные γ₁ (12.5 л/ммоль·с) и существенно



$$n : m = 3 : 1$$

$$M_N / M_W = 3500 / 4300$$

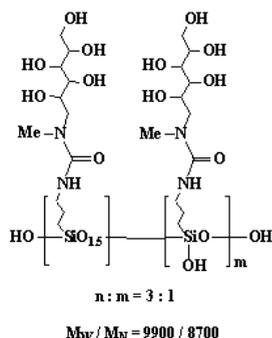
превышают значения γ₂ стандартных контрастных агентов, используемых в клинической диагностике (магневист, гадовист, примовист). Полимер, допированный люминофором, способен взаимодействовать с белками, вследствие чего интенсивность люминесценции порфиразина возрастает. Благодаря сочетанию флуоресцентных и парамагнитных свойств конъюгаты на основе олигосилоксана могут быть перспективны в качестве новых наноструктурированных агентов неинвазивной диагностики опухолей: во флуоресцентном и магнитно-резонансном биоимиджинге.

ОЛИГОСИЛОКСАН НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЛ-СОДЕРЖАЩЕГО МОНОМЕРА. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И БИОМЕДИЦИНСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Любова Т.С.¹, Захарычева Н.С.², Захарычев Е.А.², Гришин И.Д.²,
Лермонтова С.А.¹, Ладиллина Е.Ю.¹, Клапшина Л.Г.¹

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

Одностадийным «зеленым» способом на основе мономера, содержащего пять гидроксильных групп, получен водорастворимый олигосилоксан. В воде его частицы образуют мицеллы, оболочка которых состоит из полярных групп (карбамидных и пентагидроксигексильных), а ядро включает силоксановые цепи.



Силоксановые наночастицы, имеющие размер не более 100 нм, и проявляющие небольшую склонность к ассоциации, за счет нековалентных взаимодействий способны удерживать безметалльные люминофоры – тетрациано(тетраарил)порфиразины.

На основе олигосилоксана возможно получение интенсивно люминесцирующих устойчивых водных суспензий. Во взаимодействие с амидными и гидроксильными группами олигомера за счет водородного связывания вовлекаются не только нитрильные группы, центральные атомы азота макроцикла и кислородсодержащие заместители порфиразинов (наиболее эффективно – расположенные в пара-положении), но также и π -система арильных групп. Склонность частиц допированного олигосилоксана к образованию ассоциатов сохраняется, но размеры как самих частиц (71 против 99 нм), так и их агрегатов (175 против 264 нм) меньше, чем для недопированного олигомера. Допированные наночастицы эффективно взаимодействуют с белками крови и не проявляют цитотоксичности до 5 мг/л. Несмотря на отсутствие ковалентного связывания с красителем олигомер может быть использован в качестве «контейнера» для люминесцирующих веществ в биоимиджинге.

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ СОСУДИСТЫЕ МАТРИЦЫ МАЛОГО ДИАМЕТРА ИЗ МИКРОВОЛОКОН ПОЛИ(L-ЛАКТИДА)

Попрядухин П.В.^{1,3}, Попов Г.И.^{1,2}, Юкина Г.Ю.^{1,2}, Юдин В.Е.^{1,3}

¹*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,*

²*Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский
университет имени академика И.П. Павлова,*

³*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pavelnru@gmail.com

Сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смертности и инвалидизации во всем мире. Одним из методов лечения пациентов с заболеваниями системы кровообращения является хирургическое вмешательство, во время которого замещаются или шунтируются пораженные сосуды. В настоящее время в качестве таких заменителей используются аутологичные артерии, вены, консервированные гомо-, ксено-сосуды или синтетические протезы. Но ни один из них не удовлетворяет требованиям современной сердечно-сосудистой хирургии в полной мере, особенно если необходимо реконструировать сосуд малого диаметра, 4-6 мм или менее. Другим подходом к решению проблемы является получение тканеинженерных сосудистых трансплантатов, в которых используются биорезорбируемые полимерные матрицы. В рамках этого подхода необходимо получить полимерный каркас (матрицу) с определенными механическими, физическими и химическими свойствами, после имплантации матрицы в сосудистое положение клеточный материал организма-реципиента пролиферирует на нем и подвергается дифференцировке, образуя сосудистую стенку. Параллельно идет процесс биорезорбции матрицы, после постепенного полного разложения полимера, образовавшийся сосуд интегрируется с окружающими тканями в организме реципиента.

Нами были разработаны биорезорбируемые полимерные матрицы малого диаметра на основе нетканого материала из нано- и микроволокон поли(L-лактида), полученных методом электроформования. Используя микрососудистую хирургическую технику, полученные матрицы были имплантированы в брюшную аорту крысам, затем через равные промежутки времени они извлекались и исследовались гистологическими методами и с помощью электронной

микроскопии. Было показано, что через 1 мес. ткани реципиента полностью прорастают стенку трансплантата, а на внутренней поверхности образуется сплошной слой эндотелиальных клеток, препятствующих тромбообразованию в просвете сосуда. Через 3 мес. выявляются признаки биорезорбции полимерных волокон и их замена тканями реципиента, через 16 мес. эксперимента наблюдается полная биорезорбция трансплантатов с образованием тканей близких по своей структуре и свойствам к тканям нативных сосудов реципиента, при этом общая проходимость трансплантатов составила 93%. Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные тканеинженерные сосудистые матрицы для клинического применения.

Авторы благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку (грант № 19-73-30003).

