



**II Коршаковская Всероссийская с
международным участием
конференция**

**«ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ И ПОЛИМЕРЫ»**

Программа и тезисы докладов

25-26 февраля 2021 г.

Москва



Василий Владимирович КОРШАК
(1909 - 1988)

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА РАН
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН
ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

**II Коршаковская Всероссийская
с международным участием конференция**

**«ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ И ПОЛИМЕРЫ»**

Программа и тезисы докладов

ISBN 978-5-6046000-0-9

25-26 февраля 2021 г.

Москва

Председатель конференции – акад. РАН А.Р. Хохлов

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

акад. РАН Музафаров А.М. (*со-председатель*)

акад. РАН Берлин А.А.

чл.-корр. РАН Пономаренко С.А.

акад. РАН Егоров М.П.

чл.-корр. РАН Ярославов А.А.

акад. РАН Новаков И.А.

чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.

член-корр. РАН Гришин Д.Ф.

д.х.н. Киреев В.В.

чл.-корр. РАН Куличихин В.Г.

д.х.н. Коршак Ю.В.

чл.-корр. РАН Озерин А.Н.

д.х.н. Якиманский А.В.

к.ф.-м.н. Николаев А.Ю. (*ученый секретарь*)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

д.х.н. Серенко О.А. (*председатель*)

д.х.н. Выгодский Я.С. (*со-председатель*)

д.ф.-м.н. Юдин В.Е.

д.х.н. Аскадский А.А.

д.х.н. Бадамшина Э.Р.

д.х.н. Даванков В.А.

д.х.н. Пономарев И.И.

д.х.н. Салазкин С.Н.

д.х.н. Шапошникова В.В.

д.х.н. Шифрина З.Б.

д.т.н. Андреева Т.И.

II Коршаковская Всероссийская
с международным участием конференция
«ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПОЛИМЕРЫ»

Проводится при финансовой поддержке:



ПРОГРАММА
II Коршаковской Всероссийской с международным участием
конференции
«ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПОЛИМЕРЫ»
(25-26 февраля 2021 г., Москва)

25/02/21, четверг

10:00-10:15		Открытие конференции: Академик РАН Хохлов А.Р., академик РАН Музафаров А.М., директор ИНЭОС РАН член-корр. РАН Трифонов А.А.
Председатель: Серенко О.А.		
10:15-10:40	PL-1	Загадки химической физики <i>Берлин Ал.Ал.</i> ИХФ РАН, Москва, Россия
10:45-11:10	PL-2	В.В. Коршак - основатель химии полигетероариленов в России <i>Пономарев И.И.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
11:15-11:40	PL-3	Симметрия и структурная аддитивность в рядах низко- и высокомолекулярных ариленфталидов <i>Крайкин В.А., Гилева Н.Г., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Иванов С.П., Даванков В.А., Ильин М.М., Салазкин С.Н.</i> УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия
11:45-12:10	PL-4	Инновации в развитии композиционных материалов на основе полиимидных матриц <i>Юдин В.Е., В.М.Светличный, А.Л.Диденко, Г.В.Ваганов, Л.А.Мяжкова, В.В.Кудрявцев</i> ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия
12:15-12:40	PL-5	Новые подходы к получению негорючих полимерных композиционных материалов на основе бензоксазиновых и эпоксидных связующих <i>Сиротин И.С.</i> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
12:45-13:10	PL-6	Многомасштабное компьютерное моделирование полиэфиримидов и нанокompозитов на их основе <i>Ларин С.В.</i> ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия
13:15-14:00		Обед
Председатель: Шапошникова В.В.		
14:00-14:20	O-1	Амфифильные олигомерные силсесквиоксаны и координационные полимеры переходных металлов (Co²⁺, Ni²⁺) на их основе <i>Шевченко В.В., Bliznyuk V.V., Гуменная М.А., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В., Wang J., Vinek S., Чернякова М.Ю., Беликов К.Н.</i> Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

14:25-14:40	О-2	Динамическое формирование металл-полимерных контактов: моделирование из первых принципов <i>Сызганцева О.А., Сызганцева М.А.</i> Химический факультет, МГУ, Москва, Россия
14:45-15:00	О-3	О механизме роста лучей в синтезе звездообразных олигоимидов <i>А.А. Кузнецов, А.Ю. Цегельская, А.Е. Солдатова, Г.К. Семенова</i> ИСПМ РАН, Москва, Россия
15:05-15:20	О-4	Полифосфазены с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками: от мономера до применения <i>Горлов М.В., Бредов Н.С., Есин А.С., Чернышева А.И., Солдатов М.А., Киреев В.В.</i> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
15:25-15:40	О-5	Эпоксифосфазеновые олигомеры на основе резорцина <i>Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Филатов С.Н.</i> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
15:45-16:00	О-6	Процессы самоорганизации в водных растворах амфифильных привитых сополимеров с полидиметилсилоксановой основной и поли-2-изопропил-2-оксазолиновыми боковыми цепями <i>Родченко С.В., Миленин С.А., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.</i> ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия
16:05-16:20	О-7	Исследование трибологических свойств полиариленаэфиркетонов <i>Горошков М.В., Краснов А.П., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Наумкин А.В.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
16:25-16:40	О-8	Получение термостойких полимерных изделий фотополимеризационными методами 3D-печати <i>Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Бардакова К.Н., Тимашев П.С.</i> Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия
16:45-17:00	О-9	Молекулярно-динамический анализ топологии переплетений линейных макромолекул в полимерных нанокompозитах с углеродными наночастицами <i>Логунов М.А., Орехов Н.Д.</i> Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

26/02/21, пятница

Председатель: Пономарев И.И.		
09:45-10:00		Академик Василий Владимирович Коршак - Воспоминания. <i>Валецкий П.М.</i>
10:00-10:25	PL-7	Успехи научной школы В.В. Коршака в области синтеза конденсационных полимеров - полиариленэфиркетонов <i>Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Крайкин В.А., Гилева Н.Г.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
10:30-10:55	PL-8	Использование природных соединений для синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров <i>Дроздов Ф.В.</i> ИСПМ РАН, Москва, Россия
11:00-11:25	PL-9	Микропористые и мембранные полимерные материалы на основе производных норборнена <i>Бермешев М.В.</i> ИНХС РАН, Москва, Россия
11:30-11:55	PL-11	Полиариленфтальиды: от изолятора до сверхпроводника <i>Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Юсупов А.Р.</i> Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия
12:00-12:25	PL-10	Электроактивные полимеры ариламинов и композиты на их основе <i>Карпачева Г.П.</i> ИНХС РАН, Москва, Россия
12:30-12:55	PL-12	Мезомасштабное моделирование магниточувствительных полимерных нанокомпозитов на основе эпоксидных смол <i>Комаров П.В., Халатур П.Г., Хохлов А.Р.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
13:00-13:45	Обед	
Председатель: Сапожников Д.А.		
13:45-14:00	O-10	Violin scientific: методы QCM-D и Ленгмюра для исследования полимеров. <i>Долинин О.Г.</i> Компания МИЛЛАБ
14:00-14:15	O-11	Исследование конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака <i>Анисимов А.А., Еришова Т.О., Никифорова Г.Г., Щеголихина О.И., Музафаров А.М.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
14:20-14:35	O-12	Кардовые ароматические простые полиэфиры: пленочные адгезивы в контактной системе солнечных элементов <i>Чеботарева А.Б., Кост Т.Н., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В.</i> МГУ, НИИЯФ, Москва, Россия
14:40-14:55	O-13	Адсорбция кремнийсодержащих дендримеров: влияние химического состава, структуры и номера генерации <i>Курбатов А.О., Балабаев Н.К., Мазо М.А., Крамаренко Е.Ю.</i> Физический факультет МГУ, Москва, Россия
15:00-15:15	O-14	Новые ферроценилсодержащие ароматические дендримеры: синтез и электрохимические свойства <i>Чамкина Е.С., Чамкин А.А., Перегудов А.С., Шифрина З.Б.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия

15:20-15:35	O-15	Мультимасштабное моделирование механических и структурных свойств в смесях полимера и олигомера L-молочной кислоты <i>Глаголев М. К., Василевская В. В.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
15:40-15:55	O-16	Композиционные материалы на основе полиуретанового эластомера с механически управляемыми оптическими свойствами <i>Баленко Н.В., Шibaев В.П., Бобровский А.Ю.</i> Химический факультет, МГУ, Москва, Россия
16:00-16:15	O-17	Роль перколяционной сетки в структуре электрореологических жидкостей <i>Кузнецов Н.М., Загоскин Ю.Д., Ковалева В.В., Белоусов С.И., Чвалун С.Н.</i> НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
16:20:16:40	O-18	Влияние структуры компонентов синтеза полиуретанов на их молекулярную динамику и микрофазную структуру. Релаксационная твердотельная спектроскопия ЯМР <i>Останин С. А., Зуев В.В</i> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
16:45-17:05	O-19	Advanced plastic scintillators using functional pyrazoline type fluorophores <i>Bliznyuk V.N., Seliman A.F., Derevyanko N.A, Ishchenko A.A., DeVol T.A.</i> Department of Environmental Engineering and Earth Science, Clemson University, Clemson, United States
17:10	Заккрытие конференции	

Стендовая сессия, 26/02/21, пятница

P-1 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И АКТИВИРОВАННОГО ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Абалева В.В., Ефимов М.Н., Ефимов О.Н., Дремова Н.Н., Карпачева Г.П., Кабачков Е.Н., Муратов Д.Г.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Н.Н.Семенова, 1

P-2 ПОИАНИЛИНА И СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА НА АКТИВИРОВАННОЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ.

Абалева В.В., Ефимов О.Н., Дремова Н.Н., Кабачков Е.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Н.Н.Семенова, 1

P-3 ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ТЕРМОПЛАСТОМ И ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННО АРМИРОВАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Безруков Н.П., Антонов С.В., Костюк А.В., Смирнова Н.М.

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

P-4 НОВЫЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-КОНДЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ПОЛИ(2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИН)ОВ

Блохин А.Н., Козина Н.Д., Кирилэ Т.Ю., Теньковцев А.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31

P-5 ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО НИТРИДА БОРА НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Братасюк Н.А., Зуев В.В.

Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

P-6 КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ МОДИФИКАТОР ДЛЯ САМОСМАЗЫВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

Высочинская Ю.С., Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

P-7 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ С ЛИГАНДАМИ OSSO-ТИПА

С.Ч. Гагиева, В.А. Тускаев, К.Ф. Магомедов, Б.М. Булычев

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1

P-8 АДСОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ АМФИФИЛЬНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЕЙ

Глаголева А. А., Василевская В. В.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28

Р-9 КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МИКРОГЕЛЯ С ПОЛЯРНЫМИ ГРУППАМИ ПРИ ПРИЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Гордиевская Ю.Д., Крамаренко Е.Ю.

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2

Р-10 ПОЛНОАТОМНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Гусева Д.В., Лазутин А.А., Василевская В.В.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия

Р-11 НАНОКОМПОЗИТЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИБЛОЧНОГО СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДА) И НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА

Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Кузнецов Д.А., Камалов А.М., Ваганов Г.В., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. | *Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, С-Петербург, Большой пр. В.О., 31. 2-СПБПУ Петра Великого*

Р-12 АНТИПИРЕН НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА ДЛЯ “ХОЛОДНОГО” ОТВЕРЖДЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ

Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А., Кучкина И.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393 Москва, ул.

Профсоюзная, 70. Российская Федерация

Р-13 ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО АНТИПИРЕНА

Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А., Кучкина И.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393 Москва, ул.

Профсоюзная, 70. Российская Федерация

Р-14 МЕТАКРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ Пониженной ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

Жуков А.М., Кириллов В.Е., Лупенко К.Ф., Кравцова А.А., Биличенко Ю.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Миусская площадь, д. 9

Р-15 КОМПАТИБИЛИЗАЦИЯ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИХЛОРОПРЕНА НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Заикин А.Е., Бушнев И.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, ул. К. Маркса, 68

Р-16 ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО ДИАМИНА

Зайцев Б.А., Клепцова Л. Г., Швабская И. Д., Бурсиан А.Э.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, В.О., Большой проспект, д. 31

P-17 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТЬЮ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИРОВАННЫМИ КАУЧУКАМИ

д.т.н. Квасников М.Ю.

РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, Миусская пл.9

E-mail: mkvasnikov@muctr.ru

P-18 ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С НИЗКИМИ ПОТЕРЯМИ НА ОСНОВЕ НЕФУЛЛЕРЕНОВЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АКЦЕПТОРОВ

Кештов М.Л., Годовский Д.Ю., Николаев А.Ю., Куклин С.А., Константинов И.О., Остапов И.Е., Хохлов А.Р.

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

ул. Вавилова, д. 28, 119991

P-19 ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ОЛИГОИМИДЫ НА ОСНОВЕ НОВОГО МОНОМЕРА - 5-(2-ПРОПИН-1-ИЛОКСИ)БЕНЗОЛА-1,3-ДИАМИНА

Колесников Т.И., Цегельская А.Ю., Дутов М.Д., Кузнецов А.А.

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

ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

P-20 DENTAL POLYMERIC COMPOSITION MODIFIED WITH TRI(4-ALLYL-2-METHOXYPHENOXY)TRIFLUOROCYCLOPHOSPHAZENE

Konkova A.Y., Yudaev P.A., Maslennikova V.V., Chistyakov E.M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Miusskaya square, 9

P-21 СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

Краснова И.Ю., Антонов Д.Ю., Шифрина З.Б.

Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова, РАН, ул. Вавилова 28, Москва 119991, Россия

P-22 СТРУКТУРНО-ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД

Лаас А.А., Пышнограй Г.В.

Алтайский Государственный Университет, Барнаул, проспект Ленина, 61

P-23 DEVELOPMENT OF THERMOSTABLE NANOCOMPOSITES BASED ON CONJUGATED POLYMERS AND FULLERENES

Malyshev M.D., Baburkin P.O., Tung S.-H., Komarov P.V.

Tver State University, Tver, 170100, Russia

P-24 EUROPIUM-CONTAINING POLYMER BASED ON 3-AMINOPROPYLTRITHIETHYLOXYSILANE AND β -DIKETOFOSPHASEN

Maslennikova V.V., Tupikov A.S., Chistyakov E.M.

P-25 РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕХАНОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИНДИКАЦИИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Миняйло Е.О., Белова А.С., Высочинская Ю.С., Филимонова Л.В., Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

P-26 ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОЛИ(ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ).

Т. Г. Стаценко, Г.А. Ермолаев, Д. С. Гец, Д. С. Колчанов, И. Ю. Чернышев, А. В. Полежаев, И. Е. Елисеев, В. С. Волков, С. В. Макаров, А.В. Виноградов и С. М. Морозова

Институт SCAMT, Университет ИТМО, 191002, г. Санкт-Петербург, Россия

P-27 МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕСТРУКТУРИРОВАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Наджарьян Т.А., Крамаренко Е.Ю.

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2

P-28 РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА

Нурғалиев И.Н., Рахманова В.Н., Бурханова Н.Ж., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, ул. Кадыри 7Б, Узбекистан

P-29 ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА: СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Орлова А.М., Цегельская А.Ю., Белов Н.А., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

P-30 ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРЕКРЕСТНО-СШИТЫХ ТАННИН-ЖЕЛАТИНОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Осетров К.О., Успенская М.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

P-31 ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ИХ МОЛЕКУЛЯРНУЮ ДИНАМИКУ И МИКРОФАЗНУЮ СТРУКТУРУ. РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР.

Останин С. А., Зуев В.В.

Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

P-32 ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ СТРАТЕГИИ И НЕФУЛЛЕРЕНОВЫХ АКЦЕПТОРОВ

Остапов И.Е., Кештов М.Л., Годовский Д.Ю., Николаев А.Ю.,

Куклин С.А., Пестрикова А.А., Константинов И.О., Хохлов А.Р.

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

ул. Вавилова, д. 28, 119991

P-33 MODIFICATION OF POLYIMIDE FILM SURFACE PROPERTIES BY LOW TEMPERATURE PLASMA

Piskarev M.S., Sinov'ev A.V., Skrileva E.A., Senatylin B.R, Gatin A.K., Kechk'yan A.C., Gilman A.B., Kuznetsov A.A.

Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, Moscow, 117393, Russia

P-34 ИОНПРОВОДЯЩИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С МИКРОФАЗНЫМ РАССЛОЕНИЕМ

Прокофьева М.Н., Понкратов Д.О., Лозинская Е.И., Шаплов А.С., Выгодский Я.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28, 119991

P-35 ОПИСАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСПЛАВА В КАНАЛЕ С ПРЯМОУГОЛЬНЫМ СЕЧЕНИЕМ НА ОСНОВЕ АНАЛОГА СТРУКТУРНО-ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ

Рудаков Г.О., Пышнограй Г.В.

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, проспект Ленина, д. 46

P-36 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Н. В. Рыжакова, Г. Н. Коннова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп. 47.

P-37 ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Нысенко З.Н., Сахаров А.М.

ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

P-38 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМБИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И КАТИОНЫ СЕРЕБРА

Самойлова Н. А., Краюхина М. А., Наумкин А. В., Анучина Н. М., Попов Д. А.

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

P-39 АДсорбционные свойства жесткоцепных дендримеров

Кучкина Н.В., Скупов К.М., Чамкина Е.С., Серенко О.А., Пономарев И.И., Шифрина З.Б.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28, 119991

P-40 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК КАК РАЗНОВИДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Серова В.Н., Андрияшин Б.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, ул. К. Маркса, 68

P-41 НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ НЕГОРЮЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОКСАЗИНОВЫХ И ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Сиротин И.С., Петракова В.В., Борносуз Н.В., Кузмич А.А., Биличенко Ю.В., Коленченко А.А., Шутов В.В., Онучин Д.В., Горбунова И.Ю., Киреев В.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

P-42 КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА РУТЕНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫМ ПОЛИМЕРОМ

Сорокина С.А., Кучкина Н.В., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Шифрина З.Б.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, ул. Вавилова, 28

P-43 КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА КАК ПРЕКУРСОРОВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Стахи С.А., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23.

P-44 ПОВЕРХНОСТНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ПОЛИАМИДОИМИДОВ

Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Пономарёв И.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

P-45 РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН СЕЛЕКТИВНЫХ К УГЛЕКИСЛОМУ ГАЗУ

Сторожук И.П., Павлюкович Н.Г., Фатеев Н.Н., Коробкина А.В. *ИНЭОС РАН, г.Москва, ул. Вавилова, 28.*

P-46 ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ КИНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ОТЛИЧИЯ ОТ НЕФЕРМЕНТАТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

Сысоев М.Д.

Институт биохимии им. А.Н. Баха ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Ленинский пр-т., 33с2

P-47 SYNTHESIS OF MQ-RESINS CONTAINING A MESOIONIC FRAGMENT.

Trankina E.S., Frolova N.G., Polshchikova N.V., Sergienko N.V., Cherepanov I.A. *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow 119991, Russia,*

P-48 ЛЕПЕСТКОВАЯ СТРУКТУРА СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЩЕТКИ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ.

Ушакова А.С., Лазутин А.А., Василевская В.В.

ИНЭОС РАН Адрес: г. Москва, ул. Вавилова, д.28

P-49 ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА НАЧАЛЬНУЮ ФАЗУ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Филатов Д. А., Говорун Е. Н.

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

P-50 ПОЛИСИЛОКСАН(ПРОПИЛЕНОКСИД)МОЧЕВИНУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИИЗОЦИАНАТОВ, КАК ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Филимонова Л.В., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Волков И.О., Транкина Е.С., Буяновская А.Г., Серенко О.А., Музафаров А.М. *ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28*

- P-51 4D-ПЕЧАТЬ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ**
Холхоев Б.Ч., Бардакова К.Н., Коркунова О.С., Матвеев З.А., Минаев Н.В., Тимашев П.С., Бурдуковский В.Ф.
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
- P-52 MICROPOROUS POLYPHENYLENES BASED ON ACETYLAROMATIC COMPOUNDS**
Kovalev A. I., Kharitonova V.G., Kupriyanova D. V., Khotina I. A.
A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Vavilov str., 28
- P-53 СОРБЦИЯ ВОДЫ ароматическими полиамидами**
Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Герасимов В.К., Матвеев В.В., Алиев А.Д. *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, кор. 2*
- P-54 ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА И АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ**
Черникова Е.В., Томс Р.В., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ващенко А.Ф., Максимов Н.М., Осипова Н.И., Плуталова А.В. *Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3*
- P-55 СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА – ЛИГНИНА**
Чопабаева Н.Н., Мукашева А.Г.
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
- P-56 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА ДЛЯ ЭНДОГЕННОЙ ДЕТОКСИКАЦИИ ПРИ ОСТРОМ ПАНКРЕАТИТЕ**
Чопабаева Н.Н., Муканов К.Н., Мукашева А.Г.
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
- P-57 СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОКОВЫХ СООН-ГРУПП**
Чучалов А.В., Байминов Б.А., Сапожников Д.А., Биличенко Ю.В., Выгодский Я.С.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28
- P-58 ПОЛИМЕРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**
Е. Е. Шевелева, В. Г. Пименов, А. М. Сахаров
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ЗАГАДКИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ.

Ал.Ал. Берлин

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Что такое наука? Каждый человек имеет свой ответ на этот вопрос. Одни считают, что наука – это установление новых законов природы, что встречается чрезвычайно редко. Некоторые думают, что наука – это создание моделей (в том числе математических), описывающих различные явления природы. Для меня наука состояла в отгадывание загадок, которые задает нам природа. При этом, когда удается наконец решить проблему, другими словами, отгадать эту загадку (или думать, что ты ее отгадал), получаешь удовлетворение (удовольствие) и именно это, я думаю, является главным стимулом заниматься наукой. Во всяком случае, для меня. Это фундаментальная наука. Есть и прикладная наука, цель которой создание новых материалов, веществ, процессов. Везде есть творчество, но разное. В первом случае нас двигает любопытство, во втором некоторое задание извне. Впрочем разделения на фундаментальную и прикладную науку в жизни не происходит, в том смысле, что часто люди занимающиеся фундаментальной наукой одновременно и делают какие-то прикладные работы, поскольку фундаментальный результат приводит к необходимости довести его до практики. С другой стороны выполнение прикладной задачи часто в какой-то момент ведет к возникновению фундаментальной проблемы. Так изучение практически важных проблем горения – борьба с пожарами, создание двигателей и пр. – привело к теории горения, распространения пламени и т.д. Или чисто фундаментальные ядерные исследования вылились в атомную бомбу. И занимались фундаментальными и прикладными исследованиями одни и те же люди. Конечно, в прикладные работы вовлечено гораздо больше людей и ресурсов. Таких примеров множество.

Конструирование приборов или создание процессов по известным принципам – это уже инженерия, которая конечно тоже требует творческого подхода.

На всем этом зиждется развитие промышленности и вообще цивилизации, прогресс человечества.

Приведу несколько примеров таких загадок, встретившихся на моем пути.

1. Почему атмосфера земли содержит 21% кислорода?

Возможным ответом является процесс горения лесов (рис.1). Леса увеличивают концентрацию кислорода, а пожары снижают. Ключевым моментом в этом динамическом равновесии являются критические условия горения древесины. При исследовании и сравнении горючести различных материалов пользуются такой характеристикой как «кислородный индекс». Это минимальная концентрация кислорода в подаваемой смеси азот-кислород, при которой поддерживается самостоятельное горение образца материала в определенных стандартных условиях. Удивительным образом для древесины эта величина (~21) совпадает с составом атмосферы земли.

2. Биологические молекулы (аминокислоты в белках, сахара в ДНК и РНК) во всех живых организмах имеют одну и ту же хиральность, лишь один из двух возможных стереоизомеров, при этом они закручены в одну сторону. Это общее свойство, присущее

живым организмам, — использовать аминокислоты только одного типа впервые обнаружил великий французский ученый XIX века Луи Пастер.

Как же появилась выбранная хиральность в живых организмах?

В работах японских авторов обнаружен следующий удивительный эффект (рис.2). Для определенных систем - комплекса полимерной молекулы и смеси низкомолекулярного хирального соединения в процессе комплексообразования с одним оптическим изомером полимерная цепь сворачивается в правую (условно) спираль, при комплексообразовании с другим изомером - в левую. Однако самым удивительным оказалось, что если используется смесь изомеров с очень небольшим избытком одного из изомеров, то цепь сворачивается практически только в одну спираль, которая соответствует небольшому избытку изомера. Возможным объяснением такого эффекта является необходимость наличия зародыша спирали большой длины для сворачивания всей макромолекулы. Соотношение вероятностей образования таких l и d -зародышей зависит в степенной форме от их длины (рис.3). Поэтому небольшое различие в соотношении количеств изомеров приводит к значительной разнице вероятностей образования зародышей спирали, тем большей, чем длиннее зародыш. Эти рассуждения объясняют возможный механизм усиления незначительной случайной разницы в хиральности низкомолекулярных соединений, возникшей, например, при их синтезе. Главную роль в таком усиливающем эффекте играет полимерное состояние – не зря белки, ДНК, РНК и др. элементы живого являются высокомолекулярными соединениями.

3. Авторы, изучающие химические реакции в твердой фазе при высоких давлениях и деформации сдвига на наковальнях Бриджмена (рис.4), обратили внимание на тот факт, что выход продукта зависит от угла поворота (сдвиговой деформации) практически независимо от скорости деформации, т.е. времени. Другими словами, при построении кинетических кривых следует использовать координаты выход – сдвиговая деформация вместо привычных - выход – время. При сдвиговой деформации смеси двух твердых порошков поверхность раздела, вблизи которой идет их взаимодействие и образуется продукт, однозначно связана с величиной деформации (рис.5). Поэтому и выход продукта зависит только от деформаций при отсутствии других диффузионных процессов, которые затруднены в твердой фазе. Очевидно, что и при проведении твердофазных химических реакций в других смесительных аппаратах (экструдеры, смеситель Брабендера и пр.) ситуация будет аналогичная, хотя и более сложная из-за неоднородности сдвиговых деформаций.

Следующие две загадки касаются стеклообразного состояния вещества, которое, несмотря на отсутствие дальнего порядка, проявляет часто те же макроскопические свойства, что и кристаллы, хотя объяснение этим свойствам для кристаллов дается с учетом дальнего порядка. Остановлюсь на двух явлениях: 1) переход твердое тело – жидкость и 2) пластическая деформация.

4. Плавление и стеклование – различие и общее.

Молекулярно-динамическое моделирование простых дисков и сфер позволяет наблюдать постепенный переход от кристаллического к стеклообразному состоянию. Для этого достаточно рассмотреть однородную смесь двух типов частиц разного диаметра. При увеличении относительной разницы диаметров система постепенно переходит от полностью упорядоченного кристалла (все частицы одинаковые) к

неупорядоченному стеклообразному (при низкой температуре) состоянию. Нагревая эти системы, мы наблюдаем переход из твердого состояния в жидкое. При этом для одинаковых частиц и при небольшой разнице диаметров этот переход сопровождается скачком плотности (фазовый переход первого рода, плавление), а при большой разнице диаметров (больше некоторого критического значения) скачка плотности не наблюдается (размягчение стекла, стеклование при охлаждении). Важно отметить, что при этом фиксируется непрерывное снижение температуры перехода из твердого состояния в жидкое (рис.6).

Молекулярно-динамическое моделирование показало, что и плавление кристаллов, и размягчение (стеклование) стекла при увеличении температуры и соответственно объема происходит тогда, когда становится возможным обмен соседями. Простая модель из семи дисков на плоскости количественно подтверждает этот вывод (рис.7). При дальнейшем увеличении температуры возникает самодиффузия и становится возможным протекание сдвиговой деформации без внешнего усилия.

Полученные результаты подтверждают общность между переходами кристалл - жидкость и стекло – жидкость, при этом различие этих переходов заключается в том, что в этой точке (температуре) при плавлении кристалла теряется дальний порядок и следовательно наблюдается скачок энтропии, а значит и энтальпии, что представляет собой фазовый переход первого рода. При размягчении стекла упорядоченность не меняется (дальнего порядка не было и в твердом стекле) и соответственно не наблюдается скачков энтропии и энтальпии (рис.8).

5. Пластическая деформация кристаллических тел определяется наличием, размножением и движением дислокаций. В стекле нет дальнего порядка и нет дислокаций, но макроскопические проявления, такие как предел текучести и полосы сдвига, те же что и в кристаллах. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что пластическая деформация в стеклах всегда сопровождается увеличением объёма, т.е. снижением плотности (рис.9). Аналогичные результаты показывает и эксперимент. Заметим, что при деформации вблизи температуры стеклования происходит релаксация объёма и экспериментально можно не заметить уменьшения плотности. Красивое доказательство роли снижения плотности было получено при моделировании процесса деформации твердых дисков и эллипсов на плоскости. В процессе деформации при переходе к пластическому течению (максимум на диаграмме сжатия $\sigma - \varepsilon$) появляются полосы сдвига (рис.10). При этом увеличивается объём (снижается плотность), уменьшается число контактов между твердыми частицами (рис.11), и именно в области полос сдвига частицы имеют малое количество контактов друг с другом и соответственно пониженную плотность (рис.12). Таким образом, можно сделать вывод, что в стеклах при сдвиговой деформации формируются зоны пониженной плотности, в которых облегчена деформация и которые аналогичны областям скопления дислокаций в кристаллических телах.

6. Все обычные изотропные тела имеют положительный коэффициент Пуассона (рис.13), т.е. они расширяются в поперечном направлении при одноосном сжатии. Однако теория даёт возможность коэффициенту Пуассона (μ) изменяться от 0,5 до -1. Тело сохраняет свой объём при $\mu = 0,5$ и свою форму при $\mu = -1$. Моделирование системы мягких сфер с двумя независимыми жесткостями в контакте частиц – нормальной и тангенциальной

(рис.14) – показало, что величина $\mu = -1$ может быть достигнута при условии значительного превосходства тангенциальной жесткости над нормальной. Все обычные потенциалы взаимодействия атомов друг с другом - центральные (тангенциальная жесткость существенно меньше нормальной) или близки к ним. Это могло бы оказаться чисто абстрактным рассуждением, если бы не экспериментальная работа американских авторов (рис. 15), в которой был специальным образом синтезирован новый класс полимерных и металлических пен с отрицательным коэффициент Пуассона ($\mu \approx -1$). Метод получения такой пены состоял в следующем: обычную очень лёгкую полимерную или металлическую пену подвергали всестороннему сжатию и фиксировали в таком состоянии. При этом внутренние перегородки теряли устойчивость и изгибались. Такая изогнутая перегородка имеет тангенциальную жесткость больше, чем нормальная (рис.16). Таким образом, для получения отрицательного коэффициента Пуассона необходимо создать структуру, узлы которой соединены потенциалом или элементами, имеющими большую тангенциальную и малую нормальную жесткость.

7. Принято считать, что при организации промышленных процессов следует стремиться к проведению химических реакций в «кинетическом» режиме. Приведем примеры, когда с точки зрения улучшения качества продукта и технологических параметров процесса выгоднее «диффузионный» режим.

Рассмотрим процесс полимеризации газообразного формальдегида в открытой системе. Газообразный формальдегид подается в реактор с раствором катализатора, растворяется и полимеризуется в растворе (рис. 17). В зависимости от условий (скорость подачи, скорость растворения, концентрация катализатора и пр.) возможны различные режимы химического процесса. Предельными режимами является "кинетический", когда скорость лимитируется скоростью самой химической реакции полимеризации, или "диффузионный", когда процесс лимитируется скоростью подвода мономера, т.е. либо подачей мономера в реактор или скоростью его растворения в жидкой фазе. Заметим, что критическим, определяющим качество полимера в данном случае является его молекулярный вес. В свою очередь, молекулярный вес определяется реакцией передачи цепи на примеси воды и метанола в формальдегиде. Поэтому необходимой и важной стадией производства полиформальдегида является его очистка от примесей. Рассмотрим два предельных случая.

1. "Кинетический" режим. В этом случае концентрация формальдегида $[\Phi]_ж$ и примеси $[Пр]_ж$ равна их растворимости в растворителе, а средняя степень полимеризации (и молекулярный вес соответственно) равна отношению скоростей роста и передачи цепи:

$$DP = \frac{k_p [\Phi]_{ж} [A^*]}{k_n [Пр]_{ж} [A^*]} = \frac{k_p K_\Phi [\Phi]_г [A^*]}{k_n K_{Пр} [Пр]_г [A^*]}, \text{ где } [A^*] - \text{ концентрация активных центров, } K_\Phi \text{ и } K_{Пр}$$

- константы растворимости формальдегида и примеси, $[\Phi]_г$ и $[Пр]_г$ - концентрации формальдегида и примеси в газовой фазе.

2. "Диффузионный" режим, при котором в реакцию полностью вступают поступающие в раствор из газовой фазы формальдегид и примесь. Тогда $DP = \frac{\beta_\Phi [\Phi]_г}{\beta_{Пр} [Пр]_г}$. Отношения

$\frac{K_\Phi}{K_{Пр}}$ и $\frac{\beta_\Phi}{\beta_{Пр}}$ не существенно отличаются от 1, в то время как отношение $\frac{k_p}{k_n} \ll 1$ для

катионной полимеризации формальдегида. Именно поэтому молекулярный вес выше при проведении реакции в "диффузионном" режиме.

Еще один интересный и неожиданный результат – молекулярный вес полимера возрастает при увеличении концентрации катализатора, поскольку при этом происходит переход от «кинетического» к "диффузионному" режиму. Количественным критерием

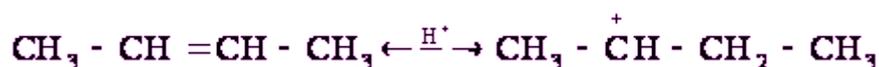
перехода служат соотношения $A^* \ll \frac{\beta_\phi S}{k_p VK_\phi}$ ($A^* \ll \frac{\beta_{\Pi p} S}{k_p VK_{\Pi p}}$) – "кинетический" и

$A^* \gg \frac{\beta_\phi S}{k_p VK_\phi}$ ($A^* \gg \frac{\beta_{\Pi p} S}{k_p VK_{\Pi p}}$) – "диффузионный" режимы. Здесь V – объём жидкости в

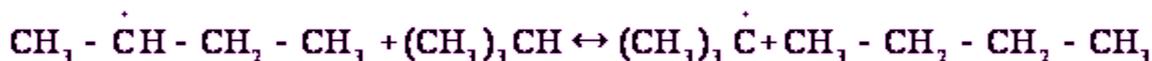
реакторе, а S – поверхность, через которую идет растворение газов. Предполагается, что концентрации реагентов в жидкости постоянны по объёму, т.е. перемешивание жидкости происходит достаточно эффективно.

Промышленное крупнотоннажное производство – получение высокооктанового бензина, сернокислотное алкилирование изобутилена бутиленами является важным производственным процессом. И в этом случае "диффузионный" режим оказывается полезным, а схема реакции представлена ниже.

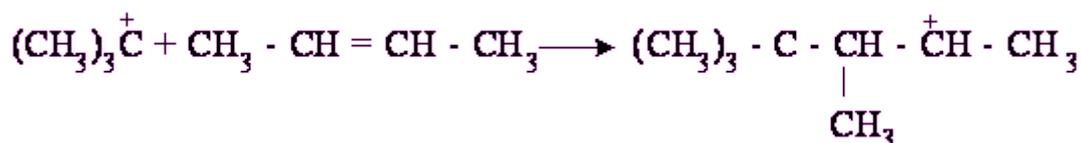
Общепринято, что каталитическое алкилирование изоалканов идет через промежуточное образование ионов карбония:



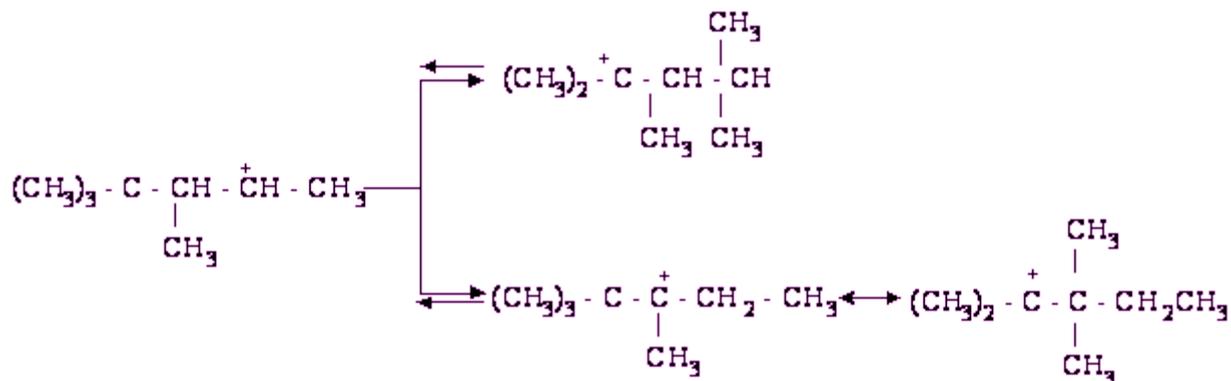
Вторичный ион карбония менее устойчив, чем третичный, вследствие чего происходит быстрый обмен гидрид-ионом с изопарафином:



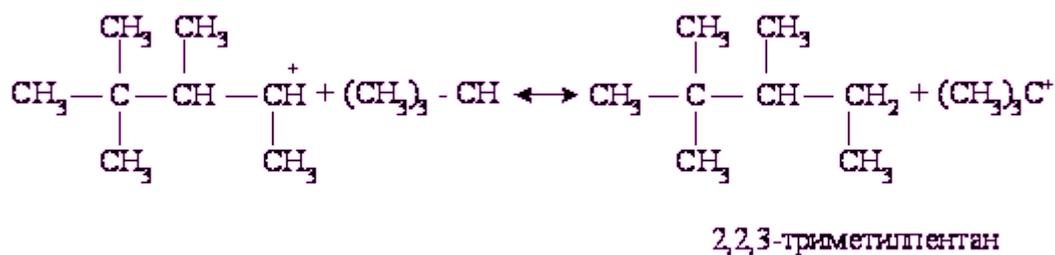
Образующийся третичный карбоний-катион реагирует с исходным олефином:



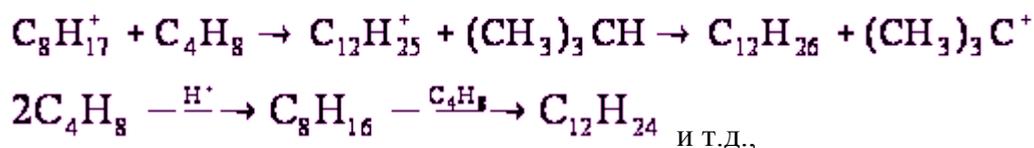
Получившийся ион карбония склонен к внутримолекулярным перегруппировкам, сопровождающимися миграцией водорода и метильных групп.



Ионы карбония взаимодействуют с изобутаном, в результате чего получается C_8H_{18} и третичный бутил-катион:



Таким образом, образуются изомерные углеводороды C_8H_{18} , представляющие собой основной и наиболее ценный продукт. Кроме того, процесс сопровождается протеканием побочных реакций:



приводящих к получению ненасыщенных полимеров, ухудшающих качество алкилата и ведущих к повышенному расходу катализатора.

Применение избытка изоалканов подавляет все побочные реакции, положительно влияет на выход и качество алкилата, повышает его октановое число, снижает расход катализатора и себестоимость продукта.

Оказалось, однако, что если подавать вначале серную кислоту с изобутаном, создавая эмульсию, в которой кислота диспергирована в изобутане, либо изобутан в кислоте, а только потом бутилены, как это показано на рис. 18б, то существенно уменьшается количество побочных продуктов и расход кислоты (меньше образуется кислого гудрона) и улучшается качество продукта (значительно повышается октановое число).

Какова же причина наблюдаемого явления?

Объяснение может заключаться в следующем: после смешения кислоты с изобутаном получается эмульсия либо кислота-изобутан (рис 19а), либо изобутан - кислота (рис. 19б). Эта эмульсия попадает в среду бутиленов и они начинают растворяться в изобутане и/или в кислоте. Диффузия в первом случае идет с поверхности мицеллы, и концентрация бутиленов у поверхности кислоты мала. Таким образом, реакция протекает в избытке изобутана, что и требуется для получения качественного продукта (алкилата) и снижения расхода кислоты (уменьшения количества кислого гудрона). В этих условиях нет необходимости создавать большой переизбыток изобутана. Необходимым критерием осуществления данного процесса, протекающего при низкой концентрации бутиленов в зоне химической реакции, является сравнительно медленная диффузия бутиленов в изобутане по сравнению со скоростью самой реакции

алкилирования или $\frac{\delta^2}{D} \ll \frac{1}{k[C_4H_{10}]}$, где $\frac{\delta^2}{D}$ - характерное время диффузии; δ - толщина пленки изобутана; D - коэффициент диффузии бутилена в изобутане;

$\frac{1}{k[C_4H_{10}]}$ - время химической реакции; k – эффективная константа скорости

бимолекулярного процесса превращения бутилена на границе раздела фаз кислота-изобутан.

Таким образом, переход в диффузионную область позволяет обеспечить в области химической реакции (вблизи поверхности серной кислоты) большой избыток изобутана, хотя в среднем (по всему объему) это может быть и не так.

Таким образом, при полимеризации формальдегида «диффузионный» режим позволяет увеличить молекулярный вес продукта. При сернокислотном алкилировании изобутана бутиленами в «диффузионном» режиме повышается выход продукта, октановое число и уменьшается расход катализатора.