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИЛАКТИДА, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Роговина С.З., Жорина Л.А., Кузнецова О.П., Прут Э.В.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
E-mail: s.rogovina@mail.ru

Создание биоразлагаемых полимерных материалов, распадающихся под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества, становится в настоящее время все более актуальным. Полиэфирьы, получаемые из природного сырья химическим - полилактид (ПЛА) или микробиологическим – полигидроксиалканоаты (полигидроксибутират) (ПГБ) путем, представляют собой альтернативу полимерам, синтезируемым из нефтяного сырья, и вызывают к себе все возрастающий интерес. Однако эти полимеры имеют ряд недостатков по сравнению с синтетическими полимерами, в частности присущие им жесткость и хрупкость, а также достаточно высокая цена сдерживают их широкое практическое применение. Кроме того, более дешевый полилактид в отличие от ПГБ, подвергается биоразложению только в активных средах (компосте или морской воде).

Получение композиций на основе ПГБ и полилактида позволяет с одной стороны, придать им биоразлагаемость и снизить стоимость, а с другой, в зависимости от условий получения и варьирования состава регулировать их свойства, что представляет собой перспективное направление в разработке новых композиционных материалов, отличительной особенностью которых является природное происхождение обоих компонентов.

В работе в условиях сдвиговых деформаций в смесителе Брабендер в присутствии пластификатора ПЭГ различной молекулярной массы (400, 600, 1000), увеличивающего пластичность композиций, получены смеси ПГБ-ПЛА различного состава. Методами ДСК и ТГА измерены теплофизические параметры исходных полимеров и их смесей при первичном и вторичном нагревании и установлено, что ПЛА и ПГБ являются несмешивающимися полимерами. Рассчитаны степень кристалличности и энтальпия плавления индивидуальных ПЛА и ПГБ и в композициях и показано, что вторичное нагревание приводит к снижению температур плавления и кристаллизации. Изучено влияние ПЭГ различной молекулярной массы на величины температурных

переходов и показано, что наибольшие изменения наблюдаются при использовании ПЭГ с наименьшей молекулярной массой.

При исследовании механических свойств композиций было установлено, что добавление ПЛА и пластификатора ПЭГ различной молекулярной массы приводит к уменьшению модуля упругости E , возрастанию предела прочности σ_p и удлинения при разрыве ϵ_p , особенно при введении ПЭГ с молекулярной массой 400. Минимальные значения жесткости и максимальные значения разрывного удлинения получены для композиции ПЛА-ПГБ-ПЭГ₄₀₀ (80:20:10 мас.%).

Для исследования полученных композиций на грибостойкость использовались тест-организмы из фонда Всероссийской коллекции микроорганизмов. Проведена количественная оценка их грибостойкости в зависимости от состава и установлен вид грибов, развивающихся на поверхности композиционных пленок. Обнаружено, что внешний вид спорообразующих структур в зависимости от времени испытаний типичен для вида *Aspergillus brasiliensis*, *Trichoderma virens* и *Paecilomyces variotii*. Максимальный рост грибов обнаружен у пленок из чистого ПГБ, а также композиций, содержащих 30% ПГБ.

Полученные материалы могут быть использованы для изготовления биоразлагаемых изделий одноразового использования, контейнеров для пищевых продуктов, подносов и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 18-29-05017-мк.

ОЛИГОМЕРНЫЕ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОЛИЗАТЫ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА

Семеньчева Л.Л.¹, Егорихина М.Н.², Валетова Н.Б.¹ Часова В.О.¹
Митин А.В.¹ Подгузкова М.В.¹

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

²*Приволжский исследовательский медицинский университет,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: llsem@yandex.ru

При конструировании тканезамещающих материалов с использованием клеточных матриц (скаффолдов) для восстановления и улучшения функции поврежденных тканей скаффолдов широко используют биodeградируемые биополимеры, во многих случаях - коллаген. Предложен гидрогелевый биополимерный скаффолд на основе коллагена и фибриногена, формируемый в условиях реакции ферментативного гидролиза. Последний обладает хорошей биосовместимостью и обеспечивает условия, поддерживающие трехмерный рост стволовых клеток жировой ткани.

Цель работы – анализ изменений молекулярно-массовых характеристик белков, коллагена и фибриногена, в процессе ферментативного гидролиза.

Для получения сравнительных данных образцы коллагена выделены из кожи разных животных (трески, свиньи, и т.п.). Показано, что исходные значения молекулярной массы (ММ), коэффициента полидисперсности полимера и размеры частиц, также как олигомерные и низкомолекулярные гидролизаты после контакта с протолитическими ферментами, заметно различаются в зависимости от природы коллагена. Второй белковый компонент скаффолда – фибриноген подвергается гидролизу ферментами также до пептидов с небольшой ММ и олигомеров. Последние, очевидно, являются структурными фрагментами скаффолдов. Данные электронной сканирующей микроскопии, характеризующие внутреннюю архитектуру скаффолдов, подтверждают наличие его единой структуры, включающей фрагменты гидролизатов двух белков.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии».

BIOINSPIRED MATERIALS INDUCING VASCULARIZATION FOR DE-NOVO TISSUE FORMATION

Peter Timashev^{1,2,3}, Denis Butnaru⁴

¹*Institute for Regenerative Medicine, Sechenov University, Moscow, Russia*

²*Institute of Photonic Technologies, Federal Research Center
Crystallography and Photonics RAS, Moscow, Russia*

³*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia*

⁴*Sechenov Biomedical Science&Technology Park, Sechenov First Moscow
State Medical University, Moscow, Russia*

E-mail: timashev.peter@gmail.com

To date, one of the key issues in regenerative medicine and tissue engineering is the lack of blood vessels, which ensure nutrient and oxygen transport within the engineered constructs and prevent their necrosis after transplantation. Tissues engineered with blood vessels can be of a larger size than nutrient and oxygen diffusional limit. One of the approaches to fabricate the microvasculature is the use of biomaterials that induce vasculo- and angiogenesis.

For construction of the microvasculature within three-dimensional cell-seeded bioconstructs, various macrocompounds have been studied with respect to their vasculogenic potential. Simulating the embryonic environment to stimulate vasculogenesis is one of the most common strategies. Many studies on prevascularized tissue and organ engineering are based on the spontaneous organization of specified cells to tubules using scaffolds. For example, experiments on encapsulation of progenitor cells within three-dimensional extracellular matrix showed that stem cells and angioblasts self-organized under these conditions into a microvascular network and formed capillaries.

Biomaterials need to meet three basic goals: to be porous and ensure metabolism within material, to create a microenvironment with optimal physico-chemical properties, and to have sites for integrin-dependent cell adhesion. Over the last decade, extracellular matrices of natural origin have become widely used among biologists as the main material for three-dimensional cell coculturing. Hydrogels allow one to create the necessary conditions for three-dimensional cell growth due to the presence of substances stimulating adhesion and directional phenotypic cell alignment.

This work was supported by the Russian Science Foundation 18-15-00401 (vascularization approaches) and Russian Foundation for Basic Research (18-29-17050; biomaterials overview).

ДЕЗАКТИВАЦИЯ МЕГАТОННАЖНЫХ НАКОПЛЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПУТЁМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЛИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СОДЕРЖАЩИХСЯ В НИХ КОМПОНЕНТОВ

Федосеева Е.Н.

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

E-mail: el.nik.fedoseeva@gmail.com

Существование огромных хранилищ отходов, таких как легендарные «Белое море» и «Черная дыра», содержащих широкий спектр компонентов, стало экологической проблемой крупных химических центров. На примере многотоннажного отхода нефтехимии – кислого гудрона (КГ) показано, что безопасное захоронение и эффективная утилизация таких отходов возможны при использовании функциональных групп входящих в них соединений [1,2]. Сложность вторичного использования КГ связана с мешающим влиянием серной и органических кислот. В обычной практике их нейтрализуют неорганическими реагентами. При этом теряются вязкостные свойства КГ и растёт суммарный объём не утилизируемого отхода. Наши исследования показали, что КГ можно нейтрализовать олигомерными аминами, получая продукт, по теплофизическим и вязкостным свойствам сопоставимый с битумами. Полная нейтрализация кислот КГ требует избытка амина, который затем позволяет создать трехмерный полимерный каркас в объёме отхода в реакции с эпоксидной смолой. Обе реакции протекают при комнатных температурах, не осложняются выделением низкомолекулярных веществ. Меняя количество вводимой смолы, можно получать твердые или эластичные композиционные материалы, надежно удерживающие летучие компоненты и устойчивые по отношению к воде. Удержание компонентов КГ полимерной матрицей обеспечивается образованием химических связей с ними. Последнее важно как при его вторичном использовании, так и при захоронении. Подобный подход, предполагающий олигомеризацию и образование полимерной сетки, может быть актуальным для дезактивации целого ряда многокомпонентных отходов, содержащих реакционно-способные соединения.

1. *Федосеева Е.Н.* // Вестник научно-технического развития. 2019. № 1 (137). С. 23.
2. *Федосеева Е.Н.* // Вестник научно-технического развития. 2019. № 3 (139). С. 37.

STRUCTURAL BACKGROUND OF ANGIOGENESIS WITHIN MODIFIED FIBRIN GELS

Anastasia Shpichka¹, Peter Konarev², Yuri Efremov¹, Viktor Asadchikov²,
Peter Timashev^{1,3,4}

¹*Institute for Regenerative Medicine, Sechenov University, Moscow, Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography, Research Center Crystallography
and Photonics RAS, Moscow, Russia*

³*Institute of Photonic Technologies, Research Center Crystallography and
Photonics RAS, Moscow, Russia*

⁴*Department of Polymers and Composites, N.N. Semenov Institute of
Chemical Physics, Moscow, Russia*

E-mail: ana-shpichka@yandex.ru

Fibrin was showed to be an effective tool to fabricate capillary-like networks and can be used as a biomaterial design platform to fabricate pre-vascularized tissues. Natural fibrin rapidly degrades and is not transparent, so several modifications were offered to overcome these limitations and increase its angiogenic potential. Among them, PEGylation (modification using functionalized polyethylene glycol (PEG)) are of particular interest. In this study, we therefore sought to reveal the structural aspects of angiogenesis guiding within the PEGylated fibrin hydrogel. The small angle scattering data and SEM micrographs suggest that the conjugated fibrinogen self-assembles into elongated objects and their dimensions are dictated by the cross-linking mechanism. It can lead to a tail-to-head and back-to-back oligomerization of PEG-fibrinogen conjugates. However, compared to the native fibrin gel, the PEG-protein conjugates undergone thrombin-assisted proteolytic cleavage with the following polymerization were rather small. This can be caused by PEG coupling with a protein backbone leading to retaining bound water and hence decreasing chaotic protein assembly. These smaller water shelled aggregates scatter less the light and ensure gel transparency in the visible light. The PEGylated 5:1 and 10:1 fibrin were softer than the native one; the PEGylated 5:1 gel was also more viscous. This study shows that even simple modifications such as PEGylation causing changes in mechanical, optical and biological properties can significantly contribute to the improvement of angiogenic potential of fibrin gels.