8. История получения полиформальдегида полимеризацией циклического тримера формальдегида триоксана начиналась с загадки. Были обнаружены высокие порядки скоростей полимеризации в зависимости от концентрации триоксана (вплоть до 7), несвязанные с диэлектрической постоянной или другими физико-химическими свойствами растворителя (рис. 20). В ряде случаев (например, в *n*-гептане и циклогексане) наблюдалась аномальная экстремальная (с максимумом и минимумом) зависимость выхода полимера от концентрации мономера (рис. 21). Оказалось, что решение этих загадок лежит в гетерогенном и обратимом характере полимеризации триоксана (рис. 22). Наличием двух типов активных центров - растворенного и "твердого" (находящегося на поверхности твердого полимера), их превращением друг в друга за счет кристаллизации полимера и различием по термодинамическим и кинетическим параметрам удалось объяснить все удивительные особенности кинетики (рис. 23,24). Кроме того, структура образующегося полимера существенно зависит от условий полимеризации. Так проведение реакции при низких концентрациях мономера, т.е. тогда, когда процесс термодинамически возможен только благодаря выпадению в твердую фазу, и реакция протекает на активных центрах, расположенных на твердой поверхности полимера, приводит к получению крупных полимерных кристаллов. При высоких же концентрациях мономера полимеризация идет на растворенных активных центрах, а затем полимер выпадает в осадок в виде мелких неоформленных частиц (рис. 25). В этой связи возникла идея термодинамического регулирования структуры (в том числе и молекулярной) полимера (рис. 26). В частности, было показано, что состав сополимера триоксана и диоксалана совершенно различен при полимеризации, протекающей выше и ниже предельной равновесной концентрации триоксана по отношению к растворенному полимеру. При высоких концентрациях триоксана наблюдается обычная зависимость состава полимера от состава мономерной смеси при примерно равных константах сополимеризации (рис. 27). При низких концентрациях триоксана образуется полимер в виде крупных кристаллов одного и того же состав независимо от состава мономерной смеси и (рис. 28).

9. Как добиться высокой прочности и почему проволока или полимерная расческа легко ломаются при нескольких изгибах, а деревья гнутся под ветром, но не ломаются.

Прочность - величина, характеризующая способность материала или конструкции сопротивляться разрушению под действием внешней нагрузки (внешних сил).

Есть как минимум две проблемы, которые усложняют однозначную интерпретацию этого определения, особенно для композиционных материалов. Во-первых, множество и конкуренция различных механизмов разрушения. Во-вторых, вариация внешней нагрузки. Несколько конкретных примеров. Рассмотрим, однонаправленный волокнистый композит. При растяжении вдоль волокон наблюдается три основных механизма разрушения: накопление разрывов волокон, распространение трещины поперек приложенной внешней силы растяжения и размотка, т.е. расслоение материала вдоль волокон. При сжатии вдоль волокон: потеря устойчивости волокон, расслоение вдоль волокон с последующей потерей устойчивости фрагментов материала и резкий изгиб или разрушение (исчерпание несущей способности) волокон с образованием складки под углом $\sim 45^\circ$ по отношению к приложенной силе сжатия. Для каждого механизма свои критические условия и свои требования к свойствам матрицы (связующего) границе раздела волокно - матрица и пр. Важно помнить, что эти механизмы могут быть различными для конструкции и вырезанного образца для испытаний, что может приводить к ошибкам при перенесении результатов стандартных испытаний на расчет конструкций.

Мы остановились только на двух простых способах статического нагружения однонаправленного волокнистого композита. Есть еще и динамическое или ударное нагружение и циклическое приложение растягивающих, сжимающих или изгибающих внешних сил. И многое другое.

Часто улучшение прочности при одном виде нагрузки приводит к ухудшению при другом. Например, обычное оконное стекло довольно прочный материал при статическом медленном нагружении, но легко бьется при ударе. В механике есть понятие статической прочности и вязкости разрушения, которая характеризует сопротивление росту трещины в материале. Вот стекло имеет очень низкую вязкость разрушения, в нем легко распространяется трещина. Металлы могут иметь и высокую прочность и высокую вязкость разрушения. Эти характеристики во многом определяются возможностью движения дислокаций. Чем легче двигаются дислокации, тем ниже статическая прочность, но выше вязкость разрушения, труднее распространятся трещины. Поэтому, введение специальных добавок, затрудняющих движение дислокаций (например, углерод в железо) приводит к увеличению статической прочности, но и к увеличению хрупкости, легкости распространению трещин.

Природа и человек вслед за ней нашли выход из этого противоречия, создав композиционные волокнистые материалы такие как дерево или стеклопластик. В этом случае трещина возникнув, например при разрыве волокна, наталкивается на соседнее волокно и поворачивает вдоль волокна из-за большой разницы в прочности волокон (высокая) и связующего или раздела фаз (низкая). Таким образом, опасная трещина, распространяющаяся поперек нагрузки становится значительно менее опасной, расположенной в направлении нагрузки. Так происходит при нагружении однонаправленного волокнистого материала вдоль направления армирования, вдоль волокон. Выбрав нужную схему армирования, расположения различных слоев в зависимости от внешней нагрузки, можно получить равнопрочный материал, чего не удастся получить для изотропного материала. Приведем пример трубы, работающей при большом внутреннем давлении. В этом случае радиальные напряжения примерно в два раза превышают осевые. Это означает, что труба из изотропного материала (металл,

полимер, керамика) всегда ломается вдоль оси от радиальных напряжений, и мы как бы слишком много материала положили вдоль оси. Из однонаправленного анизотропного материала мы можем сконструировать равнопрочную конструкцию, положив вдоль оси в два раза меньше слоев, чем по радиусу. Аналогичным образом мы можем конструировать и другие, более сложные детали, формируя равнопрочные изделия. Это пример того, как можно примерить две различные характеристики прочности - статическую прочность и вязкость разрушения.

Еще одна характеристика прочности материала - усталостная прочность при циклическом изгибе. Хорошо известно, что достаточно металлическую проволоку несколько раз согнуть, как она сломается. То же самое случится, например, с пластмассовой расческой. Дело в том, что в твердых телах (кристаллических и стеклообразных) при больших пластических деформациях накапливаются дефекты (дислокации в кристаллических телах, дилатации в стеклах, крейзы в полимерах и пр.), которые превращаются в трещины, которые, в конце концов, приводят к разрушению материала. В жидкостях, в отличие от твердых тел, при деформации (течении) дефекты не накапливаются или, во всяком случае, быстро релаксируют и тело приходит в равновесное состояние. Поэтому природа придумала для больших изгибных деформаций твердых тел, например, костей специальное устройство - сустав, содержащий жидкую смазку, в которой и осуществляются большие деформации. Аналогичным образом работает смазка в подшипниках.

Особенно интересно устроено дерево. В нем, живом есть жидкий сок который, по-видимому, и принимает на себя большие изгибные деформации. Если дерево или ветка высыхает, она становится хрупкой и легко ломается при изгибе. При низких температурах, казалось бы жидкий сок должен замерзнуть и дерево станет хрупким. Да это так. Но в таких деревьях как лиственница, которые хорошо себя чувствуют даже при сибирских морозах, в качестве сока выступает водный раствор некоего полисахарида - арабиногалактана, замерзающий при очень низких температурах (эвтектика). Еще один материал, в котором не накапливаются дефекты при деформации, это эластомеры и резины. Дело в том, что они при обычных условиях также находятся в жидком состоянии ($T > T_g$, T - температура эксплуатации, T_g - температура стеклования) и времена релаксации структуры у них очень небольшие. Так устроены мышцы у животных и человека, или шины и другие резиновые изделия, которые создал человек.

Литература к разделам

1. А.А. Берлин, Н.А. Халтуринский, А.Ю. Шаулов. Полимерные материалы пониженной горючести. // Горение и плазмохимия. 2006. Т. 4. № 2. С. 79-88.
Ал.Ал. Берлин. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 9. С. 57.
А.Д. Марголин, Один аспект влияния состава атмосферы на развитие высших форм жизни // ДАН СССР, 1982, т. 264, № 4, с. 888-900.
2. В.А. Аветисов, академик А.А. Берлин, В.В. Иванов. О механизме высокой чувствительности спирализации полифенилацетилена с краун эфирными пendantsами к малому энантиомерному избытку аминокислот. // ДАН. 2004. Т. 395. № 4. С.1-3.
3. Nonokawa R. and Yashima E. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 1278-1283.

- Yashima E., Maeda K., Okamoto Y. // Nature. 1999. V. 399. P. 449-451.
- Ishikawa M., Maeda K., Yashima E. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 7448-7458.
- Brunsveld L., Folmer B. J. B., Meijer E. W., Sijbesma R. P. // Chem Rev. 2001. V. 101. P. 4071-4097.
- Green M. M. et al. // Science. 1995. V. 268. P. 1860.
3. Ал.Ал. Берлин. Об одной простой интерпретации кинетики быстрых твердофазных реакций. // Химическая физика. 2018 (в печати).
- А.А. Жаров. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. №9. С. 1613-1637.
4. Berlin Al.Al., Gendelman O.V., Sinelnikov N.N., Mazo M.A., Manevich L.I. On solid-liquid transition in plane disk systems. // Journal of Physics: Condensed Matter. 1999. V. 11. № 24. P. 4583-4596.
- Berlin Al.Al., Gendel'man O.V., Sinel'nikov N.N., Mazo M.A., Manevich L.I. An Analysis of the Structure and Thermodynamic Properties of Bicomponent Systems of Disks and Spheres. // Russian J. Phys. Chem. 2000. V. 74. suppl. 1. (only in English) P. 46-51.
- Берлин Ал.Ал., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И., Балабаев Н.К. Плавление кристаллов из упругих и леннард-джонсовых сферических частиц. // ДАН. 2002. Т. 382. № 6. С. 798-801.
- Берлин Ал.Ал., Мазо М.А. Плавление и стеклование смесей леннард-джонсовых сфер. // Все материалы. Энциклопедический справочник «Наука и технологии» 2012. № 8. С. 2-6.
- Berlin Al.Al., Mazo M.A. Melting and Vitrification of Lennard_Jones Spheres // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials. 2013. V. 6. №. 3. P. 228-231.
5. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. Деформационное поведение и переход стекло - жидкость в гранулированных системах. // Химическая физика. 1991. Т.10. № 9. С. 1284-1291.
- Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. Особенности деформации неупорядоченных полимерных и неполимерных тел. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6-32.
- Берлин Ал.Ал., Мазо М.А., Балабаев Н.К. Природа дефектов, возникающих при пластической деформации стекол. // Все материалы. Энциклопедический справочник «Наука и технологии» 2012. № 10. С. 10-13.
- [Berlin](#) Al.Al., [Mazo](#) M.A., [Strel'nikov](#) I.A., [Balabaev](#) N.K. Modeling of plastic deformation of glasses in creeping and stress relaxation regimes. // Polymer Science. D. April 2015. V. 8. № 2. P. 85-91.
- Berlin Al.Al., Rothenburg L., Bathurst R.J. Mechanics of disordered glass-like body. // 3-rd Japan - USSR Joint Symposium on Advanced Composite Materials. Moscow. USSR. 1991. P. 319-345.
6. Rothenburg L., Berlin Al.Al., Bathurst R.J. Microstructure of isotropic materials with negative Poisson's ratio // Nature. 1991. V. 354. № 6353. P. 470-472.
- Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т.32. № 8. С. 619-625.
7. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. Москва. Химия. 1973.
- Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С., Кинетика полимеризационных процессов. Москва. Химия. 1978.
8. Ал.Ал. Берлин, Н.С. Ениколопян, Термодинамика и кинетика обратимой полимеризации в присутствии твердого полимера. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2671.

Ал.Ал. Берлин, К.А. Богданова И.П. Кравчук, Г.В. Ракова, Н.С. Ениколопян. О равновесном характере полимеризации триоксана // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 5. С. 1128.

Ал.Ал. Берлин, С.А. Вольфсон, Э.Ф. Олейник, Н.С. Ениколопян, Термодинамика равновесия формальдегид-триоксан-поли-формальдегид // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 2. С. 443.

Ал.Ал. Берлин, Г.А. Карюхина, Г.М. Трофимова, Н.С. Ениколопян, О надмолекулярных структурах при равновесной полимеризации триоксана // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 5. С. 1147.

Ал.Ал. Берлин, Н.С. Ениколопян, Термодинамические основы регулирования структур полимеров при их образовании // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 5. С. 1111.

Ал.Ал. Берлин, К.А. Богданова, Г.В. Ракова, Н.С. Ениколопян. О равновесии в системе триоксан-тетраоксан-полиоксиметилен // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. XIV. № 9. С. 1976.

Ал.Ал. Берлин, И.П. Кравчук, Г.В. Ракова, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. О механизме обратимой гетерогенной полимеризации триоксана в растворе // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. XV. № 3. С. 554.

Ал.Ал. Берлин, К.А.Богданова, М.А. Маркевич, Г.В. Ракова, Н.С. Ениколопян. Термодинамические характеристики равновесия триоксан тетраоксан-формальдегид-поли-оксиметилен в гомогенных условиях // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С.874.

Ал.Ал. Берлин, Г.А. Воробьева, Г.М. Трофимова, Н.С. Ениколопян. Термодинамический подход к регулированию надмолекуляр-ных и молекулярных структур полимеров // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. XVI. № 7. С. 1493.

Ал.Ал. Берлин, Г.А. Воробьева, Г.М. Трофимова, Н.С. Ениколопян, Исследование надмолекулярных структур полипиперазина, образующихся в ходе полимеризации триэтилендиамина // Докл.АН СССР. 1974. Т. 214. № 2. С. 373.

Ал.Ал. Берлин, К.А. Богданова, Г.В. Ракова, Н.С. Ениколопян. Термодинамические параметры образования полиоксиметилена // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. XVII. № 3.С. 643.

Ал.Ал. Берлин, К.А. Богданова, В.З. Компаниец, Г.В. Ракова, Е.А. Мирошниченко, Ю.А. Лебедев Н.С. Ениколопян Об энтальпиях гомогенной полимеризации триоксана и тетраоксана // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. XVII. № 3. С.658.

Ал.Ал. Берлин, Р.Я. Дебердеев, Ю.В. Перухин, Р.М. Гарипов, Влияние термодинамических условий полимеризации на надмолекулярную и молекулярную структуру полимеров // Клеи. Герметики. Технологии. ООО «Наука и технологии». 2009. № 2. С. 2-7.

9. Э.Л. Аким, С.З. Роговина, А.А. Берлин. Усталостная прочность древесины и релаксационное состояние ее полимерных компонентов // доклады российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2020, т. 491, с. 73-76. DOI: 10.31857/S268695352002017X

E.L. Akim, S.Z. Rogovina, Al.Al. Berlin, Fatigue Strength of Wood and the Relaxation State of Its Polymer Components, ISSN 0012-5016, Doklady Physical Chemistry, 2020, Vol. 491, Part 1, pp. 33–35. DOI: 10.1134/S0012501620030045.

Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г., Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология, Издательский Дом «Интеллект», г. Долгопрудный, 2009.

А.Коттрел, Теория дислокаций М., Мир, 1969.

Берлин Ал.Ал., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Природа дефектов, возникающих при пластической деформации стекол, Все материалы. Энциклопедический справочник, «Наука и технологии» 2012, №10, с. 10-13.

Berlin Al.Al., Mazo, Melting and Vitrification of Lennard_Jones Spheres, Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials, 2013, Vol. 6, No. 3, pp. 228–231.

Стрельников И.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф., Берлин Ал.Ал., Накопление энергии при пластической деформации стеклообразного полиметилена, ДАН, 2014, Т. 457, № 2, С. 193-196.

Berlin Al.Al., Mazo M.A., Strel'nikov I.A., Balabaev N.K., Modeling of plastic deformation of glasses in creeping and stress relaxation regimes, Polymer Science Series D, April 2015, Volume 8, Issue 2, pp 85-91.

Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р., Деформационное поведение и переход стекло - жидкость в гранулированных системах, Химическая физика, 1991, Т.10, № 9, С. 1284-1291.

Э.Л. Аким, А.А.Пекарец, С.З. Роговина, А.А. Берлин, Релаксационное состояние древесины и получение целлюлозных композитов энергетического назначения - древесных брикетов и пеллет, Все материалы. Энциклопедический справочник, 2020, № 9, с. 3-8. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-9-3-8.

В.В.КОРШАК - ОСНОВАТЕЛЬ ХИМИИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ В РОССИИ.

Пономарев И.И.

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

e-mail: gagapon@ineos.ac.ru

Василий Владимирович Коршак – выдающийся советский химик-полимерщик, основоположник отечественной школы ароматических гетероциклических полимеров, названных впоследствии – **полигетероариленами (ПГА)**.

В 50-60-е годы XX века в связи с бурным развитием атомной, авиационной, космической промышленности, автомобилестроения, электроники в мире резко возросли требования к термической устойчивости полимерных материалов, что привело к необходимости проведения фундаментальных исследований по синтезу и изучению свойств полимеров, проявляющих повышенную устойчивость в агрессивных средах. Было установлено, что такими свойствами обладают полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся ароматических и гетероциклических фрагментов. Первыми представителями термостойких полимеров стали полиимиды, полибензимидазолы и полихинолоны. В последующие десятилетия было синтезировано множество полигетероариленов, содержащих в основной цепи различные гетероциклы, чередующиеся с ароматическими, причем, соединенные, как одинарной σ -связью, так и параллельной, с образованием двухцепного или, как принято говорить, лестничного полимера. Василий Владимирович одним из первых в стране оценил громадную значимость развития этой ветви полимерной химии и уже в начале 60-х годов XX века инициировал в ИНЭОС АН СССР и МХТИ им. Д.И. Менделеева всеобъемлющий цикл исследований полигетероариленов, успешно конкурируя с ведущими лабораториями США, выполнявших исследования для NASA и Ohio WRIGHT-PATTERSON Air Force Research Laboratory. В эти же годы начались фундаментальные исследования ПГА в других академических институтах - ИХФ АН СССР, ИВС АН СССР, результаты которых передавались в отраслевые НИИ и организации. В течение первых двух десятилетий с момента начала исследований В.В. Коршаком изданы важнейшие монографии: «Термостойкие полимеры» (1969 г.), «Химическое строение и температурные характеристики полимеров» (1970 г.), «Разнозвенность полимеров» (1977 г.), не потерявшие своего значения до настоящего времени.

В докладе будут рассмотрены направления, заложенные В.В. Коршаком, по которым развивалась химия ПГА в лаборатории синтеза гетероциклических полимеров ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в последние годы.

Литература

- 1). I. Ronova, I. Ponomarev. Design of monomeric units for rigid aromatic polymers. Structural Chemistry, 30(5):1611–1627, 2019.
- 2). Iv I. Ponomarev, I. I. Ponomarev, P. V. Petrovskii, Yu A. Volkova, D. Yu Razorenov, I. B. Goryunova, Z. A. Starikova, A. I. Fomenkov, and A. R. Khokhlov. Synthesis of n-phosphonoethylated cardo poly(benzimidazole) and testing of proton-conducting membranes

made of it. *Doklady Chemistry*, 432:168–174, 2010.

3). I. I. Ponomarev, K.M. Skupov, K. A. Lyssenko, I. V. Blagodatskikh, A. V. Muranov, Yu.A. Volkova, D.Yu Razorenov, Iv. I. Ponomarev, L. E. Starannikova, D.A. Bezgin, A. Yu Alentiev, y. P. Yampolskii. New pim-1 copolymers containing 2,3,6,7-anthracenetetrayl moiety and their use as gas separation membranes. *Mendeleev Communications*, 30(6):734–737, 2020.

4). I. I. Ponomarev, Yu Yu Rybkin, Yu A. Volkova, D. Yu Razorenov, K. M. Skupov, Iv I. Ponomarev, A. S. Senchukova, A. A. Lezov, and N. V. Tsvetkov. New possibilities for the synthesis of high-molecular weight poly(2,5(6)-benzimidazole) and studies of its solutions in dmsu-based complex organic solvent. *Russian Chemical Bulletin*, 69(12):2320–2327, 2020.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00421).