This work was supported by the Russian Science Foundation 18-15-00407 (SAXS, FT-IR, DSC; discussion) and Russian academic excellence project 5-100 (atomic force microscopy).

МОДИФИКАЦИЯ КОНЦЕВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Шутова А.Д., Удовик А.О., Зиновьев А.Л.
*Национальный исследовательский Томский Политехнический
университет, Томск, Россия*
E-mail: arina.shutova@gmail.com

Полилактид применяют в различных сферах жизни: производство биоразлагаемых упаковочных материалов, а также различных биорезорбируемых медицинских изделий [1].

Несмотря на всю сложность получения полимеров, основным требованием к синтезу является качество мономера, из которого получают конечный продукт [2]. Для полилактида мономером является лактид, который обычно получают деполимеризацией олигомера молочной кислоты. Целью данной работы являлось исследование влияния модификации олигомера молочной кислоты на выход лактида при его деполимеризации.

В данной работе использовалась молочная кислота 80% (Purac), в которую добавляли крупнозернистый силикагель в качестве катализатора (SORBIS GROUP), и органическая кислота. На первой стадии происходило концентрирование раствора молочной кислоты, и ее поликонденсация в присутствии карбоновых кислот (винной, уксусной, янтарной, муравьиной) с получением олигомера молочной кислоты. Далее была проведена деполимеризация полученного олигомера до лактида-сырца.

Анализ полученных образцов лактида-сырца проводился на газовом хроматографе HROMOS. Модификация концевых групп олигомера органическими кислотами была доказана методом H^1 ЯМР-спектроскопии (400Мгц).

По результатам проведенных анализов, при использовании в качестве модификатора олигомера МК изомаслянной кислоты достигается выход лактида не менее 69%. Также исследовано влияние концентрации винной кислоты на выход лактида и показано, что максимальный выход лактида наблюдается при 1.5 масс.%

1. *Rafael Auras, Bruce Harte, Susan Selke. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials. // Macromol. Biosci. 2004. P4, 835–864.*
2. *Yuanyuan Chen, Luke M. Geever, John A. Killion, John G. Lyons. Review of Multifarious Applications of Poly (Lactic Acid). // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2016. 55:10. P. 1057-1075.*

ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Юдин В.Е.^{1,2}, Добровольская И.П.^{1,2}, Попрядухин П.В.^{1,2},
Иванькова Е.М.^{1,2}

¹*Политехнический университет (СПбПУ) Петра Великого,*

²*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yudin@hq.macro.ru

Успешное развитие клеточных технологий и тканевой инженерии в значительной степени зависит от разработки полимерных материалов, химическая и надмолекулярная структура которых обеспечивают эффективную адгезию и пролиферацию стволовых и соматических клеток, кинетику резорбции матриц. Полимерные материалы должны обладать биосовместимостью, прогнозируемой резорбцией, отсутствием токсичности как самих материалов, так и продуктов их разложения. Для модификации свойств (деформационно-прочностных, вязкоупругих, транспортных и др.) полимерных материалов, разрешенных для медицинского применения и количество которых крайне невелико, могут быть использованы биосовместимые наполнители, например наноприфириллы хитина, целлюлозы или частицы гидроксиапатита кальция. Структура таких нанокмпозитных матриц обеспечивает хорошую адгезию клеток, их эффективную пролиферацию. Для тканевой инженерии необходимы как резорбируемые, так и нерезорбируемые одно-, двух и трехмерные матрицы - прообразы нервной, мышечной, костной ткани, а также сосудов. Пролиферация и дифференцировка стволовых или соматических клеток на таких матрицах позволит в перспективе сформировать органы человека или животного, идентичные натуральным.

В ИВС РАН совместно с кафедрой «МедФизика» СПбПУ разработаны основы технологии получения одно-, двух- и трехмерных тканеинженерных конструкций на основе наномодифицированных полимерных матриц, содержащих стволовые, соматические клетки животных или человека. Разработаны основные параметры процесса формирования волокон по коагуляционному методу, нановолокон методом электроформования, трехмерных пористых матриц методом лиофилизации или соосаждения, оптимальные режимы культивирования и пролиферации стволовых и соматических клеток на полученных биополимерных матрицах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-30003.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕГИОНАРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ МЕЗЕНХИМНЫХ СТРОМАЛЬНЫХ КЛЕТОК В ГЕЛЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ КОМПРЕССИОННОЙ ТРАВМЕ

Юркевич Ю.В., Шперлинг И.А., Шперлинг Н.В., Шулепов А.В.
*ФГБУ «Государственный научно-исследовательский испытательный
институт военной медицины» МО РФ, Санкт-Петербург, Россия*
Yurkevich2@yandex.ru

Одним из вариантов решения проблемы реконструкции поврежденных тканей может оказаться регионарная пересадка биомедицинских клеточных продуктов, что существенно актуализирует выбор клеточного носителя.

На экспериментальной модели продолжительной компрессии мягких тканей тазовой конечности белых крыс оценивали особенности регенерации скелетных мышц после введения в поврежденные ткани мультипотентных мезенхимных стромальных клеток (ММСК) человека (1.5×10^6 клеток) в 1.75% геле низкомолекулярной гиалуроновой кислоты (ГК).