СИММЕТРИЯ И СТРУКТУРНАЯ АДДИТИВНОСТЬ В РЯДАХ НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРИЛЕНФТАЛИДОВ

Крайкин В.А.¹, Гилева Н.Г.¹, Янгиров Т.А.¹, Фатыхов А.А.¹, Иванов С.П.¹,
Даванков В.А.², Ильин М.М.², Салазкин С.Н.²

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, 450054 Уфа, просп. Октября, 69

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: kraikin@anrb.ru

Методом ВЭЖХ изучено хроматографическое поведение фталидсодержащих гетероариленов диадного и триадного строения: $O\gamma O$, $O\gamma S$, $S\gamma S$; $O\gamma O\gamma O$, $O\gamma O\gamma S$, $S\gamma O\gamma S$; $S\gamma S\gamma S$, $S\gamma S\gamma O$, $O\gamma S\gamma O$; $O\gamma\gamma O$, $O\gamma\gamma S$, $S\gamma\gamma S$ (где O дифенилоксид, S дифенилсульфид, γ фталидная группа). Методом ^{13}C ЯМР высокого разрешения на диадном, триадном и тетрадном уровнях исследована микроструктура сополимеров, полученных на основе этих соединений. Установлено, что изменения времен удерживания и химических сдвигов в рядах мономеров и полимеров аддитивны и могут быть описаны аддитивными схемами, которые можно рассматривать как частные случаи проявления общей структурной аддитивности, характерной для однотипно построенных соединений. Согласно этому представлению, во всех сериях изученных фталидсодержащих низкомолекулярных гетероариленов аддитивные изменения хроматографических времен удерживания, сопровождающие структурные переходы от $O\mathbf{X}O$ к $O\mathbf{X}S$ и далее к $S\mathbf{X}S$ (где \mathbf{X} – либо γ , либо $\gamma O\gamma$, либо $\gamma S\gamma$, либо $\gamma\gamma$) связаны со структурной аддитивностью конгенеров, т.е. количеством атомов кислорода и (или) серы в гетероароматических фрагментах сравниваемых молекул, а также с нарушением их симметрии и ее последующим восстановлением. Показано, что для расчета времен удерживания t_R родственных диарилфталидов, диарил(арилен)фталидов, диастереоизомерных и энантиомерных диарилдифталидов асимметричной структуры можно применить правило полусуммы, согласно которому: $t_R(O\mathbf{X}S) \approx [(t_R(O\mathbf{X}O) + t_R(S\mathbf{X}S))]/2$. Для диарил(арилен)дифталидов триадной структуры предложена модифицированная аддитивная схема расчета времен удерживания, включающая операции умножения и деления: $t_R(O\mathbf{O}O) \approx t_R(O\mathbf{O}S) \times t_R(O\mathbf{S}S) / t_R(S\mathbf{S}S)$. Аналогичные аддитивные схемы были использованы для расчета химических сдвигов и отнесения характеристичных сигналов в спектрах регулярно-чередующихся (со)полиариленфталидов – полных высокомолекулярных структурных аналогов низкомолекулярных диарил(арилен)дифталидов. Полученные результаты открывают перспективы переноса схем аддитивного удерживания в рамках подхода QSRR на полимерные структуры (в том числе хиральные) и делают возможными исследования, направленные на установление корреляций между хроматографическими и спектральными характеристиками в новых сериях низко- и высокомолекулярных арилфталидов.

ИННОВАЦИИ В РАЗВИТИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНЫХ МАТРИЦ

В.Е.Юдин, В.М.Светличный, А.Л.Диденко, Г.В.Ваганов, Л.А.Мягкова, В.В.Кудрявцев
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, ВО Большой пр.,31
yudin@hq.macro.ru

В Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург) проводятся систематические исследования в области термостойких полиимидов, которые включают химический синтез исходных мономеров и полиимидов, анализ их структуры, получение в лабораторных условиях образцов композиционных материалов, изучение их физико-механических свойств. Композиционные материалы на основе полиимидов отвечают современным высоким требованиям, предъявляемым к спецтехнике в таких областях как авиация и ракетостроение, судостроение, электроника, транспортное машиностроение. Полиимиды эффективно используются в ответственных деталях конструкций, а зачастую они являются незаменимыми, поскольку сочетают высокие прочностные характеристики с огнестойкостью, низкой токсичностью продуктов термодеструкции, химической и радиационной стойкостью, стабильными диэлектрическими свойствами в широком диапазоне температур, включая криогенные, что особенно актуально в связи с необходимостью разработки новых полимеров и композиционных материалов на их основе для условий Арктики.

В лекции представлены новые подходы к получению композиционных материалов на основе полиимидов, перерабатываемых по расплавной технологии или с использованием водных растворов солей полиаминокислот, способных найти широкое применение не только в области конструкционных материалов и микроэлектронике, но и биомедицине благодаря отказу от использования органических растворителей на конечной стадии получения изделия. Суть первого подхода заключается в получении из разбавленного раствора в процессе химической или термической циклизации полиаминокислоты так называемого «кристаллического порошка» полиимида, который в силу особенности его структурной организации способен при температурах значительно ниже температур начала термодеструкции полимера перейти в вязкотекучее состояние с вязкостью расплава, необходимой для переработки его в трехмерное изделие традиционными (литье, прессование, экструзия) методами или методами 3D-печати (FDM, SLS). Суть второго подхода заключается в получении на стадии синтеза водных растворов солей полиаминокислот, которые могут быть переработаны в трехмерные нановолокнистые изделия методом электроформования, пригодными в силу их экологической чистоты для использования, например, в качестве криостойких контейнеров для хранения клеточных культур. Оба подхода направлены не только на использование коммерчески доступных мономеров, необходимых для синтеза полиимидов и частично производимых в РФ, но и на получение на их основе одно-, двух- и трехмерных изделий с использованием современных аддитивных технологий и экологически чистых растворителей.

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

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ НЕГОРЮЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОКСАЗИНОВЫХ И ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Сиротин И.С.^a, Петракова В.В., Борносуз Н.В.^a, Кузмич А.А.^a, Биличенко Ю.В.^a,
Коленченко А.А., Шутов В.В.^a, Онучин Д.В.^a, Горбунова И.Ю.^a, Киреев В.В.^a

^a РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: isirotin@muctr.ru

Полибензоксазины (ПБз) – молодой класс терморезактивных полимеров, обладающих высокими механическими и термическими свойствами, низким влагопоглощением. Бензоксазины вызывают интерес прежде всего как универсальные связующие для полимерных композиционных материалов (ПКМ) и покрытий, в том числе в электронике и аэрокосмической промышленности, в особенности в составе интерьерных материалов для авиации благодаря пониженной горючести и бездымности [1].

Бензоксазиновые мономеры (БМ) получают конденсацией Манниха с участием фенола, амина и источника формальдегида. БМ при температуре выше 180 °С полимеризуются с раскрытием оксазиновых циклов без выделения низкомолекулярных побочных продуктов с образованием высокосшитых сополимеров. БМ применяют как в качестве индивидуального компонента связующего, так и сомономера в системах с эпоксидными смолами, бисмалеимидами, полиуретанами, и др.

БМ могут быть переработаны методом литьевого формования (RTM) и вакуумной инфузии благодаря широкому технологическому окну. Разработаны бензоксазиновые препреги, в том числе для безавтоклавного формования. Наиболее распространены связующие на основе смесей БМ и эпоксидов, в которых последний понижает вязкость и позволяет регулировать липкость препрега. Эпоксид в смеси с БМ хотя и улучшает технологичность, но и повышает горючесть, поэтому в коммерческих бензоксазиновых связующих обычно содержится фосфорсодержащий антипирен, нивелирующий негативное влияние эпоксидов. В данной работе описан ряд новых фосфазеносодержащих эпоксидных смол, не вызывающих ухудшения огнестойкости полибензоксазинов.

Актуален поиск новых катализаторов полимеризации бензоксазинов с целью сокращения производственного цикла изделий из ПКМ. В нашей работе выявлено неопределенное ранее свойство ариламинофосфазенов катализировать полимеризацию бензоксазина.

В данной работе синтезирован ряд новых БМ типа Б [2] (на основе монофенола и ароматического диамина). В сравнении с БМ на основе дифенолов и моноаминов (БМ типа А), ПБз на их основе характеризуются повышенными эксплуатационными свойствами. Показано, что структуры исходного диамина оказывают принципиальное влияние как на характер отверждения, так и на физические свойства полимера. Так, электронодонорный заместитель в мета-положении диамина облегчает полимеризацию и повышает плотность сетки полимера, в то время как такой-же заместитель в орто-положении вызывает обратный эффект.

Литература

[1] Ishida H., Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins. Elsevier, 2011. 709 p.

[2] Sirotin I. et al. // Journal of Applied Polymer Science. 2021. Vol. 138, № 10. P. 49974.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10204).

МНОГОМАСШТАБНОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

С.В. Ларин

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Большой пр. В.О., д.
31, г. Санкт-Петербург
E-mail: selarin@macro.ru*

Термопластичные полиэфиримиды являют классом полимеров, обладающих уникальным комплексом химических, термических и механических свойств, что делает их идеальными материалами для создания конструкционных композитов и нанокompозитов. Благодаря низкому удельному весу, достаточно высокой термической стойкости и стойкости к агрессивным средам, а также выдающимся механическим характеристикам такие композиты могут использоваться в электронике, судостроении и машиностроении, в аэрокосмической и нефтехимической отраслях.

Разработка новых нанокompозитов на основе полиэфиримидов требует глубокого понимания факторов, влияющих на конечные свойства создаваемых материалов, в том числе действующих и на молекулярном уровне. Особое значение для нанокompозитов является специфика взаимодействия полимерной матрицы с наночастицами вблизи их поверхности, а также изменения в микроструктуре полимерной матрицы, связанные с введением наночастиц.

Многомасштабное компьютерное моделирование является современным методом, позволяющим изучать особенности микроструктуры полимерных материалов, как наполненных, так и ненаполненных, их зависимость от химического строения полимера и состава композита, а также их влияние на макроскопические свойства материала.

В представленной работе будет приведен обзор исследований полиэфиримидов и нанокompозитов на их основе, выполненных в ИВС РАН с использованием методов многомасштабного компьютерного моделирования. Особое внимание будет уделено влиянию химического строения исследуемых полимеров и нанокompозитов на их структурные, физико-механические, термические и транспортные свойства.

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ В.В. КОРШАКА В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ - ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ.

Салазкин С.Н.¹, Крайкин В.А.², Гилева Н.Г.², Шапошникова В.В.¹

¹ ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

² ФГБУН Уфимский Институт химии, УФИЦ РАН, 450054, Уфа, пр. Октября, 71
E-mail: vsh@ineos.ac.ru

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) являются достойными представителями конструкционных термопластов, перспективных для создания полимерных композиционных материалов нового поколения. Они обладают комплексом ценных эксплуатационных, технологических и новых электрофизических свойств.

В докладе систематизированы и проанализированы результаты отечественных исследований синтеза и свойств ПАЭК в сравнении с зарубежными образцами. Основное внимание уделено конденсационным методам получения ПАЭК, основанным на реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения. Показано, что научные знания о влиянии условий поликонденсации на молекулярную массу полимеров, о зависимости свойств полимеров от их молекулярной массы и химического строения обеспечивают возможность направленного синтеза ПАЭК с комплексом заданных свойств.

При синтезе ПАЭК реакцией электрофильного замещения методом осадительной поликонденсации в 1,2-дихлорэтаноле при строго определенной концентрации мономеров получены частично-кристаллические гомо- и сополимеры с высокими термическими (температура стеклования ($T_{ст}$) 150-170⁰С, температура плавления ($T_{пл}$) 240-400⁰С) и механическими свойствами (удельная ударная вязкость (A) с надрезом до 9 кДж/м² по сравнению 15 кДж/м² без надреза для зарубежного коммерческого полимера РЕЕК марки «Victrex»). Впервые получены кардовые ПАЭК на основе дихлорангидрида дифенилфталиддикарбоновой кислоты и дифенилоксида ($T_{ст} = 250^0\text{C}$), терфенила ($T_{ст} = 310^0\text{C}$).

Благодаря использованию широкого ряда бисфенолов, в том числе и кардовых, реакция нуклеофильного замещения позволяет получать более разнообразные по химическому строению ПАЭК по сравнению с электрофильным замещением. Установлено влияние химического строения гомо- и сополимеров на их термические и физико-механические свойства. Синтезированные аморфные ПАЭК растворимы в широком ряде органических растворителей (хлороформ, N,N-диметилацетамид, тетрагидрофуран и др.), имеют $T_{ст} = 170\text{-}230^0\text{C}$, показатель A с надрезом - до 44 кДж/м². Впервые полученные частично кристаллические кардовые со-ПАЭК обладают $T_{ст}$ до 250⁰С и $T_{пл}$ до 350⁰С.

В докладе обсуждаются свойства ПАЭК, области их применения в качестве литьевых конструкционных термопластов с высокой механической прочностью и уникальной устойчивостью к ударным нагрузкам, связующих для армированных высокопрочных, ударо- и трещиностойких пластиков, клеев, лаков, пленок и «умных» материалов для электроники, радиотехники и приборостроения.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Дроздов Ф.В.¹, Рыжков А.И.^{1,2}, Тарасенков А.Н.¹, Миленин С.А.¹, Ардабьевская С.Н.¹, Демченко Н.В.¹, Бузин М.И.², Музафаров А.М.^{1,2}

¹ ИСПИ РАН, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

² ИНЭОС РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: drozdov@ispm.ru

На сегодняшний день перед мировой общественностью стоит глобальная проблема разработки «зеленых» методов производства современных полимерных материалов и возможности их безотходной переработки. Для этих целей в последнее время все большее внимание привлекают различные природные соединения, получаемые в крупнотоннажном масштабе. Достоинством использования таких индивидуальных органических соединений является наличие функциональных групп и низкая токсичность. Кроме того, такие соединения являются возобновляемыми природными ресурсами [1].

В серии работ нами были выбраны несколько широкодоступных природных соединений терпеноидного типа – лимонен и карвон и природный фенол эвгенол. Данные соединения содержат двойные связи, которые легко вступают в реакции гидросилилирования и гидротииолирования. В тоже время, данные соединения содержат вторую функциональную группу, что открывает возможность к их дальнейшей функционализации. Этот принцип был использован для получения силоксановых производных азоевгенольных красителей, а на основе лимонена и карвона были получены различные силоксановые сополимеры и их аналоги [2-5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-29-05227 МК.

1. Kristufek, S.L.; Wacker, K.T.; Tsao, Y.-Y.T.; Su, L.; Wooley K.L. // Nat. Prod. Rep. – 2017. – Vol. 34. – 433.
2. Drozdov, F.V.; Cherkaev, G.V.; Buzin, M.I.; Muzafarov, A.M. // J. Organomet. Chem.- 2018. – Vol. 871. – 135-139.
3. Drozdov, F.V.; Cherkaev, G.V.; Muzafarov, A.M. // J. Organomet. Chem. – 2019. – Vol. 880. – 293.
4. Drozdov, F.V.; Tarasenkov, A.N.; Cherkaev, G.V.; Demchenko, N.V.; Buzin, M.I.; Leites, L.A.; Muzafarov, A.M. // Polym. Int. – 2019. - Vol.68. – №12. - 2017-2023.
5. Drozdov, F.V., Tarasenkov, A.N., Parshina, M.S., Cherkaev, G.V., Buzin, M.I., Muzafarov, A.M. // ChemistrySelect. – 2020. - 5. - 11534– 11539.

МИКРОПОРИСТЫЕ И МЕМБРАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА

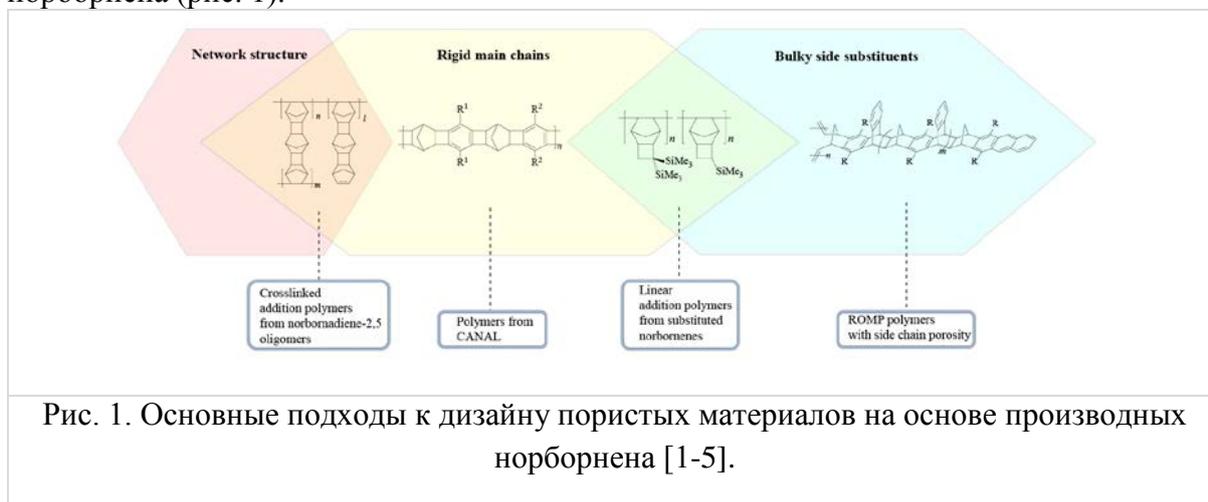
Бермешев М.В., Алентьев Д.А., Карпов Г.О., Бермешева Е.В., Возняк А.И., Зоткин М.А., Борисов И.Л., Волков А.В., Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

г. Москва, Ленинский проспект, д 29, email: bmv@ips.ac.ru

Быстрое развитие технологий и ужесточение экологических требований к внедряемым технологиям сделали высоко востребованными дизайн и синтез новых перспективных микропористых материалов для хранения и транспортировки газов, а также мембранных полимерных материалов для газоразделения, выделения органических соединений из сточных вод и разделения энантиомеров из соответствующих рацемических смесей. Одним из привлекательных классов мономеров для синтеза таких полимеров являются производные норборнена. Интерес к этим соединениям, как к мономерам, обусловлен несколькими причинами. В первую очередь, это возможность синтеза широкого набора соединений с закономерно изменяемым строением с использованием реакций $[4\pi+2\pi]$ - и $[2\sigma+2\sigma+2\pi]$ -циклоприсоединения. В свою очередь, напряженная структура норборненового фрагмента обуславливает высокую реакционную способность эндоциклической двойной связи в различных реакциях присоединения и полимеризации. Еще одно существенное и, в своем роде, уникальное преимущество данного типа соединений – это возможность вступать в реакции полимеризации по разным механизмам с образованием полимеров с различными основными цепями и свойствами. Все это открывает широкие возможности для направленного дизайна полимеров с заданными свойствами.

В докладе будут рассмотрены последние достижения в направленном синтезе мембранных материалов и микропористых материалов на основе производных норборнена (рис. 1).



Работа выполнена при частичной поддержке: Российского научного фонда (грант РФФ №20-13-00428, часть по синтезу и полимеризации замещенных норборнендикарбоксиимидов), гранта Президента РФ №МД-1818.2020.3 (аддитивная полимеризация норборнена на Pd(0)-катализаторах), гранта РФФИ №19-08-00362 (аддитивная полимеризация 5-*n*-алкил-2-норборненов).

1. M.V. Bermeshev, P.P. Chapala, Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties, *Prog. Polym. Sci.* 84 (2018) 1-46.
2. D.A. Alentiev, D.M. Dzhaparidze, N.N. Gavrilova, V.P. Shantarovich, E.V. Kiseleva, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, P.S. Griбанov, M.S. Nechaev, S.A. Legkov, G.N. Bondarenko, M.V. Bermeshev, Microporous Materials Based on Norbornadiene-Based Cross-Linked Polymers, *Polymers* 10(12) (2018) 1382.
3. H.W.H. Lai, F.M. Benedetti, Z. Jin, Y.C. Teo, A.X. Wu, M.G. De Angelis, Z.P. Smith, Y. Xia, Tuning the Molecular Weights, Chain Packing, and Gas-Transport Properties of CANAL Ladder Polymers by Short Alkyl Substitutions, *Macromolecules* 52(16) (2019) 6294-6302.
4. Y. He, F.M. Benedetti, S. Lin, C. Liu, Y. Zhao, H.-Z. Ye, T. Van Voorhis, M.G. De Angelis, T.M. Swager, Z.P. Smith, Polymers with Side Chain Porosity for Ultraporous and Plasticization Resistant Materials for Gas Separations, *Adv. Mater.* 31 (2019), 1807871.
5. E. Finkelshtein, M. Gringolts, M. Bermeshev, P. Chapala, Y. Rogan, Polynorbornenes, in: Y. Yampolskii, E. Finkelshtein (Eds.), *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Ltd 2017, pp. 143-221. doi:10.1002/9781119112747.ch6

ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЫ: ОТ ИЗОЛЯТОРА ДО СВЕРХПРОВОДНИКА.

Лачинов А.Н.¹, Корнилов В.М.², Юсупов А.Р.²

¹ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г.Уфа

² Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумуллы, г.Уфа

e-mail: lachinoy_a@mail.ru

В докладе обсуждается сложный вопрос взаимосвязи химической структуры и физических свойств полиариленфталидов и сополиариленэфиркетонов с точки зрения возможности достижения полезных электронных (электрофизических и оптических) параметров полимерных материалов. В мире с конца 80-х годов прошлого века предпочтения отдаются сопряженным соединениям при обсуждении перспектив органической электроники. Однако, очевидна сложность проблем, которые приходится решать при переходе от академических исследований к конкретным применениям.

В связи с этим, необходимо выделить две основные проблемы, присущих сопряженным системам. Первая - сложность в переработке и плохая резистивность агрессивному воздействию окружающей среды. Вторая – сложность в реализации преимуществ электронных свойств органических материалов перед неорганическими.

Полимерные объекты, обсуждаемые в докладе, обладают очевидными преимуществами в решении первой проблемы. Они растворимы, термопластичны, являются термо- и хемостойкими. Решение второй проблемы обусловлено возможностью реализации значительно большего числа комбинаций электронных состояний в несопряженных полимерах за счет того, что они имеют существенно большую разницу в энергиях между верхней занятой и нижней вакантной орбиталями. Тем самым обеспечивается значительный интервал энергий в электронном спектре, в пределах которого можно формировать большое число спектральных комбинаций по сравнению с сопряженными структурами. Этот позволяет реализовать различные, в том числе и новые, электронные явления, обусловленные транспортом носителей заряда, их рекомбинацией, оптические, что обеспечивает их практическую перспективу.

Особенностью фталид содержащих соединений является возможность управления электронной подсистемой этой группировки за счет выборочной реализации двух энергетически устойчивых состояний, отличающихся спектром электронных состояний. «Переключение» между этими состояниями с помощью внешних воздействий и полей позволяет в широких пределах изменять свойства таких материалов. В докладе приведен обзор основных экспериментальных результатов по тюнингу электронных свойств полимеров путем воздействия физических полей на тонкие полимерные пленки в интервале значений проводимости от изолятора до металла (включая сверхпроводимость), а также путем структурирования этих функциональных пленок между собой.

Благодарим С.Н.Салазкина и В.В.Шапошникову за возможность исследовать синтезированные ими полимеры; грант Минобрнауки №2019-05-595-0001-058 за оборудование, проект «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акумуллы» за поддержку.

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ АРИЛАМИНОВ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Карпачева Г.П.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Москва, Ленинский пр., 29

E-mail: gpk@ips.ac.ru

Полимеры с системой полисопряжения остаются в сфере внимания исследователей всего мира, благодаря комплексу уникальных свойств, обусловленных спецификой их электронной структуры. Особое место среди них занимают электроактивные полимеры. Основными объектами исследований до сих пор остаются полианилин, полипиррол, политиофен и полиэтилендиокситиофен. Расширение ассортимента электроактивных полимеров тормозится дефицитом мономеров, растворимых в водных растворах кислот. В условиях межфазной полимеризации синтезированы полимеры дифениламина, дифениламин-2-карбоновой кислоты, феноксазина, фенотиазина, 3-амин-7-диметиламин-2-метилфеназин гидрохлорида. Полимеры проявляют редокс-активность в широком диапазоне потенциалов. Получены и исследованы металл-полимерные и полимер-углеродные нанокомпозиты на их основе. Варьируя условия, синтезированы полимер-металл-углеродные нанокомпозиты различного состава и структуры на основе полимера дифениламин-2-карбоновой кислоты, одностенных углеродных нанотрубок и наночастиц магнетита. Наночастицы магнетита в составе наноматериала имеют узкое распределение по размерам с максимумом в области 2 нм. Нанокомпозиты являются суперпарамагнетиками, а полученные на их основе магнитные жидкости в этиловом спирте сохраняют стабильность в течение 10 месяцев.

Синтезированы новые симметричные и несимметричные мономеры диариламинодихлорбензохинонового ряда, обладающие двумя центрами полимеризации и содержащие редокс-активную группу, и на их основе получены новые редокс-активные полимеры. Предложен механизм полимеризации. Формирующаяся полимерная цепь состоит целиком из повторяющихся п-замещенных фениленаминовых звеньев с электроактивными заместителями в боковой цепи. Впервые в условиях окислительной полимеризации 3,6-дифениламино-2,5-дихлор-1,4-бензохинона (ДФАДХБ) синтезирован полисопряженный полимер лестничной структуры с участием реакции циклизации, сопровождающей рост полимерной цепи. На основе ПДФАДХБ и оксида графена получен гибридный электродный материал для суперконденсаторов. Достигнутые значения удельной электрохимической емкости при циклировании в протонном электролите превышают 1400 Ф/г при стабильности емкостных характеристик. В условиях электролиза полианилина из протонного электролита, содержащего дисперсию частиц высокопористого углеродного материала на основе ИК-пирилизованного полиакрилонитрила, на подложке из анодированной графитовой фольги получен гибкий стабильно работающий электрод с поверхностной емкостью 2,8 Ф/см², перспективный для использования в гибких, тонких и легких системах накопления энергии, востребованных на быстро растущих рынках портативной и носимой электроники.

MESOSCALE SIMULATION OF MAGNETORESPONSIVE POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON EPOXY RESINS

Komarov P.V.^{1,2}, Khalatur P.G.^{1,3}, Khokhlov A.R.^{1,3,4}

¹ *Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, 119991, Russia*

² *General Physics Department, Tver State University, Tver, 170100, Russia*

³ *Institut für Theoretische Chemie, Universität Ulm, Ulm, 89069, Germany*

⁴ *Physics Department, Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*

E-mail:

pv_komarov@mail.ru

Today, most of the innovative composite materials are made of cross-linked polymers, which include epoxy resins. They are widely used to construct different parts of aircraft, transport vehicles and electronic devices. The combination of epoxy resins, which are liquids in an uncured state, and magnetic nanoparticles (MNPs) opens up new ways for creating new advanced nanomaterials. The magnetic field makes it possible to order nanoparticles. The curing reaction can be used to "record" the resulting structure. To implement such materials, in addition to direct experimental studies, it is essential to develop theoretical models capable of predicting the structure and physical properties of the epoxy nanocomposites with embedded MNPs.

This report discusses a coarse-grained model of a polymer nanocomposite based on a highly cross-linked polymer matrix filled with MNPs. To simulate MNPs, we propose a model in which they are represented as a set of bonded magnetic dipoles. It is assumed that nanoparticles are not connected to the polymer matrix. Thus, during mechanical deformations, the nanofiller can transfer the load only through non-bonded interactions with a polymer. All simulations were performed using a reactive dissipative particle dynamics (DPD) method, in which the interaction of MNPs with an external magnetic field is added.

We use the developed model to investigate the magnetic field's effect on the structure and mechanical properties of a magnetoresponsive nanocomposite based on a highly cross-linked polymer with embedded MNPs. The polymer network formation from polymerizing monomers was simulated both in the magnetic field and without it. The DGEBA epoxy resin, tricarboxylic acid as the hardener, and the magnetite nanoparticles were selected as prototypes of real chemical structures. Under the field's influence, the MNPs form filamentous aggregates drawn out along the field strength lines that induce the polymer matrix's anisotropic structure and affect the network topology. The stress-strain curves demonstrate that the ordering of MNPs also causes anisotropy of mechanical properties and leads to an increase in Young's modulus for uniaxial tension along the long aggregate axis. When monomers polymerize in the presence of MNPs at zero applied field, the filler particles remain disordered, and Young's modulus of such a composite can exhibit a slight linear decrease with increasing filler content. This behavior is well attributed to the reduction in the number of load-bearing chains in the simulation box. Additionally, the role of the polymer/MNP interface is discussed.

Aacknowledgements

This work was performed using the resources of the Supercomputer Center of the M.V. Lomonosov Moscow State University with the financial support of ERA.Net RUS Plus Call 2017 - Science & Technology (project "Smart Nanocomposites with Tunable Polymer Matrix").

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

АМФИФИЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ СИЛСЕСКВИОКСАНЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Co²⁺, Ni²⁺) НА ИХ ОСНОВЕ

Шевченко В.В.¹, Bliznyuk V.V.², Гуменная М.А.¹, Клименко Н.С.¹, Стрюцкий А.В.¹,
Wang J.³, Binek C.³, Чернякова М.Ю.⁴, Беликов К.Н.⁴

¹*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Харьковское шоссе, 48, 02160, Украина*

²*Clemson University, Clemson, 161 Surrin Hall, 515 Calhoun Drive, SC 29634, USA*
³*University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, 208 Theodore Jorgensen Hall, 855 N 16th St., NE 68588, USA*

⁴*Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, просп. Науки, 60, 61178, Украина*
E-mail: valpshevchenko@gmail.com

Нанокompозиты на основе полимерной матрицы и магнитных наночастиц представляют интерес для современных технологий как потенциальные устройства записи информации, сенсоры или медицинские материалы. В этом аспекте привлекают интерес кремний-органические полимеры, в которых полимерная матрица формируется за счёт координационных связей между ионами металлов и карбоксильными или третичноаминными группами. Для этой цели используются полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) общей формулы (RSiO_{1.5})₈. Эти полимеры представляют интерес в качестве катализаторов, люминесцентных, флуоресцентных или «интеллектуальных» материалов. Однако магнитные свойства полимерных соединений такого типа не исследованы. Нами разрабатывается подход, основывающийся на использовании в качестве исходных реагентов олигосилсесквиоксановых наночастиц, состоящих из смеси полиэдральных структур и их открытоцепных аналогов и содержащих в органическом обрамлении реакционноспособные группы (OSS). В качестве такового перспективным является OSS, содержащий алифатические гидроксильные и третичные аминогруппы. Это соединение и было использовано для синтеза амфифильных OSS, Co- и Ni-содержащих ионно-координационных полимеров на их основе (OSS-M), а также исследованы структура и магнитных свойств полученных нанокompозитов.

Разработаны методы синтеза амфифильных OSS общей формулы OSS-C₁₈H₃₇-x-COON-у с различным соотношением *n*-октадецилуретановой и карбоксильной групп. Эти соединения обладают иерархической структурой с двумя типами упорядоченных фаз: супрамолекулярная структура, стабилизированная сеткой водородных связей, и кристаллические домены, образованные алкилуретановыми цепями. Образование OSS-M не влияет на кристаллические домены, но приводит к значительной модификации сетки H-связей. Из-за высокой поверхностной плотности ионы металлов образуют нанокластеры размером 2-3 нм. Они служат «узлами», соединяющими молекулы в надмолекулярной системе, подобной металлоорганическим каркасам. По данным SQUID и магнитометрии система обладает суперпарамагнитными свойствами. Такие нанокompозиты проявляют также интересное адаптивное поведение межмолекулярной сетки при приложении внешнего магнитного поля и/или умеренного нагревания.

ДИНАМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОНТАКТОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Сызганцева О.А.¹, Сызганцева М.А.¹

¹ *Московский государственный университет, Химический факультет*

E-mail: osygzantseva@gmail.com

Формирование металл-полимерных контактов играет ключевую роль при создании композитных полимерных материалов для применения в фотовольтаике, медицине, катализе, процессах экстракции и разделения. Локальная структура таких контактов предопределяет как функциональные свойства полимерных композитов, так и их механическую и химическую стабильность. С развитием вычислительного материаловедения стало возможным динамическое моделирование процессов формирования таких контактов из первых принципов. В данной работе с помощью метода *ab initio* молекулярной динамики исследован механизм сшивки цепей полиметакриловой кислоты катионами Ca^{2+} [1]. Выявлены характеристические паттерны взаимодействия Ca-полимер, включая тип, количество и длины связей Ca–O, а также максимальное количество полимерных цепей, координируемых одним катионом Ca^{2+} . Найдены времена образования кальциевых контактов и спонтанного замещения молекул воды в первой координационной сфере кальция в пикосекундном диапазоне (Рис.1). Проведено сравнение с другими полимерами, включая полиакриловую кислоту и алгинат [2]. Полученные данные по микроструктуре Ca контактов позволяют оптимизировать состав компонентов при получении гидрогелей.

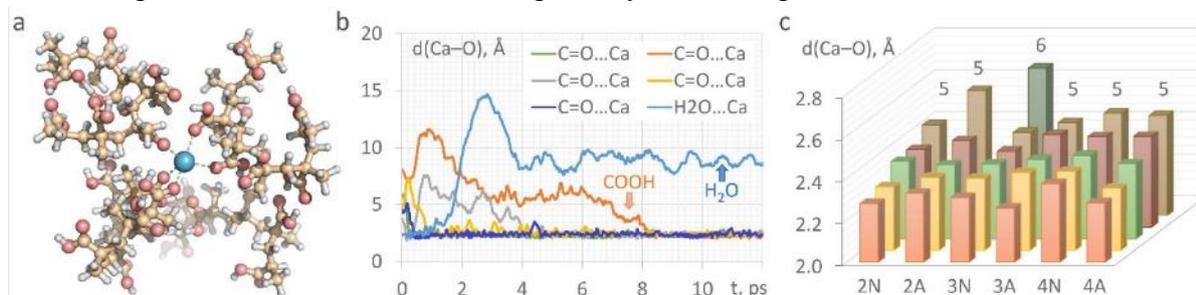


Рисунок 1. Локальная структура контактов Ca – полимер: а – общая схема Ca-сшивки цепей полиметакриловой кислоты; б – изменение расстояний Ca – O в динамическом процессе образования Ca сшивки; с – координационные числа и средние длины связей Ca – O [1].

Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

- [1] M.A. Syzgantseva, O.A. Syzgantseva. Structural insights on the metal cross-linking of polymers from the first principles: Calcium – Polymethacrylic acid case study // *Polymer* – 2021. – Vol. 215 С. 123368
- [2] S. Yang, L. Peng, O.A. Syzgantseva, O. Trukhina, I.V. Kochetygov, A. Justin, D.T. Sun, H. Abedini, M.A. Syzgantseva, E. Oveisi, G. Lu, W.L. Queen. Preparation of Highly Porous Metal–Organic Framework Beads for Metal Extraction from Liquid Streams // *JACS* – 2020. – Vol. 142 С. 13415–13425

О МЕХАНИЗМЕ РОСТА ЛУЧЕЙ В СИНТЕЗЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ОЛИГОИМИДОВ

А.А. Кузнецов, А.Ю. Цегельская, А.Е. Солдатова, Г.К. Семенова

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

Профсоюзная ул. 70

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Каталитической автополиконденсацией гетеромономера АВ, содержащего в скрытом виде amino- и ангидридные группы, в расплаве бензойной кислоты в присутствии мультифункциональных ядер – три- и тетрааминов - получены три- и тетралучевые звездообразные олигоимиды (ЗОИ) с узким ММР $PDI=1.07-1.3$ [1,2], что существенно ниже, чем для продукта автополиконденсации АВ. Для выяснения механизма процесса разработана математическая модель; с ее использованием проведен кинетический анализ системы. Кинетическая схема включает реакции образования, роста линейных олигомеров, присоединения мономера и олигомеров к ядру и концевым группам лучей. Модель представляет собой систему дифференциальных уравнений (ДУ), описывающих скорости изменения концентраций всех компонентов системы с учетом материального баланса. Учтена также возможная реакция циклизации линейного олигомера. Эффективные константы скорости присоединения мономеров и олигомеров к ядру и концевым группам растущих лучей приняты такими же как для автополиконденсации мономера АВ; последние определены экспериментально. Решение системы ДУ получено численным интегрированием для разных условий с использованием программного пакета Maple™. Согласно результатам расчета, в зависимости от режима введения мономера АВ рост лучей может происходить путем присоединения как мономера, так и олигомеров к мультифункциональному ядру и концевым аминогруппам лучей. Медленное введение мономера АВ приводит к возрастанию вклада роста лучей присоединением мономеров. Узкое ММР ЗОИ может быть частично объяснено известным из статистической теории эффектом «суммы нескольких одинаково распределенных величин».

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820), и Министерства науки и высшего образования РФ, тема № [0086-2019-0007](#). Авторы выражают благодарность проф. В.А. Каминскому за ценные замечания.

Ссылки

[1] Tsegelskaya A.Yu. Synthesis of reactive 3-arm star-shaped oligoimides with narrow molecular mass distribution/ A.Yu. Tsegelskaya., A.E. Soldatova, R.Yu. Tokmashev, G.K. Semenova, A.Kh. Shakhnes I.G. Abramov, A.A. Kuznetsov // J. Polym. Sci., Polym. Chem. - 2018, Vol. 56.- P. 2004–2009.

[2] Tsegelskaya A.Yu. Synthesis of reactive 3-arm star-shaped oligoimides with narrow molecular mass distribution/ A.Yu. Tsegelskaya, A.E. Soldatova, G.K. Semenova., M.D. Dutov, I.G. Abramov, A.A. Kuznetsov// Polym. Sci. Series B- 2019, Vol. 61 №1.- P. 148-154.

ПОЛИФОСФАЗЕНЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ: ОТ МОНОМЕРА ДО ПРИМЕНЕНИЯ

Горлов М.В., Бредов Н.С., Есин А.С., Чернышева А.И., Солдатов М.А., Киреев В.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: mikgorlov@gmail.com

Фосфазены представляются перспективной основой материалов, пригодных в различных областях: средств доставки биологически активных веществ [1], антипиреновых модификаторов [2], экстрагентов редкоземельных элементов [3] и др.

Несмотря на существенные отличия в требованиях к вышеуказанным материалам, контроль молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) остается одним из ключевых аспектов для всех.

В свете этого, существенными преимуществами обладает методика получения линейных хлорфосфазенов, а значит и их органических производных, путем живой катионной полимеризации фосфораниминов общей формулы $\text{Cl}(\text{R}_2)\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под действием кислот Льюиса, в частности пентахлорида фосфора PCl_5 [4].

Ранее нами был предложен метод получения фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ путем непосредственного взаимодействия гексаметилдисилазана (ГМДС) и PCl_5 [5], на основе которого был разработан одностадийный синтез линейных олиго- и полифосфазенов:



Рисунок 1. Синтез хлорфосфазена $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ взаимодействием ГМДС и PCl_5 .

Удаление стадии выделения высоко реакционноспособного фосфоранимина позволило увеличить воспроизводимый выход целевого продукта до 92%.

ММ получаемых продуктов регулировали варьированием соотношения исходных реагентов. Показана возможность направленного получения олигомеров $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ с $n=1-7$ и точным регулированием интервала распределения числа звеньев в цепи, изучены возможные побочные реакции. По реакции могут быть получены высокомолекулярные полимеры с ММР в интервале $1.01 \div 1.10$.

Синтезирован ряд олигомерных и полимерных продуктов с широким спектром органических заместителей: фенокси-, трифторэтоксид-, 2-этилгексилокси-, N,N-диметиламиноэтилендиамино- и другими группами. Показана возможность применения полученных соединений в качестве эффективных экстрагентов редкоземельных металлов и при разработке инсектицидов нового поколения.

1. *De Wolf et al.* // *Pharmaceutical Research*. – 2007. Vol. 24, №8. – P. 1572.

2. *Bornosuz N.V. et al.* // *Polymers*. – 2021. Vol. 13 №2. – P. 263.

3. *Bredov N.S. et al.* // *Appl. Sci.* – 2020. Vol. 10. – P. 1229.

4. *Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Nelson J.M., Reeves S.D., Honeyman C.H., Manners I.* // *Macromolecules*. – 1996. Vol. 29. – P. 7740.

5. *Gorlov M.V., Bredov N.S., Esin A.S., Kireev V.V.* *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. Vol. 818. – P. 82.

Эпоксифосфазеновые олигомеры на основе резорцина

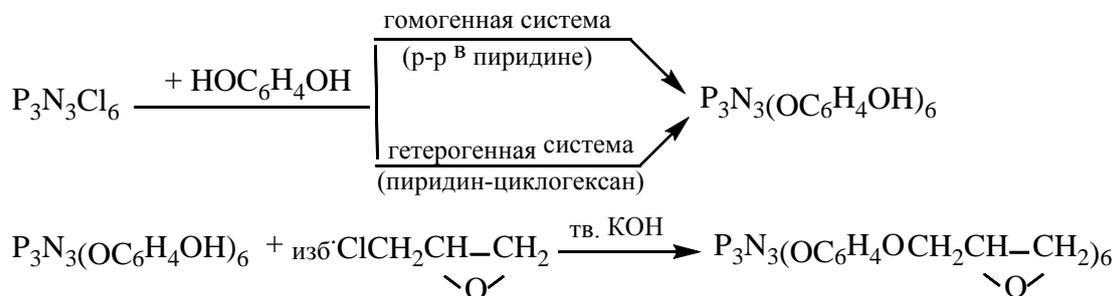
Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Филатов С.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Миусская площадь, д. 9
E-mail: bilichenko@muctr.ru*

Ранее в работах было сообщено о различных методах синтеза фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и дефинолпропана [1]. Однако, дифенилолпропан и его фрагменты в эпоксифосфазене склонны к побочным превращениям с образованием фенола и изопропиленфенола или его остатка в олигомере.

Поэтому для исключения указанного побочного превращения представлялось перспективным заменить дифенилолпропан на резорцин имея в виду также образование олигомеров с большим содержанием фосфора, которые могут быть полностью негорючими.

Эпоксирезорциновые фосфазены (РЭФ) получали эпоксидированием гидроксиарилоксифосфазенов (ГАРФ) в избытке эпихлоргидрина в присутствии щелочи. Для синтеза ГАРФ использовали два варианта осуществления процесса – гомогенный в среде пиридина и гетерогенный в смеси пиридин-циклогексан. Резорцин нерастворим в циклогексане, поэтому основная реакция протекает, как и в первом случае в среде пиридина при локальном избытке резорцина, что позволяет уменьшить его исходный избыток.



Однако, более технологичным следует признать одностадий метод синтеза РЭФ, при котором происходит одновременный ввод в реакцию исходных компонентов. Хотя этим способом так и не удалось добиться полного замещения атомов хлора в исходном хлорфосфазене.

Синтезированные эпоксифосфазеновые олигомеры имеют вязкость одного порядка с самым низковязким олигомером ЭФ-22 и после отверждения образуют негорючие композиты класса ПВ-0.

Таким образом, меняя условия реакций ГХФ, резорцина и эпихлоргидрина можно получать олигомеры разного состава и строения образующих их соединений.

Ссылки:

1. Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Borisov R.S., Sirotin I.S., Filatov S.N. // Polymer Science B. 2018. V. 60. No. 3. P. 243.