Оценивали сократительную способность мышечной ткани, функцию микроциркуляторного звена в области сдавления. Для изучения регенерационного гистогенеза поврежденной мышечной ткани использовали световую и электронную микроскопию, иммуногистохимический метод выявления маркера пролиферации Ki-67 и экспрессии VEGF.

Имплантация в поврежденные компрессией мягкие ткани культивированных ММСК в геле ГК способствовала более выраженному по сравнению с контролем (изотонический солевой раствор) нарастанию силы мышечных сокращений, раннему уменьшению зон некробиотических изменений мягких тканей, ускоренному восстановлению микроциркуляции и репаративной регенерации мышечных волокон с активным новообразованием мышечной ткани. Полученные данные позволяют заключить, что локальная пересадка в область повреждения культивированных ММСК в клеточном носителе может рассматриваться в качестве перспективного подхода к созданию эффективной концентрации внутритканевых факторов роста и цитокинов, регулирующих выраженность воспалительной реакции, ангиогенез и репаративные процессы при массивной механической компрессии мягких тканей.

ВЛИЯНИЕ 3D-МАТРИКСОВ, ИМИТИРУЮЩИХ МИНЕРАЛЬНОЕ ВЕЩЕСТВО РЕГЕНЕРИРУЮЩЕЙ КОСТНОЙ ТКАНИ, НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ЛИМФОЦИТОВ IN VITRO

Юрова К.А.¹, Литвинова Л.С.¹, Шуплецова В.В.¹, Хазиахматова О.Г.¹,
Тодосенко Н.М.¹, Шаркеев Ю.П.², Малащенко В.В.¹, Мелашенко Е.С.¹,
Иванов П.А.¹, Шунькин Е.О.¹, Хлусов И.А.³

¹*Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, Россия,*

²*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия*

³*Сибирский государственный медицинский университет,
Томск, Россия,*

E-mail: larisalitvinova@yandex.ru , kristina_kofanova@mail.ru

Повреждение костной ткани инициирует сигнальные каскады, запускающие механизм ее посттравматической репарации [1]. Начальная воспалительная фаза заживления перелома имеет большое значение для клинического исхода и интеграции имплантата. Для исследования реакции мононуклеарных клеток (лимфоцитов), участвующих в воспалительном этапе регенерации костной ткани, были разработаны модельные образцы (3D-матрикс), с использованием подложек (10x10x1 мм³) из коммерчески чистого титана, несущих рельефное (индекс шероховатости Ra = 2-5 мкм) кальцийфосфатное (КФ) покрытие.

Выделение мононуклеарных клеток (МНК) проводилось стандартным методом центрифугирования на градиенте плотности фиколл-урографин ($\rho=1.077$ г/см³). Клетки инкубировали с образцами или без в полной питательной среде 48 часа при 37°C, 5% CO₂ во влажной атмосфере. Иммунофенотипирование клеток проводили методом проточной цитофлуориметрии (MACSQuant (Miltenyi Biotec, Германия) и анализировали с помощью «KALUZA Analysis Software» (BeckmanCoulter, США). Анализ цитокинов проводили методом проточной флюориметрии (Bio-PlexProteinAssaySystem, Bio-Rad, США) с использованием коммерческих тест-систем (Bio-PlexProHumancytokineGroup I Assays, Bio-Rad, США). Статистическую обработку проводили с использованием IBM SPSS Statistics 20.

99% МНК несли CD3 маркер Т-лимфоцитов. По истечении времени культивирования не было отмечено изменений в содержании МНК,

экспрессирующих маркеры клеточной активации (CD25, CD71, CD95) и дифференцировки (CD45RO, CD45RA), но продукция всех цитокинов была повышена более чем в 3-100 раз ($P_T < 0.05$) в сравнении с культурой без добавления модельных образцов. Некоторые гуморальные медиаторы иммунных реакций, гемопоэза, воспаления и регенерации секретировались *de novo* (IL-7; IL-15; IL-17; G-CSF; VEGF). Выявленные изменения позволяют считать 3D-матрицы с шероховатым КФ покрытием физиологическими неспецифическими (не антигенной природы) стимуляторами длительной секреции со стороны МНК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-15-10031).

1. Y. Wang, J. Kim, A. Chan et al., *Bone*, **2018**, *116*, 47-57.

РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДОЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ

Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Сафиуллин Р.Л.
УфИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: stargar@inbox.ru

Перекисное окисление липидов является фундаментальным явлением в биологии и медицине, связанным с широким спектром заболеваний. Центральную роль в этом играет пероксильный радикал, который образуется в мембранах внутри липидного бислоя [1]. Для того, чтобы нейтрализовать его разрушительное действие, используют ингибиторы – вещества, способные отдавать атом водорода, переводя пероксильный радикал в менее активный продукт окисления – гидропероксид. В мировой практике исследование антирадикальной активности ингибиторов осуществляется в системе радикально-цепного окисления полиненасыщенных жирных кислот и их эфиров в водной эмульсии, создаваемой поверхностно-активным веществом. В настоящей работе в роли липида использован метиловый эфир олеиновой кислоты, который представляет из себя молекулу в виде цепочки из небольшого числа одинаковых составных звеньев, т.е. относится к олигомерам. Прежде, чем применить систему для тестирования ингибиторов, необходимы экспериментальные исследования для того, чтобы раскрыть механизм перекисного окисления липидов в водной среде в присутствии различных ПАВ и типов инициаторов. С этой целью было исследовано влияние ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид, додецилсульфонат натрия), инициатора (2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил) и аминокислот (глицин, серин) на скорость окисления метилолеата в водоземulsionной среде (333 К). Измерен параметр окисляемости метилолеата, который соответствует параметру окисляемости метилолеата в гомогенной системе.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР УфИХ УФИЦ РАН (№ Гос. регистрации АААА-А17-117011910034-8) на оборудовании ЦКП «Химия».