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ОСНОВНОЙ И ПОЛИ-2- ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ

Родченко С.В.¹, Миленин С.А.², Курлыкин М.П.¹, Теньковцев А.В.¹, Филиппов А.П.¹

¹ *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31*

² *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Профсоюзная ул., 70*

E-mail:

srfn.rodchenko@gmail.com

Цель работы – анализ самоорганизации в водных растворах термочувствительных цилиндрических щеток на основе полидиметилсилоксана с боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина с плотностью прививки 0.6. Исследованные образцы различались по молекулярной массе (400000 и 720000 г/моль) вследствие разной длины привитых цепей. Исследования проводились методами светорассеяния и турбидиметрии. Длинные боковые цепи образуют плотную гидрофильную оболочку, препятствующую контактам между основными цепями различных макромолекул, и в растворах образца с длинными привитыми цепями увеличение степени дегидратации при повышении температуры вызывает образование внутримолекулярных Н-связей и компактизацию частиц. В случае образца с короткими боковыми цепями возможно взаимодействие основных гидрофобных цепей, и увеличение степени дегидратации приводит к формированию межмолекулярных Н-связей и агрегации. Нижняя критическая температура растворения для образца с длинными боковыми цепями выше, чем для образца с короткими. Следовательно, не молекулярная масса, а внутримолекулярная плотность является решающим фактором, определяющим термочувствительность исследованных полимеров.

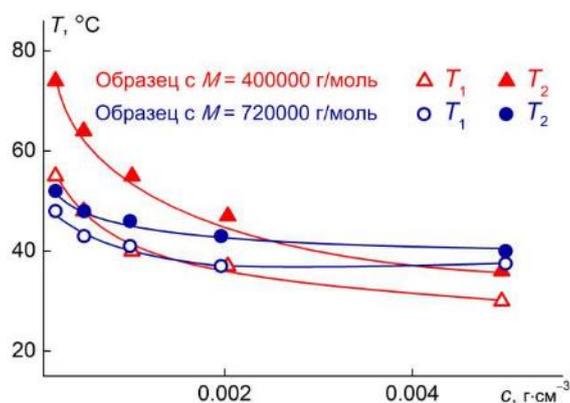


Рисунок 1. Концентрационные зависимости температур начала T_1 и окончания T_2 фазового перехода.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90104.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

Горошков М.В.¹, Краснов А.П.¹, Шапошникова В.В.¹, Салазкин С.Н.¹, Наумкин А.В.¹

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail: w8am1nf@gmail.com*

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) - перспективный класс термостойких термопластов, обладающих высокой термо-, тепло- и хемостойкостью в сочетании с хорошими антифрикционными и механическими свойствами.

В современной литературе, посвященной полимерной трибологии, отсутствуют сведения о теоретическом подходе, позволяющем прогнозировать трибологические свойства полимеров исходя из их химического строения, что затрудняет разработку новых полимерных материалов антифрикционного назначения. Благодаря возможности изменения свойств в широком диапазоне ПАЭК являются интересными объектами для исследования влияния химического строения на их трибологические показатели.

Установление связи между химическим строением ПАЭК и их трибологическими свойствами было проведено с использованием молекулярно-механической теории профессора И.В. Крагельского, согласно которой сила трения является суммой молекулярной и механической составляющей [1]. Преобладание молекулярной составляющей силы трения в случае полимеров позволяет использовать для оценки их трибологических свойств параметры энергии межмолекулярного взаимодействия, которые могут быть рассчитаны по методике профессора А.А. Аскадского [2].

В докладе представлены данные о влиянии химического строения и молекулярной массы ПАЭК на их трибологические свойства, а также результаты исследования поверхности образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На примере аморфных ПАЭК показано существенное влияние молекулярной массы на трибологические свойства этих полимеров – увеличение среднемассовой молекулярной массы с $46 \cdot 10^3$ до $200 \cdot 10^3$ Да приводит к снижению износа почти в 5 раз. На основе аморфных ПАЭК получены высокоизносостойкие антифрикционные материалы, работоспособные при высоких давлениях (от 10 до 20 МПа). Наилучшие трибологические показатели достигнуты в случае кардовых сополимеров ПАЭК.

Ссылки

[1] Крагельский И.В. Трение и износ. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1968. – 480 с.

[2] Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров, т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный Мир, 1999. – 554 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ 3D-ПЕЧАТИ

Бурдуковский В.Ф.¹, Холхоев Б.Ч.¹, Бардакова К.Н.², Тимашев П.С.^{2,3}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

² Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Москва, Троицк, ул. Пионерская 2

³ Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
Москва, ул. Трубецкая, 8-2
E-mail: burdvit@mail.ru

Одними из наиболее доступных методов 3D-печати являются методы фотополимеризации в ванне, основанные на направленном, послойном отверждении жидкой фотополимерной композиции (ФПК) в соответствии компьютерной модели. В результате могут формироваться трехмерные изделия сложной геометрической формы с заданной архитектоникой и разрешением от десятков микрон. Для этих технологий разработано ограниченное количество коммерческих ФПК, в основном использующих (мет)акрилатные алифатические производные. Изделия, сформированные на основе таких композиций, не могут применяться в сложных условиях эксплуатации (например, при действии агрессивных сред, при повышенных температурах и т.п.), что существенно ограничивает применение этих методов.

В докладе представлены результаты работ по созданию ФПК, которые в процессе структурирования под действием УФ-излучения коммерческого 3D-принтера образуют трехмерные сетчатые структуры с повышенной термо-, тепло-, износо-, химической, радиационной стойкостью и способные обладать эффектом памяти формы. Для таких ФПК разработаны кросс-линкеры - ароматические полиамиды и полибензимидазолы с привитыми аллильными группами, а также ароматические олигомерные амиды и имиды различного строения с концевыми реакционноспособными (мет)акриламидными группами. Впервые для получения ФПК использовалась тиол-еновая клик-реакция аллилированных полиарилатов, полиамидов, полибензимидазолов с различными ди- и тетрадиолами, что позволило при использовании малых мощностей излучения быстро получать изделия с низкой степенью усадки.

Изделия, полученные на основе разработанных ФПК методами SLA и DLP, по комплексу эксплуатационных свойств практически не отличаются от изделий изготовленных традиционными методами. Показано, что добавление в разработанные ФПК небольшого количества термостойкого полимера (полиамида, полибензимидазола) приводит к улучшению эксплуатационных характеристик. Очевидно это связано с образованием полу-ВПС в процессе отверждения реакционноспособных компонентов ФПК.

Таким образом, разработанные ФПК представляли собой четырехкомпонентную систему, состоящую из матричного термостойкого полимера, кросс-линкера, активного растворителя - N,N-диметилакриламида и фотоинициатора (Irgacure 369 или 819).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ проекта 20-73-00004).

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОПОЛОГИИ ПЕРЕПЛЕТЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Логунов М.А.^{1,2}, Орехов Н.Д.^{1,2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, Москва, улица Ижорская, дом 13, строение 2

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9
E-mail: mikhail.logunov@phystech.edu

Свойства полимерной матрицы в полимерном нанокompозите отличаются от свойств чистого полимера. Добавление наночастиц в полимерную матрицу влияет на подвижность полимерных макромолекул и создает дополнительные топологические ограничения.

В данной работе механические свойства модельной системы полиэтиленовой матрицы с углеродными наночастицами (перфорированный графен) были исследованы с использованием метода молекулярной динамики. Метод расчета примитивного пути [1] был использован для анализа изменения топологии переплетений полимерных цепей в ходе одноосного растяжения для двух типов систем – чистого полиэтилена и нанокompозита (рис. 1). Показано, что наличие геометрически сложных наночастиц замедляет процесс распутывания полимерных макромолекул. В ходе анализа полученных результатов сделана попытка найти связь между изменением упругих свойств и замедлением процесса распутывания межцепочечных переплетений, вызванным добавлением углеродных наночастиц.

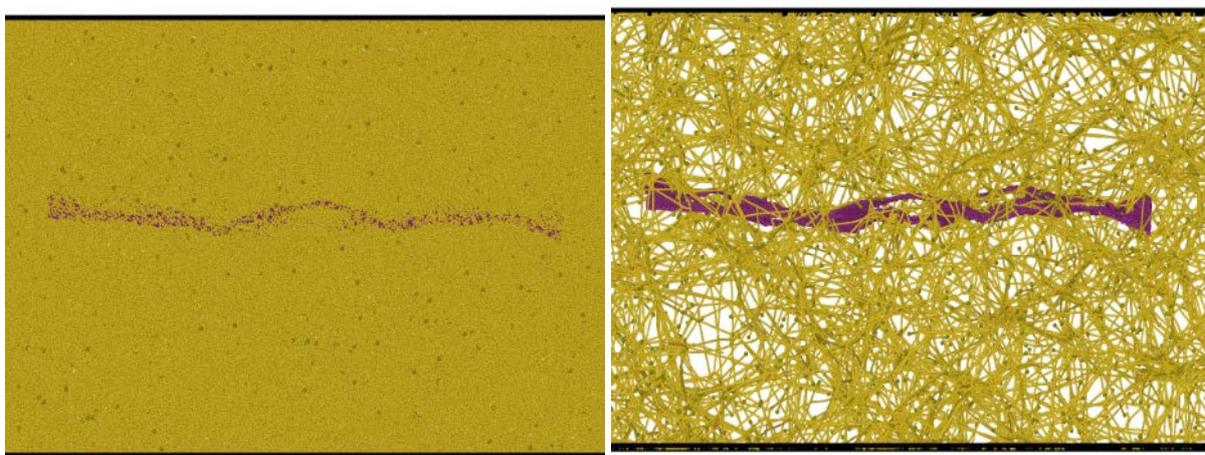


Рисунок 1. Иллюстрация примитивного пути полиэтиленового нанокompозита.

Ссылки

[1] Sukumaran S. K. et al. Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2005. – Т. 43. – №. 8. – С. 917-933.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛАНОЛОВ И СИЛОКСАНОЛОВ В СРЕДЕ АММИАКА

Анисимов А.А.¹, Ершова Т.О.¹, Никифорова Г.Г.¹, Щеголихина О.И.¹, Музафаров
А.М.^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН), ул. Вавилова 20

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул.
Профсоюзная 70
E-mail: anisimov@ineos.ac.ru

Фенилсодержащие силоксаны находят широкое практическое применение в качестве термостойких полимерных материалов, высокопористых органо-неорганических сорбентов, материалов с высоким показателем преломления и высокой радиационной стойкостью.

Для получения данного класса кремнийорганических соединений часто используются фенилсиланолы, которые отличаются своей стабильностью по сравнению с другими органосиланолами с меньшими органическими заместителями у атома кремния.

Поиск новых методов получения фенилсодержащих кремнийорганических соединений является актуальным направлением исследований в данной области.

В течение последних десятилетий растет интерес к средам со сжатым газом, как к новому типу растворителей для химических реакций. Главными достоинствами таких сред являются возможность варьирования их свойств изменением температуры и давления, а также мгновенное удаление активной среды из зоны реакции при декомпрессии. Газ, используемый в синтезе, практически не требует очистки после реакции и может быть повторно использован без существенных потерь.

Аммиак - одно из основных соединений современной химической промышленности. В широком масштабе его получают за счет фиксации атмосферного азота, запасы которого неисчерпаемы. Сфера применения аммиака огромна: от холодильной техники и производства удобрений до водных растворов аммиака в каждой аптеке. С XIX века аммиак активно используется в качестве растворителя в органическом синтезе. Также он широко используется в кремнийорганической химии для синтеза силанолов.

В данной работе будут представлены результаты изучения процесса конденсации фенилсодержащих силанолов в среде аммиака для получения различных фенилсодержащих кремнийорганических соединений [1]. Также будут продемонстрированы универсальность данного подхода для синтеза кремнийорганических мономеров, олигомеров и полимеров.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00692.

Ссылки

[1] Condensation of all-cis-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for preparation of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes / A. A. Anisimov, N. V. Polshchikova (Cherkun), Y. S. Vysochinskaya et al. // Mendeleev Communications. — 2019. — Vol. 29. — P. 421–423.

КАРДОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ: ПЛЕНОЧНЫЕ АДГЕЗИВЫ В КОНТАКТНОЙ СИСТЕМЕ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Чеботарева А.Б.¹, Кост Т.Н.¹, Салазкин С.Н.², Шапошникова В.В.²

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, НИИЯФ, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1/2*

² *ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28*

E-mail: AChebotareva@mics.msu.su

В докладе приведены результаты всестороннего исследования свойств термостойких термопластичных полимеров из класса ароматических простых полиэфиров - полириленэфиркетонов (ПАЭК) и полиариленэфирсульфонов (ПАЭС), и их применения в контактной системе кремниевых солнечных элементов (СЭ) для формирования электрического контакта медная луженая проволока/полимер/прозрачный проводящий оксид (ТСО).

Исследуемые полимеры принадлежат к группе электрически активных несопряженных полимеров. В процессе приклеивания проволочной токособирающей сетки к ТСО с помощью полимерной пленки толщиной до 30 мкм в ламинаторе при избыточном давлении 1 Атм, полимер переходит из диэлектрического в анизотропное проводящее состояние.

Поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения осуществлен синтез кардовых сополимерных ПАЭК и ПАЭС, содержащих фталидную и флуореновую группы, с различной молекулярной массой. Изменение содержания кардовых групп позволяет управлять не только электрическими свойствами полимера, но и влиять на их термомеханические, оптические и адгезионные свойства. Исследуемые полимеры наносили на поверхность структуры ТСО/Si в виде готовой пленки толщиной 15-30 мкм.

Изучены термомеханические, адгезионные, оптические, электрические свойства сополимеров в зависимости от содержания кардовых групп, а также от их молекулярной массы. Полимерные адгезивы обладают следующими важными параметрами, позволяющими использовать их в конструкции кремниевых СЭ с многопроволочной металлизацией: 1) обеспечивают низкое контактное сопротивление в системе проволока/полимер/ТСО (менее 1 мОм см^2); 2) имеют высокую оптическую прозрачность в рабочем диапазоне длин волн кремниевого СЭ (350–1200 нм); 3) обеспечивают требуемую адгезию в системе проволока/полимер/ТСО (более 10 Н/см при нормальном отрыве); 4) имеют температуру формирования контакта в диапазоне 190 - 300 °С; 5) обладают температурой начала размягчения не ниже 150 °С (для обеспечения стабильности контакта проволока/полимер/ТСО при инкапсуляции СЭ в модуле).

Приводятся параметры преобразования лабораторных образцов СЭ с многопроволочной металлизацией с применением исследованных полимерных адгезивов ПАЭК и ПАЭС, изготовленных на различных кремниевых структурах.

АДСОРБЦИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДЕНДРИМЕРОВ: ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И НОМЕРА ГЕНЕРАЦИИ

Курбатов А.О.^{1,2}, Балабаев Н.К.³, Мазо М.А.⁴, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

³ ИМПБ РАН - филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Пущино, ул. проф. Виткевича, 1

⁴ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: kurbatov@polly.phys.msu.ru

Было изучено конформационное поведение кремнийсодержащих дендримеров в процессе адсорбции на плоскую непроницаемую поверхность методом молекулярной динамики. Исследовались четыре гомологических ряда дендримеров с 4-ой по 7-ю генерацию: два типа карбосилановых дендримеров, различающихся функциональностью ядра, и два типа силоксановых дендримеров с различной длиной спейсеров. Проведен сравнительный анализ долей адсорбированных атомов, принадлежащих различным структурным слоям, профилей плотности и формы дендримеров. Выявлены общие тенденции и специфические эффекты, определяемые типом дендримеров. Показано, что степень адсорбированности дендримеров возрастает с уменьшением генерации и увеличением энергии адсорбции. Конформационное поведение силоксановых дендримеров с короткими –О– спейсерами принципиально отличается от всех остальных типов – они практически не изменяют свою форму. Было обнаружено, что в отличие от карбосилановых дендримеров, адсорбирующихся на поверхность в основном своим периферийным слоем, силоксановые дендримеры с более длинными спейсерами –O-Si(CH₃)₂-O распластаются по поверхности, взаимодействуя с ней, в том числе и атомами внутренней части (Рис. 1).

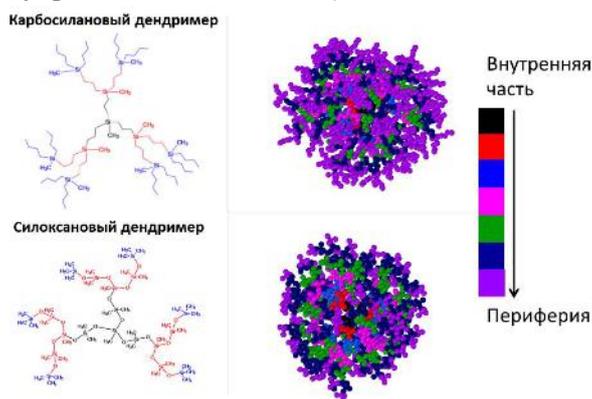


Рисунок 1. Схематическое представление строения представителей карбосиланового и силоксанового семейств дендримеров (слева) и мгновенные снимки адсорбционного слоя, формируемого этими дендримерами (справа). Разные цвета отвечают атомам разных слоев.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00779), с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

НОВЫЕ ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ДЕНДРИМЕРЫ: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чамкина Е.С., Чамкин А.А., Перегудов А.С., Шифрина З.Б.

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

Москва, Вавилова, 28

E-mail: elena.serkova@ineos.ac.ru

Основным критерием возможности использования редокс-активных систем в качестве сенсоров ионов является их электрохимическая обратимость. Модификация периферии жестких ароматических дендримеров 1-ой и 2-ой генераций гибкими алкилферроценильными фрагментами (рисунок 1) позволила значительно улучшить этот показатель по сравнению с синтезированными нами ранее дендримерами, не имеющими гибких развязок [1-2]. Значения ΔE_p составили 63–73 мВ в зависимости от генерации дендримера и количества метиленовых звеньев в алкильной цепи ($n = 6, 11$).

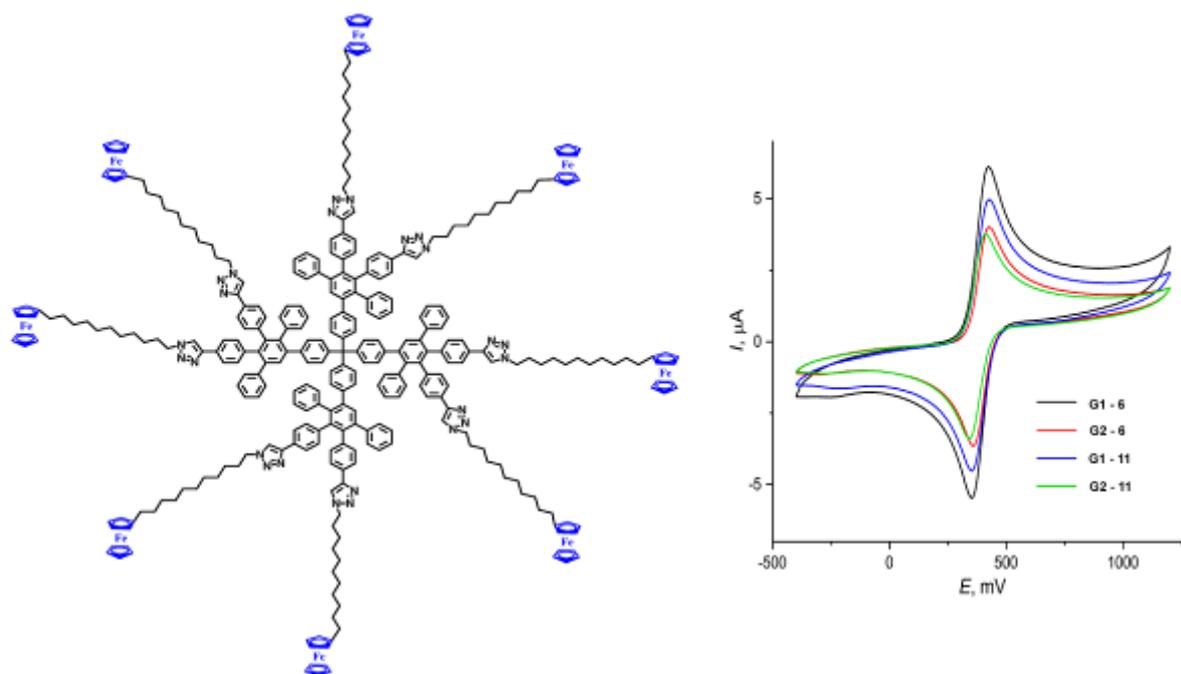


Рисунок 1. Дендример I генерации с алкилферроценильными группами ($n = 11$) и циклические вольтамперограммы дендримеров

Платиновый электрод, модифицированный дендримерами 2-ой генерации, устойчив к воздействию органических растворителей и может быть использован в дальнейшем для многократного детектирования ионов.