1. *Garrec J., Monari A., Assfeld, X., Mir L.M., Tarek M.* // Journal of Physical Chemistry Letters. 2014. Vol. 5. no. 10. P. 1653-1658.

Авторский указатель

Anastasieva E.A.	161	Анохина М.А.	65
Arinstein Arkadii	6	Антонова Л.В.	7
Asadchikov Viktor	175	Арсеньев М.В.	33, 58, 59, 64, 117
Bobrov N.	162	Артамонов А.	157
Bozo I.Ya.	155	Астафьева С.А.	48
Butnaru Denis	173	Атовмян Е.Г.	53
Cherdanceva L.A.	161	Ахмедова А.И.	106
Deev R.V.	155	Ахметшина А.И.	95
Efremov Yuri	175	Ахтямова С.С.	138
Erwin E.	24	Багаева В.В.	148, 157
Fedoseev V.B.	143	Бадамшина Э.Р.	15, 28, 70, 71
Gulin A.	162	Баймуратова Г.Р.	77
Hansol L.	24	Байтеряков В.С.	47
Indeikin Eugene A.	104	Бакирова И.Н.	41, 60
Isaev A.A.	155	Бакореза Г.	140
Kartashynska E.S.	26	Баранцова А.В.	34, 149, 154
Kirilova I.A.	161	Барбараш Л.С.	7
Konarev Peter	175	Бардакова К.Н.	150, 151
Korolovych V.F.	24	Басалова Н.А.	159
Kuznetsova D.	162	Басистый В.С.	97, 98
Reunov D.	162	Батенькин М.А.	54, 83, 109, 117, 144
Rodimova S.	162	Беганцова Ю.Е.	55
Samohin A.G.	161	Беломоина Н.М.	125
Shishulin A.V.	143	Березин М.П.	72
Shpichka Anastasia	175	Берлин А.А.	36, 130
Timashev Peter	173, 175	Биличенко Ю.В.	12
Tsukruk V.V.	24	Бичевый Л.С.	89
Vdovina N.	162	Богданова Л.М.	68, 74
Vysotsky Yu.B.	26	Богданова Ю.Г.	78
Zagainov V.	162	Боголюбов Д.С.	157
Zagaunova E.	162	Боголюбова И.О.	157
Абдрахманова Л.А.	67	Бойко В.П.	31
Абрамов И.Г.	49	Борисов Р.С.	12
Авдеева В.В.	130	Бочкарёв Е.С.	79, 80, 131, 139
Акентьева Т.Н.	7	Бронникова И.И.	156
Акопян Ж.А.	159		
Алейник Д.Я.	23, 147, 156		
Амельченко М.О.	133		
Андрианова З.С.	29		

Бубеннов С.В.	35, 47	Горшков А.В.	9
Бубнова М.Л.	72, 115, 116	Готлиб Е.М.	90
Бугрова М.Л.	156	Грачев А.В.	130
Булатов П.В.	36	Гресь И.М.	91
Булгаков Д.А.	69	Григорьева Н.Г.	35, 47
Булычева Е.Г.	125	Григорьева О.А.	159
Буравов Б.А.	79, 80, 131, 139	Гриневич Т.В.	36
Бурдюкова Т.О.	45	Гришин Д.Ф.	10, 119
Бусько Н.А.	34, 149, 154	Гришин И.Д.	45, 166, 167
Бухтоярова А.Д.	98	Гришин С.В.	95
Вавилова А.С.	45	Грищенко В.К.	31, 34, 149, 154
Ваганов Е.В.	81	Гряню И.И.	103
Ваганова Л.Б.	119	Гудзенко Н.В.	34, 149, 154
Вагнер С.А.	28	Гуменная М.А.	24, 37, 135
Валетова Н.Б.	82, 172	Гумеров А.М.	92, 93
Ваниев М.А.	91	Гуров Д.А.	57
Варламов В.Т.	56	Гурьева Л.Л.	70, 71
Васильев Д.А.	103	Давлетбаев Р.С.	93
Виноградов Д.Б.	36	Давлетбаева И.М.	11, 92, 93, 94
Витухновский А.Г.	8	Данилов В.А.	38, 44
Власова О.В.	83	Дебердеев Р.Я.	95, 138
Волова Л.Т.	152	Дебердеев Т.Р.	95, 122
Вольфсон С.И.	136	Денисов Е.Т.	27
Воробьев А.Н.	140	Денисова Н.С.	96
Воронцова А.С.	84	Денисова Т.Г.	27
Ворончихин В.Д.	85, 86	Деревянко Д.И.	97, 98
Вортман М.Я.	153	Джаббар А.-Х. А.Х.	131
Гаджиев Р.Б.	79, 80, 139	Джаббаров И.М.	92
Галиханов М.Ф.	122	Джардималиева Г.И.	68, 75
Галихманов Н.Р.	95	Джерайом Н.	131
Галкина Е.А.	87, 106	Добровольская И.П.	177
Гареева Л.Ф.	107	Добровольский Ю.А.	125
Глушкова Т.В.	7	Должикова В.Д.	78
Гоева Л.В.	130	Дубков К.А.	85
Голиков И.В.	88, 137	Дудина Е.С.	99
Голубева И.Ю.	30	Дулмаев С.Э.	94
Горбаткина Ю.А.	89	Дутов М.Д.	49
Горбунова И.Ю.	89	Евреинов В.В.	9
Горенберг А.Я.	69		

Егорихина М.Н.	23, 147, 156, 172	Камалов Д.М.	159
Егоров Е.Н.	100	Каримова Л.К.	95
Егорова К.Ю.	39	Каримова М.А.	41
Енукашвили Н.И.	148, 157	Карнаух Г.Е.	30
Елифанов Е.О.	151	Катанчиев Б.В.	8
Ермолаева Е.Г.	109	Кашапова Н.И.	87, 106
Ефименко А.Ю.	159	Кербер М.Л.	89
Жаворонок Е.С.	40	Киреев В.В.	12
Жиганшина Э.Р.	58	Кирпатовский В.И.	159
Жорина Л.А.	170	Кирюхин Д.П.	42, 43
Забалов М.В.	163	Кичигина Г.А.	42, 43
Забурдаева Е.А.	45	Кияненко Е.А.	107
Зайнуллин И.И.	47	Клапшина Л.Г.	166, 167
Зайцев С.Д.	144	Клепко В.В.	135
Зайченко Н.Л.	101, 120	Клименко Н.С.	24, 37, 135
Закирова Л.Ю.	142	Ключников О.Р.	108
Замышляева О.Г.	109	Ковылин Р.С.	23, 83, 109, 144, 147
Зарипов И.И.	93	Ковылина Т.А.	65
Захарина М.Ю.	59, 64	Кольмагин Д.А.	8
Захарычев Е.А.	156, 166, 167	Кольцов Н.И.	39, 100, 128, 132
Захарычева Н.С.	166, 167	Кольцова Л.С.	101, 120
Звагельский Р.Д.	8	Колямшин О.А.	38, 44
Зими́на А.С.	136	Конев А.Н.	58, 65, 110
Зиновьев А.Л.	176	Коптева Ж.П.	153
Злобина А.В.	111	Корохин Р.А.	89
Золина Т.Л.	148	Костенко В.А.	89
Иванов Д.П.	85	Костромина Н.В.	111
Иванов П.А.	164, 179	Костюк С.В.	151
Иванова-Мумжиева В.Г.	89	Коткас И.Е.	157
Иванькова Е.М.	177	Котова А.В.	148, 157
Игнатъев В.А.	102	Кочетова Я.В.	34
Игнатъева Э.К.	95	Кравченко И.В.	28
Илларионова М.С.	132	Кривкина Е.О.	7
Ильин А.А.	103	Крисюк Б.Э.	56
Индейкин Е.А.	96, 137	Кротов Н.П.	103
Иржак В.И.	68	Кузнецов А.А.	14, 49
Исламова Г.Г.	90	Кузнецов Н.Т.	130
Калашян А.Р.	88	Кузнецов Я.П.	80
Камалов А.А.	159		

Кузнецова Л.Е.	51	Маркова М.А.	124
Кузнецова О.П.	170	Марченко Н.В.	157
Кузнецова Ю.Л.	45	Масленникова И.И.	157
Кузуб Л.И.	70, 71	Матвеева В.Г.	7
Кузьмин М.В.	39, 128	Матвеева И.А.	101, 120
Кулагина Т.П.	29, 30	Медведев А.Н.	141
Куликова Т.И.	83, 109	Медведева К.А.	99
Куперман А.М.	69	Менсов С.Н.	54, 121
Курбангалеева А.Р.	112, 136	Микрокова Я.К.	122
Курбатов В.Г.	84, 113, 114, 126	Милославский Д.Г.	163
Куркин А.И.	112	Минаев Н.В.	150, 151
Курочкин С.А.	72, 81, 115, 116	Миндукшев И.В.	157
Кутепов Б.И.	35, 47	Миронов А.В.	7
Куцов Д.А.	127	Миронов Р.Р.	60
Кущ П.П.	42, 43	Митин А.В.	172
Ладилина Е.Ю.	166, 167	Михайлова А.В.	92
Левин Г.Я.	156	Мочалова Е.Н.	122, 138
Левина М.А.	163	Мухаметова А.М.	134
Лемешко В.Н.	153	Мухина П.А.	156
Леньшина Н.А.	117, 118	Насибуллина Р.А.	181
Лермонтов С.А.	15	Низамов Р.К.	67
Лермонтова С.А.	166, 167	Никонова И.И.	123
Лесничая В.А.	68	Нимирицкий П.П.	159
Лизякина О.С.	119	Новиков Г.Ф.	16, 57, 74, 75
Литвинова Л.С.	164, 179	Олихова Ю.В.	124
Лобко Е.В.	37	Остапюк С.Н.	34
Локтева А.А.	73, 118	Охоботов Д.А.	159
Льгина Т.З.	90	Перепелицина Е.О.	81
Лысенко С.Н.	48	Петрухина В.А.	38
Любимов А.В.	101, 120	Писарев Р.В.	125
Любимова Г.В.	101, 120	Писарева А.В.	125
Любова Т.С.	166, 167	Пискун Ю.А.	151
Макаров С.М.	91	Платонов Е.А.	140
Малащенко В.В.	164, 179	Плисс Е.М.	31
Малинина Е.А.	130	Подгузкова М.В.	172
Малков Г.В.	57	Покидова Т.С.	61
Малкова А.Н.	15	Полуштайцев Ю.В.	121
Малышева Ю.Б.	45	Попов Г.И.	168
		Попрядухин П.В.	168, 177