Ссылки

- [1] Serkova Elena S., Chamkin Aleksandr A., Boldyrev Konstantin L., Novikov Valentin V., Peregudov Alexander S., Shifrina Zinaida B. Synthesis and electrochemical behaviour of rigid ferrocenyl-terminated pyridylphenylene dendrimers // Polymer. – 2019. Vol. 173. – P. 34-42.
- [2] Serkova Elena S., Chamkin Aleksandr A., Boldyrev Konstantin L., Shifrina Zinaida B. “Click” Synthesis and Electrochemical Behavior of Ferrocenyl-Terminated Pyridylphenylene Dendrimers // Macromolecules. – 2020. Vol. 53, № 7. – P. 2735-2743.

МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРА И ОЛИГОМЕРА L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Глаголев М. К.¹, Василевская В. В.¹
¹ ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28
 E-mail:
 mikhail.glagolev@gmail.com

Исследованы механические свойства и механически индуцированное упорядочение в смесях на основе полимера и олигомера L-молочной кислоты. Зависимость модуля упругости от скорости деформации, а также наличие сегрегации в смесях с высоким содержанием олигомера находятся в согласии с экспериментальными данными.

Показана возможность перехода от полноатомного моделирования к огрубленному и обратно с сохранением всех характеристик системы. Метод мультимасштабного молекулярно-динамического моделирования актуален для исследования смесей на основе полимолочной кислоты и других полимерных систем с конформационной асимметрией.

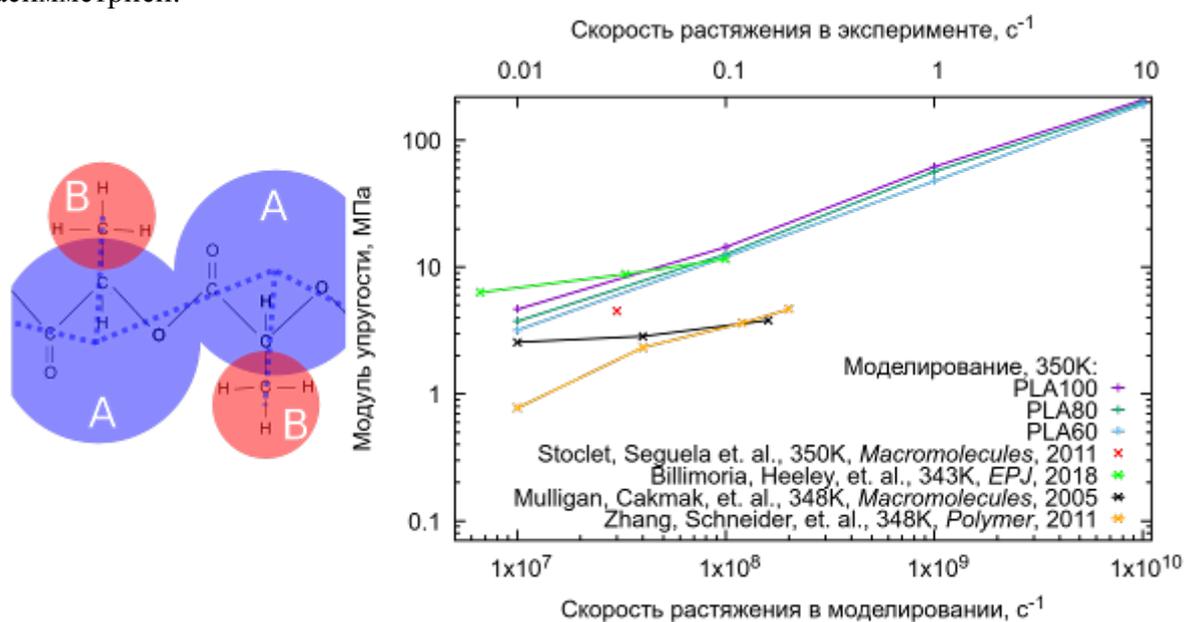


Рисунок 1. Огрубленная модель полимолочной кислоты и зависимость модуля упругости расплава и смесей с олигомером от скорости растяжения в моделировании и эксперименте.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 20-03-00469 А “Самоорганизация в конформационно-асимметричных полимерных системах”, с использованием оборудования Центра коллективного пользования ресурсами МГУ им. М. В. Ломоносова и вычислительных ресурсов Межлабораторного вычислительного центра в ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Ссылки

[1] Glagolev, M. K., Vasilevskaya, V. V. Coarse-grained simulation of molecular ordering in polylactic blends under uniaxial strain // *Polymer* — 2020. - Vol. 190 — P. 122232

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА С МЕХАНИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Баленко Н.В.¹, Шибаетов В.П.¹, Бобровский А.Ю.¹

¹ Химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1
E-mail: balenko.nik.msu@gmail.com)

Создание механочувствительных систем является одной из актуальных задач современной науки. Такие материалы интересны тем, что способны под действием, например, механической силы изменять свои физические свойства. В данной работе были синтезированы и изучены пленки полимер-диспергированных холестерических жидких кристаллов на основе полиуретанового эластомера. Холестерические жидкокристаллические (ЖК) смеси на основе производных холестерина были равномерно диспергированы в эластомерной матрице и таким образом были получены яркие цветные (за счёт селективного отражения света) пленки.

Смешение компонентов А (диизоцианат) и В (смесь полиолов и сшивающих агентов) приводит к получению в результате реакции поликонденсации прозрачного полиуретанового эластомера с хорошими физико-механическими свойствами. ЖК смесь, изначально растворенная в компоненте А, по мере увеличения молекулярной массы эластомера выделяется в отдельную фазу в виде капель микронного размера (5-10 мкм).

Обнаружено, что под действием механического растяжения происходит изменение цвета плёнок ЖК композитов, (рис.1), то есть смещение пика селективного отражения света в коротковолновую область.

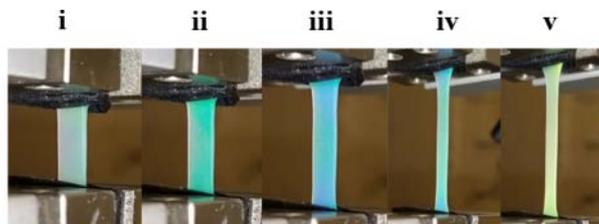


Рисунок 1. Изменение цвета в процессе растяжения до 150% (i-iv) плёнки композита, содержащей 10% ЖК смеси; после 3 с релаксации шага спирали холестерика в растянутом состоянии (v).

Этот эффект связан с механо-индуцированным уменьшением шага спирали холестерического жидкого кристалла при одноосном растяжении композита. Показано, что величина смещения пика селективного отражения света зависит от скорости деформации и может достигать 200 нм. Наблюдаемое изменение цвета полностью обратимо – после релаксации напряжения или возвращении образца к исходным размерам исходные оптические свойства восстанавливаются.

Полученные материалы перспективны для использования в качестве датчиков деформации, фотонных материалов с регулируемыми оптическими свойствами и т.д.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-03-00337, 19-53-26007) и Российского научного фонда (19-13-00029).

РОЛЬ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СЕТКИ В СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Кузнецов Н.М.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Ковалева В.В.¹, Белоусов С.И.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

² ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Профсоюзная ул., д. 70

E-mail: kyz993@yandex.ru

Полимерные композиты обладают уникальными свойствами за счет сочетания качеств матрицы и наполнителя. Введение функциональной добавки в полимер позволяет не только улучшить механические характеристики изделия, но зачастую придать материалу новые свойства. Одним из необычных примеров полимерных композитов являются электрореологические жидкости – «умные» материалы, изменяющие свое реологическое поведение под действием электрического поля. Особенность этих материалов заключается в том, что полимерная матрица находится в жидком состоянии и является дисперсионной средой. При приложении электрического потенциала частицы наполнителя поляризуются и формируют колончатые, перколяционные структуры между электродами – наблюдается переход от вязкого поведения к упругому. За счет обратимости свойств электрореологические жидкости находят применение в демпферах с регулируемой жесткостью, клапанах, тактильных элементах, сенсорах, робототехнике, микрофлюидике и др [1]. Для практического применения к электрореологическим жидкостям предъявляют ряд требований, в частности быстрое и существенное изменение реологических свойств под действием электрического поля, стабильный отклик, термическая устойчивость, экологичность. Использование наполнителей, способных к формированию протяженных структур в растворе, позволяет создать эффективные электрореологические жидкости с низкой концентрацией дисперсной фазы и контрастным изменением свойств в электрическом поле [2,3]. Важным параметром таких суспензий наряду с реологическими и электрофизическими характеристиками становится седиментационная устойчивость. Формирование равновесной коллоидной фазы связано с порогом перколяции и зависит от структуры и свойств наполнителя. В докладе обсуждаются перспективы применения частиц различной природы: наноглин, углеродных наноструктур, пористых полимерных частиц, а также их композитов, в качестве наполнителей электрореологических жидкостей.

Благодарность

Исследование выполнено за счет частичной финансовой поддержки гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00205)»

Ссылки

1. Dong Y.Z., Seo Y., Choi H.J. Recent development of electro-responsive smart electrorheological fluids // *Soft Matter*. 2019. Vol. 15, № 17. P. 3473-3486.
2. Kuznetsov N.M. et al. Detonation nanodiamonds dispersed in polydimethylsiloxane as a novel electrorheological fluid: Effect of nanodiamonds surface // *Carbon*. 2021. Vol. 174. P. 138-147.
3. Kuznetsov N.M. et al. Enhanced electrorheological activity of porous chitosan particles // *Carbohydr. Polym.* 2021. Vol. 256. P. 117530.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ИХ МОЛЕКУЛЯРНУЮ ДИНАМИКУ И МИКРОФАЗНУЮ СТРУКТУРУ. РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР.

Останин С. А.^a, Зуев В.В.^{a,b}

^a Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

^b ИВС РАН, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31

E-mail: stepan.ostanin1995@gmail.com

В данном исследовании были изучены данные релаксации поперечной намагниченности образцов сегментированных полиуретанов с различной массовой долей жестких и подвижных перфторированных блоков. Были получены кривые релаксации, математическое описание и анализ которых позволили оценить молекулярную подвижность и объемную долю различных фаз в системе. Наши исследования показали, что существует единая аморфная фаза с флуктуацией плотности обусловленной формированием микросеток водородных связей. Образование жестких доменов определяется наличием и мольной долей уретановых связей и относительно слабо зависит от других факторов, таких как структура компонентов полиола и удлинителя цепи. Влияние термодинамических параметров проявляется в том, что при использовании смеси полиолов, более упорядоченная структура полимера с большей долей жестких доменов и жестких аморфных фаз формируется при их соотношении 1 к 1 [1-3].

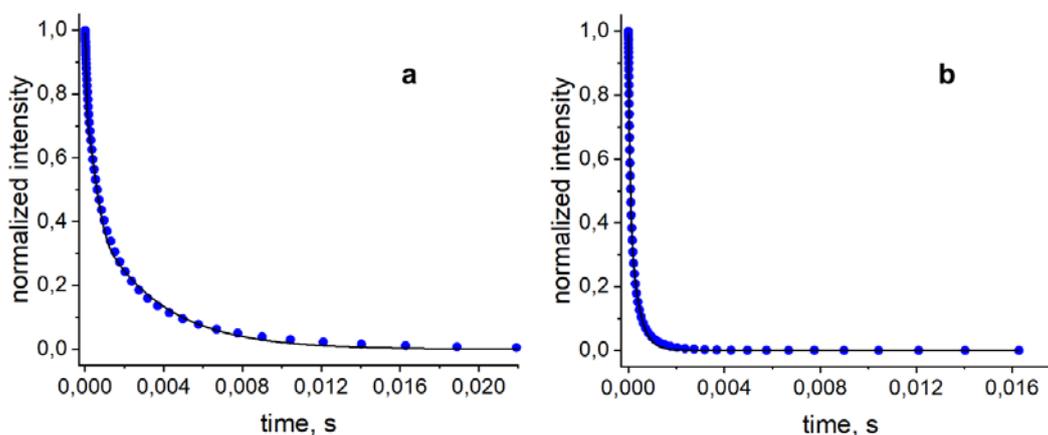


Рис. 1. Спад T2 релаксации 1H ЯМР для образцов 100% ПЭГ-600 (а) и 100% Бисфенол А (b), измеренный при 25 °С с использованием последовательности импульсов эха Хана. Сплошные линии представляют результаты аппроксимации спада (точки) методом наименьших квадратов с использованием линейных комбинаций гауссовых и экспоненциальных функций.

Ссылки

1. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Zuev V.V. // Chem Phys Lett - 2020, Vol. 739, pp. 137047
2. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Zuev V.V. // Tetrahedron - 2019, Vol. 75, No. 48, pp. 130691
3. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Saprykina N.N., Zuev V.V. // Polymer - 2018, Vol. 150, pp. 72-83

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-33-90001.

ADVANCED PLASTIC SCINTILLATORS USING FUNCTIONAL PYRAZOLINE TYPE FLUOROPHORES

Bliznyuk V.N.¹, Seliman A.F.¹, Derevyanko N.A.², Ishchenko A.A.², DeVol T.A.¹

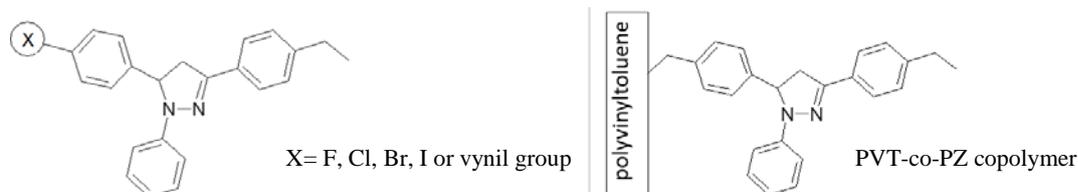
¹ Department of Environmental Engineering and Earth Science, Clemson University,
Clemson, South Carolina 29634 United States

² Institute of Organic Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, 5 Murmanskaya
Str., Kiev 02660, Ukraine

E-mail: vblizny@clemson.edu

Plastic scintillators (PS) have more than 70 years history and were introduced as an extension of previous work on liquid scintillators. In short, PSs are fluorescent polymers, processed into a shape of films, disks or fibers, which emit photons when excited with ionizing radiation. Modern PSs are complex systems containing three important components: i) energy absorbing species, ii) optically transparent exciton-transmitting polymer matrix (sometimes it is simultaneously playing the role of the energy absorber), and iii) fluorophores - organic molecules, which emit light in the visible range. Very often a combination of so-called primary and secondary fluorophores are used to make energy conversion process more efficient.

We have recently introduced a new class of organic fluorophores triphenyl pyrazolines (PZ) suitable for PS applications [1,2]. PZ fluorophores are characterized with a broad absorption in UV, high photoluminescence quantum yield and combine the best features of the primary and secondary fluorophores in one chemical structure. Moreover, such molecules may contain vinyl or other functional groups enabling their copolymerization with the matrix (e.g., polyvinyl toluene). This approach allows better coupling of fluorophores with the matrix and enhances the stability of PS devices. Preparation of PS nanocomposites with inclusion of radiation absorbing nanoparticles or high-Z organometallic compounds (Gd₂O₃, triphenyl bismuth, carborane etc.) increases detection of specific types of radiation (gamma, neutrons) to include the identification of the radiation using the effect of pulse shape discrimination (PSD) [3]. In addition, such PS systems can be scaled down to a sub micrometer level. In the latter case, the surface of nanoparticles, nanotubes or the walls of microfluidic devices can be coated with scintillating polymer brushes using surface-initiated atom transfer radical polymerization [4]. The presentation will include several examples of such new developments, which have been successfully applied in our lab for detection of various radionuclides and different types of radiation.



[1] Bliznyuk V.N., Seliman A.F., Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., DeVol T.A., New efficient organic scintillators derived from pyrazoline // *Appl. Mater. & Interf.* – 2016. Vol. 8, P. 12843-12851.

[2] Bliznyuk V.N. et al, Organic scintillators derived from pyrazoline/ US Patent 10,8000,966 - 2020.

[3] Zaitseva N., Rupert B. L., Pawelczak I., Glenn A., Martinez H. P., Carman L., Faust M., Cherepy N., Payne S. Plastic scintillators with efficient neutron/gamma pulse shape discrimination// *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* – 2012. Vol. 668, P. 88-93.

[4] V.N. Bliznyuk, A.F. Seliman, S.M. Husson, Y.M. Lvov, T.A. DeVol, Hybrid nanoparticle-polymer brush composites for detection of low-level radiostrontium in water // *Macromol. Mater. Eng.* – 2018. Vol. 303, P. 1700651.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И АКТИВИРОВАННОГО ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Абалева В.В.¹, Ефимов М.Н.², Ефимов О.Н.¹, Дремова Н.Н.¹, Карпачева Г.П.², Кабачков Е.Н.¹, Муратов Д.Г.²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Н.Н.Семенова, 1

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, Ленинский просп.29
avva@icp.ac.ru

Разработан метод получения композитного полимера (КП) на основе полианилина (ПАни) путем введения в полимерную матрицу дисперсного ИК-пиролизованного (ИК-ПАНа) полиакрилонитрила, активированного щелочной обработкой. Покрытие наносят из суспензии в муравьиной кислоте на графитовую фольгу, предварительно подвергнутой

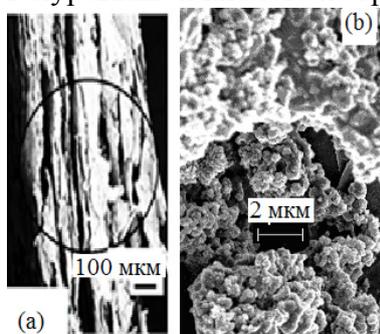
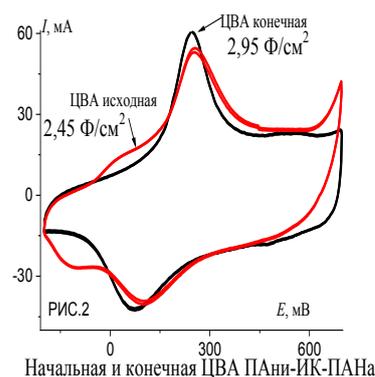


Рис.1 (а) Распределение КП между пластинами АГФ во время ЭС; (б) СЭМ-фото ПАни-ИК-ПАНа

анодному травлению (АГФ) для увеличения площади поверхности и улучшения смачиваемости электролитом. Материал ПАни–ИК-ПАНа имеет рыхлую структуру, где частицы ИК-ПАНа покрыты тонким слоем полимера ПАни, что приводит к увеличению поверхности, и, соответственно, к росту показателей емкости. Во время электросинтеза частицы композитного полимера образуются между пластинами АГФ (рис. 1а) и имеют глобулярную структуру (рис. 1б), что также увеличивает площадь активного материала и, как следствие, значение электрохимической емкости (C_s).

КП демонстрирует высокую стабильность работы (рис.2), что доказано проведенными испытаниями (длительное циклирование в течение 1000 циклов с разными скоростями и зарядно – разрядные исследования при разных плотностях тока) Достигнутые после всех испытаний и разработки электрода значения удельной электрохимической емкости (C_s) составили $2.95 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$, при рассчитанных до начала всех испытаний значений C_s $2.45 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$. При этом основной вклад в увеличение суммарной емкости вносит двойнослойная емкость, обусловленная увеличением активной поверхности электрода.



V.V. Abalyaeva, M.N. Efimov, O.N. Efimov, G.P. Karpacheva, N.N. Dremova, E.N. Kabachkov, D.G. Muratov. // *Electrochimica Acta*. 2020, Vol. 354, № 10 P. 136671.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136671>

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА НА АКТИВИРОВАННОЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ.

Абалева В.В., Ефимов О.Н., Дремова Н.Н., Кабачков Е.Н.

**Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Н.Н.Семенова, 1
avva@icp.ac.ru*

Композитные электроактивные полимеры (КЭАП) на основе полианилина (ПАни) и соединений марганца (MnO_x) на активированной графитовой фольге (АГФ) были получены путем потенциодинамического осаждения из растворов сульфата анилина (Ан) в $1M H_2SO_4$ с введением в состав КЭАП ионов марганца из водных растворов $MnSO_4$. Оксидные соединения марганца – доступные и эффективные модификаторы, которые помимо увеличения Фарадеевской псевдоемкости, могут инициировать электрополимеризацию Ан. Как видно из рис. 1 во время электросинтеза (ЭС) композитных полимеров, максимальные токи окисления Ан показывает

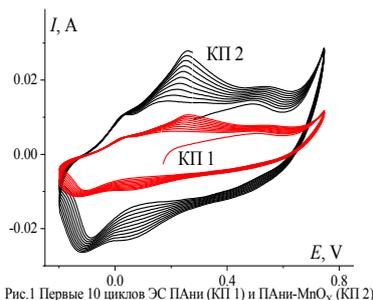


Рис.1 Первые 10 циклов ЭС ПАни (КП1) и ПАни- MnO_x (КП2)

образец К2, где ЭС ПАни проходит на АГФ, на которую предварительно электрохимически был осажден MnO_x по сравнению с ЭС чистого ПАни (КП1). MnO_x во время ЭС ПАни является дополнительным окислителем для Ан и, следовательно, инициатором ЭС ПАни. На рис. 2 показана морфология ПАни (КП1), полученного классическим способом в потенциодинамическом режиме из раствора Ан в $1M H_2SO_4$. КП1 представляет гранулы, напоминающие короткие трубки диаметром более 200 нм. На фото КП2 показан композитный полимер, ЭС которого проходил на модифицированной присутствием MnO_x поверхности АГФ. Морфология этого образца отличается от К1, хотя трубчатая структура сохранилась. Отдельные трубки имеют практически такой же диаметр, но в результате сшивки трубок из отдельных трубок сплетена сетка. К сшивке может приводить взаимодействие цепочек ПАни с MnO_x . Этот материал кажется более жестким, чем КП1. В нем отдельные элементы полимерной цепи связаны друг с другом, представляя единый каркас. Количество Mn в образце КП2 составляет 2 вес.%. Так как сшивание происходит преимущественно в хиноидных фрагментах, полимерные цепи ПАни в присутствии MnO_x образуют структуру, которая хорошо видна на СЭМ-изображении материала (рис. 2, КП2). Многоциклические и зарядно-разрядные исследования показали, что потеря емкости после испытаний в КП2 составляет 6% ($C_s = 448 \text{ мФ/см}^2$), а в КП1 – 11% ($C_s = 224 \text{ мФ/см}^2$). Полученные электрохимические характеристики композитного полимера КП2 важны для разработки перспективного органического катода на основе производных анилина.