Прокин К.А.	164	Солодовникова К.В.	79,
Прут Э.В.	170		131, 139
Пугачёва Т.А.	113, 114, 126	Сорокин И.В.	148
Пучков А.Ф.	127	Спиридонов И.С.	132
Рабенко Е.В.	57, 74, 75	Спиридонова М.П.	127
Рабинович А.Л.	17	Спиридонова Р.Р.	62, 63,
Рамакришна К.Т.Р.	57		87, 106
Рахматуллина А.П.	50	Стоянов О.В.	123
Роговина С.З.	170	Строганов В.Ф.	133, 134
Рогожина Л.Г.	128	Стрюцкий А.В.	37
Роздина И.Г.	9	Стрюцкий А.В.	24, 135
Розенцвет В.А.	18, 46, 129	Сулейманов А.М.	133
Романов Д.А.	41	Султанов В.Г.	28
Рубцова Ю.П.	147, 156	Супильникова О.В.	148
Руденко А.В.	153	Табельчук Е.А.	136
Саблина Н.А.	46, 129	Талис А.Л.	17
Савинцев А.М.	148	Тарасов А.Е.	70
Сагарадзе Г.Д.	159	Тартаковский В.А.	36
Сазонов О.О.	11, 94	Темникова Н.Е.	123
Сафиуллин Р.Л.	181	Тенникова Т.Б.	20
Свередюк В.В.	86	Терешко А.Е.	137
Седишев И.П.	40	Тигер Р.П.	163
Семенова Г.К.	49	Тимашев П.С.	150, 151
Семенова Э.А.	60	Ткачук В.А.	159
Семенычева Л.Л.	156, 172	Тодосенко Н.М.	164, 179
Семиколенов С.В.	85	Толстой П.М.	18
Сенокосова Е.А.	7	Тоньшев Р.А.	138
Сенчихин И.Н.	40	Троицкий Б.Б.	65, 73, 118
Серебренников Д.В.	35, 47	Трухинов Д.К.	48
Сидоренко Н.В.	91	Тужиков О.И.	131
Сильников В.Н.	7	Тужиков О.О.	79, 80,
Симонов-Емельянов И.Д.	19		131, 139
Сипягина Н.А.	15	Удовик А.О.	176
Сиротин И.С.	12	Ульянова Д.М.	46
Скачкова В.К.	130	Ушмарин Н.Ф.	100, 132
Смирнов Л.П.	29	Фазлыев А.Р.	94
Собко О.А.	135	Файзулина З.З.	93
Солдатова А.Е.	49	Фалетров Я.В.	151
Соловьев М.Е.	31	Федоров А.Ю.	45
Соловьянов А.А.	36	Федорчук А.Н.	62, 63, 87

Федосеев В.Б.	22	Шашкова В.Т.	101, 120
Федосеева Е.Н.	22, 174	Шевченко В.В.	24, 37, 135, 149, 153
Филиппович А.Ю.	154	Шекаева А.Р.	62, 63
Френкель И.И.	107	Шелковников В.В.	97, 98
Фьонг Ха	90	Шершнёв В.А.	68
Хазиахматова О.Г.	164, 179	Шиенок А.И.	101, 120
Хакимова А.И.	136	Шишкина Н.Н.	142
Хакимуллин Ю.Н.	112, 136	Шкодич В.Ф.	123
Хаматнурова А.Р.	62, 63	Шперлинг И.А.	178
Харченко М.В.	157	Шперлинг Н.В.	178
Хлусов И.А.	164, 179	Шпичка А.И.	150
Ходос И.И.	71	Шулепов А.В.	178
Хозин В.Г.	67	Шумев А.Н.	148
Хромов А.В.	140	Шундрин И.К.	98
Цветков Д.И.	103	Шуныкин Е.О.	164, 179
Цегельская А.Ю.	14, 49	Шуплецова В.В.	164, 179
Цыганова М.Е.	50	Шурыгина М.П.	59, 64
Чан Нам Зан	111	Шутова А.Д.	176
Чарыкова И.Н.	147, 156	Шушунова Н.Ю.	59, 65
Часова В.О.	172	Эдельштейн О.А.	145
Часова Ю.О.	82	Юдин В.В.	23, 110, 144, 147
Черезова Е.Н.	99, 141	Юдин В.Е.	168, 177
Черезова М.Е.	141	Юкина Г.Ю.	168
Чесноков С.А.	23, 33, 55, 58, 59, 64, 65, 83, 109, 110, 117, 144, 147	Юркевич Ю.В.	178
Чечет Ю.В.	55, 58	Юрова К.А.	164, 179
Чубич Д.А.	8	Якупова Л.Р.	181
Чуенко А.И.	153	Ярмоленко О.В.	77
Шаркеев Ю.П.	164, 179	Яруллин А.Ф.	51
Шаулов А.Ю.	130	Яруллина А.Ф.	51

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ОЛИГОМЕРЫ-2019

**Сборник трудов
XVIII Международной конференции
по химии и физикохимии олигомеров**

Нижний Новгород, 16 – 21 сентября 2019 г.

ТОМ 2

Ответственный за выпуск М.П. Березин

Подписано в печать 02.09.2019 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитура Times NR.
Уч.-изд. л. 13,1. Усл. печ. л. 11. Заказ № 558. Тираж 200 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.
603000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37
Тел. (831) 433-83-25, 433-53-02