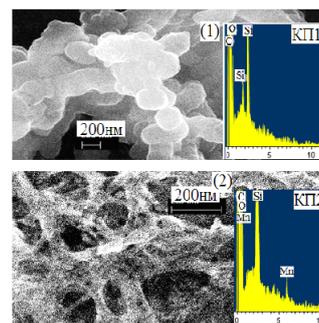


Рис.2 СЭМ-фото ПАни(КП1) и ПАни- MnO_x (КП2)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ТЕРМОПЛАСТОМ И ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННО АРМИРОВАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Безруков Н.П., Антонов С.В., Костюк А.В., Смирнова Н.М.

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

E-mail: 6118354592@mail.ru

Эпоксидные связующие широко используются в качестве матриц для композитов с самыми разными армирующими элементами. Однако их главным недостатком является невысокая трещиностойкость и плохие ударные характеристики. Для решения этой проблемы в качестве модификаторов эпоксидных матриц используются термопласты, высокодисперсные нанонаполнители. Несмотря на отдельные успехи, проблемой стало однородное диспергирование наполнителей. Этому вопросу посвящена работа [1]. Цель настоящей работы – исследование влияния одновременной модификации связующего на прочностные свойства композитов.

Связующее на основе эпоксидного олигомера DER-330 было модифицировано поливинилбутиралем (ПВБ) и органомодифицированным монтмориллонитом Cloisite 30B. Отвердителем выступал изометилтетрагидрофталевый ангидрид. В качестве армирующего элемента использовалось углеродное волокно марки UMT45. Измерение прочности на разрыв пропитанных волокон осуществляли на разрывной машине И1140М (Точприбор-КБ, Россия) со скоростью нагрузки 0.2 мм/мин.

Предварительная высокотемпературная обработка состава связующего с дисперсным наполнителем приводит к увеличению количества частиц и лучшему их распределению. Добавление к таким системам фиксированного количества ПВБ приводит к постепенному росту значений вязкости и исчезновению предела текучести, характерного для систем с поливинилбутиралем. Это достигается за счет ориентации частиц вдоль потока вследствие отслаивания отдельных пластин глины, поэтому на зависимости прочности пропитанных волокон при фиксированном содержании термопласта от содержания дисперсного наполнителя наблюдается максимум. Состав, соответствующий точке экстремума, имеет прочностные показатели, превышающие значения, характерные для модификаций связующего либо термопластом, либо наполнителем. Падение прочностных показателей при большем увеличении содержания каждого из модификаторов связано с увеличением вязкости систем, что приводит к ухудшению качества пропитки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Ссылки

[1] Безруков Н.П., Антонов С.В., Костюк А.В., Смирнова Н.М. Исследование влияния условий обработки и термопласта на распределение дисперсного наполнителя в эпоксидном связующем для получения полимерных нанокомпозитов. Book of abstracts – 8th Bakeev Conference «Macromolecular Nanoobjects and Polymer Nanocomposites» (Moscow) – 21-22 December 2020. С. 43.

НОВЫЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-КОНДЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ(2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИН)ОВ

Блохин А.Н.¹, Козина Н.Д.¹, Кирилэ Т.Ю.¹, Теньковцев А.В.¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31

E-mail: 44stuff44@gmail.com

Поли(2-алкил-2-оксазолин)ы являются амфифильными, биосовместимыми и термочувствительными полимерами, которые в настоящее время представляют интерес с точки зрения их биомедицинского применения [1].

В настоящей работе описывается принципиально новый подход к синтезу звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов по методу “прививка на” (grafting onto), в основе которого лежит использование мультифункционального агента для терминирования растущих поли(2-алкил-2-оксазолин)овых цепей, полученного на основе 4-трет-бутилкаликс[4]арена. Катионная полимеризация 2-этил-2-оксазолина была осуществлена с использованием низкомолекулярного инициатора, метилового эфира пара-толуолсульфокислоты, в ацетонитриле при 70°C, после чего полимеризация была терминирована конденсацией на макроциклическом соединении каликс[4]аренокси(тетраацетилгидразид)е с образованием четырехлучевого звездообразного поли(2-этил-2-оксазолин)а. Структура синтезированного полимера была подтверждена методами ¹H ЯМР и УФ-спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики полимерных лучей были определены методом гель-проникающей хроматографии, в то время, как молекулярная масса звездообразного полимера была установлена методом статического светорассеяния. Показана возможность образования водорастворимых полимерных комплексов с гидрофобными органическими соединениями на примере куркумина.

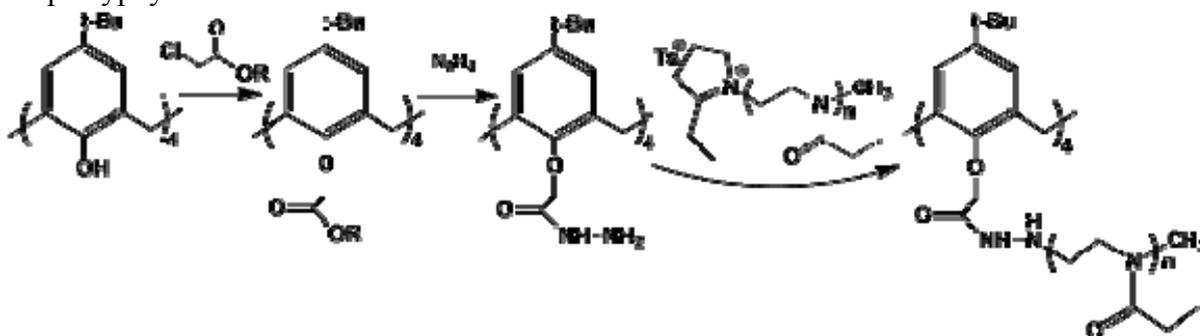


Рисунок 1. Схема синтеза звездообразного поли(2-этил-2-оксазолин)а.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90002.

Ссылки

[1] Hoogenboom, R. Poly(2-oxazoline)s: a polymer class with numerous potential applications / R. Hoogenboom // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. Vol. 48, №43. – P.7978-7994.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО НИТРИДА БОРА НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Братасюк Н.А.¹, Зуев В.В.^{1,2}

¹ Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, большой проспект В.О., 31

E-mail: bratasyukna@gmail.com

Разработка новых покрытий с высоким уровнем теплопроводности требуется для различных передовых оптоэлектронных приложений. Композиции на основе эпоксидных смол, наполненных нитридом бора, являются одними из наиболее востребованных для этих целей. Количество публикаций в этой области превышает несколько сотен. Однако представленные данные противоречивы, и существует потребность в дополнительных исследованиях для лучшего понимания связи между поверхностными свойствами и размером частиц наполнителя, кинетикой образования композита и конечными эксплуатационными характеристиками композиций.

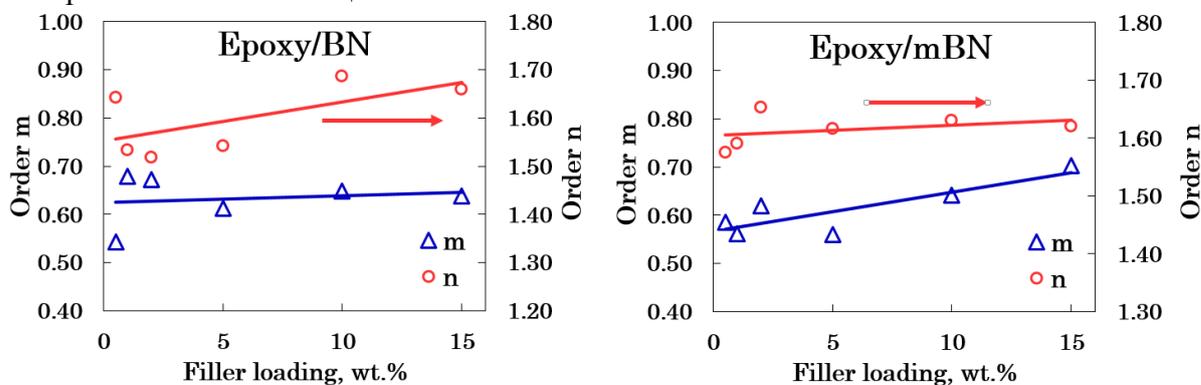


Рисунок 1. Зависимость порядков реакции n и m от концентрации наполнителя

Были синтезированы эпоксипуретановые композиции [1], наполненные гексагональным нитридом бора (BN) и его модифицированным аналогом (mBN). При помощи ДСК была изучена кинетика отверждения в изотермическом и динамическом режимах. Для обработки полученных результатов использовались методы Флинна-Уолла-Озавы и Кенни и модели Шестака-Бергрена и Камала.

Согласно полученным результатам, модифицированный нитрид бора катализирует реакцию отверждения из-за наличия гидроксильных групп на поверхности, что подтверждается увеличением констант скорости реакции и порядка автокаталитической реакции m (рисунок 1) с увеличением количества наполнителя.

Литература

[1] Bratasyuk, N. A. The study of the curing mechanism, kinetic and mechanical performance of polyurethane/epoxy composites using aliphatic and aromatic amines as curing agents / N. A. Bratasyuk, V. V. Zuev // *Thermochim. Acta.* – 2020. Vol. 687, 178598.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90006.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ МОДИФИКАТОР ДЛЯ САМОСМАЗЫВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

Высочинская Ю.С.¹, Анисимов А.А.¹, Щеголихина О.И.¹, Музафаров А.М.^{1,2}

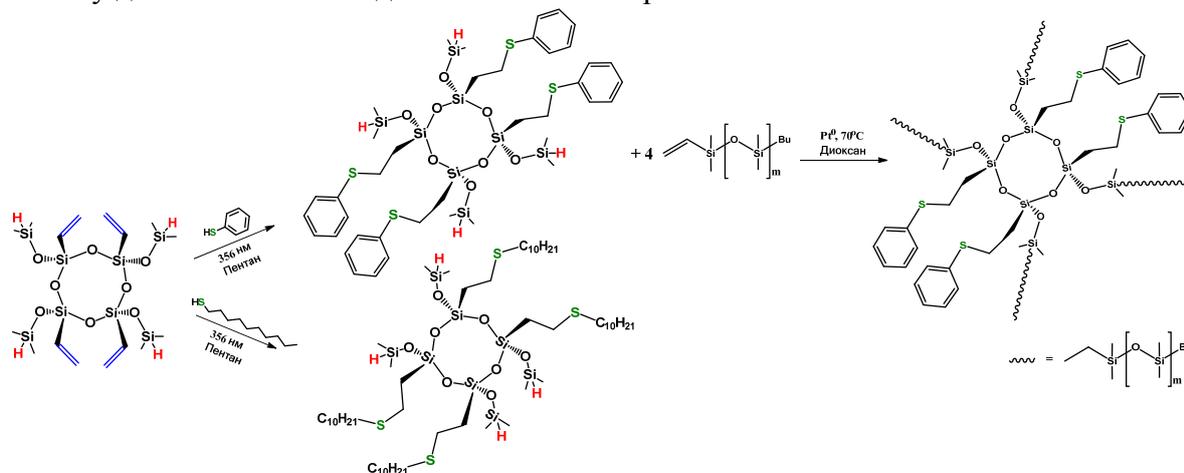
¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная, 70

E-mail: vysochinskaja@yandex.ru

Цель наших исследований – разработка модифицирующих добавок для создания самосмазывающихся кремнийорганических композиций для антиобледенительных покрытий, наносимых на конструкции летательных аппаратов.

Для этого нами была разработана схема синтеза уникальных стереорегулярных органосилоксанов с различными по природе фрагментами в структуре молекулы (так называемые «Янус»-структуры). На первом этапе синтеза из соответствующих органометаллосилоксанов были получены *цис*-органосилоксаны (4 и 5-звенные и бициклический) с винильными и гидридными функциональными группами. Затем были подобраны условия для гидротиилирования и последовательного гидросилилирования. Такой подход к синтезу позволяет в дальнейшем синтезировать макромолекулы «Янус»-структуры, в которых по одну плоскость цикла располагаются фрагменты ПДМС, обеспечивающие совмещение с силиконовой матрицей, а по другую сторону децильные фрагменты для достижения самосмазывающего эффекта поверхности (см. Схема 1). Предлагаемый подход к синтезу данного класса соединений является оригинальным и не имеет аналогов.



Схема

1. Общая схема синтеза кремнийорганического модификатора «Янус»-структуры.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 19-29-13031). Полученные соединения были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ С ЛИГАНДАМИ OSSO-ТИПА

С.Ч. Гагиева^{1,2}, В.А. Тускаев^{1,2}, К.Ф. Магомедов¹, Б.М. Булычев¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1

²Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, ул.

Вавилова 28

E-mail: sgagieva@yandex.ru

Синтезированы бианионные лиганды OSSO-типа, способные формировать три пятичленных хелатных цикла. Алкилированием 1,2-этандитиола метилхлорацетатом получен диметиловый эфир двухосновной дитиокислоты, обработкой которого раствором фенолмагнийбромидом получен лиганд OSSO-типа.

Взаимодействием синтезированных лигандов OSSO-типов с источниками титана(+4) синтезированы соответствующие координационные соединения с изопропильными, хлоридными и диаминными уходящими группами. Введение в состав комплексов атомов фтора вместо атомов водорода приводит к увеличению липофильности молекулы лиганда и кислотности гидроксильных групп, а также, вероятно, к повышению кислотности центрального атома металла. Состав и структура комплексов подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ¹H и ¹³C-спектроскопией. В ¹H-спектре комплекса, помимо сигналов протонов лиганда, проявляются сигналы протонов изопропоксо-групп, интегральная интенсивность которых (2:1 по отношению к протонам лиганда) не противоречит приписываемой структуре.

Полученные в данной работе соединения в присутствии смеси алкилалюминийхлоридов и дибутилмагния способны эффективно активировать являются эффективными прекатализаторами синтеза СВМПЭ (каталитическая активность до 3 т ПЭ/моль Ti ч атм). В сополимеризации этилена с гексеном-1 и октеном-1 активность рассматриваемой каталитической системы достигает 2 тонн полимера/моль Ti ч атм; $M_v - 4 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$ Да). Анализ спектров ¹³C ЯМР сополимеров этилена с октеном-1, полученных с различным соотношением сомономеров, показал, что образующиеся сополимеры являются статистически упорядоченными; максимальное содержание октена-1 достигает 7.8 мол. %.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 19- 03- 00312.

АДСОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ АМФИФИЛЬНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЕЙ

Глаголева А. А.¹, Василевская В. В.¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: starostina@polly.phys.msu.ru

Методом компьютерного моделирования исследована самоорганизация в слоях, образуемых амфифильными макромолекулами на границе жидкость–жидкость. Исследованы макромолекулы, в которых звенья, отличающиеся сродством к данным растворителям, были по-разному распределены вдоль цепи: это амфифильные гомополимеры (где группы с различным сродством к растворителю расположены в одном повторяющемся звене), а также статистические, чередующиеся и мультиблочные сополимеры.

Показано, что амфифильные гомополимеры формируют наиболее тонкие и плотные слои, имеющие выраженную мембраноподобную структуру. Слои таких макромолекул имеют наименьшее количество петель и хвостов, расположенных несимметрично, преимущественно на одной стороне слоя [1]. В связи с этим, амфифильные гомополимеры могут быть использованы в качестве эффективных эмульгаторов и стабилизаторов, а также служить моделью клеточной мембраны для изучения факторов, влияющих на ее проницаемость и целостность. Несимметричное расположение петель и хвостов преимущественно на одной стороне мембраны может быть перспективно для разработки биомиметических поверхностей, молекулярных сенсоров и защитных покрытий.

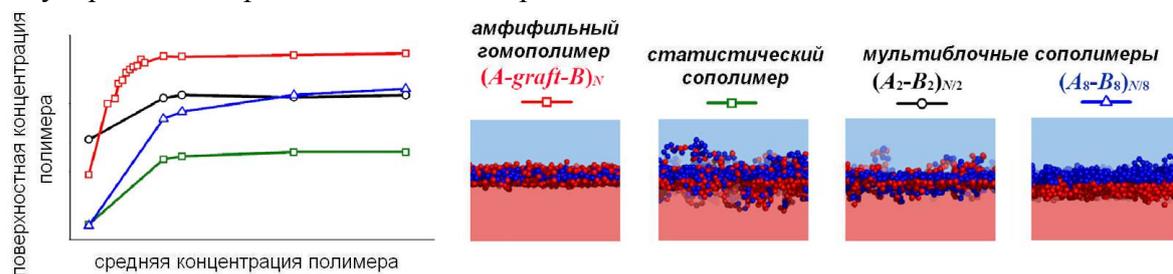


Рисунок 1. Зависимость концентрации полимера на границе раздела жидкостей от общей концентрации полимера и мгновенные снимки поверхностных слоев.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20104), с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М. В. Ломоносова. Обработка данных проведена с использованием ресурсов межлабораторного вычислительного центра ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Ссылки:

[1] Glagoleva A. A., Vasilevskaya V. V. Multichain adsorption at fluid interfaces: amphiphilic homopolymers vs copolymers // Journal of Colloid and Interface Science – 2021. Vol. 585. – P. 408-419.

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МИКРОГЕЛЯ С ПОЛЯРНЫМИ ГРУППАМИ ПРИ ПРИЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Гордиевская Ю.Д.^{1,2}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail:

gordievskaya@polly.phys.msu.ru

Методом молекулярной динамики частиц исследуется конформационное поведение микрогеля, имеющего в составе полярные группы, в отсутствие и при приложении внешнего электрического поля. Каждая полярная группа представляет собой пару заряженное звено основной цепи и противоположно заряженная боковая группа. Продемонстрировано, что при увеличении доли полярных групп коллапс микрогеля смещается в область меньших величин электростатических взаимодействий, а его амплитуда растёт. Кроме того, исследуемые микрогели являются электроактивными за счёт наличия структурных составляющих, имеющих дипольные моменты [1]. Показано, что в зависимости от величины электростатических взаимодействий микрогели проявляют положительную и отрицательную электрострикции, а также определены границы данных областей (Рис.1).

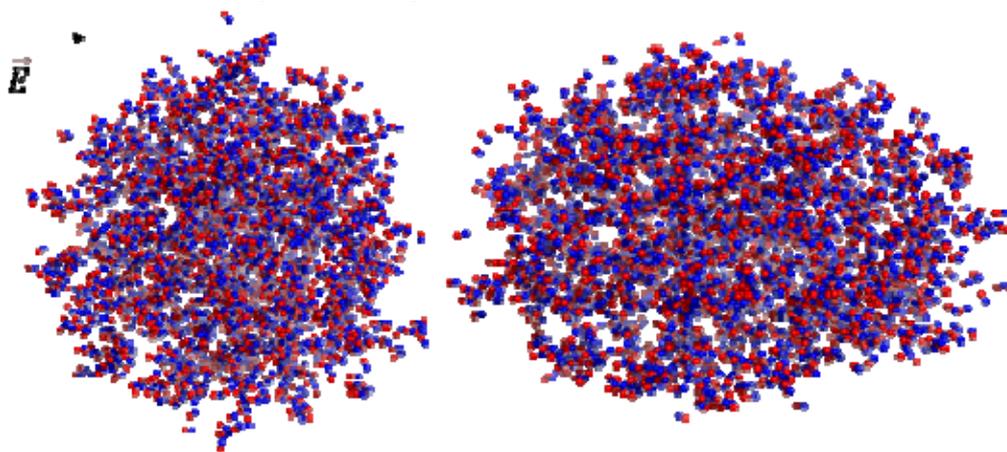


Рисунок 1. Снимки конформаций микрогеля, имеющего полярные группы, в случае отрицательной (слева) и положительной (справа) электрострикций.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № 14.W03.31.0018, грант Правительства Российской Федерации в соответствии с Постановлением № 220 от 9 апреля 2010 г.) и выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Y. D. Gordievskaya, E. Y. Kramarenko. Conformational transitions and helical structures of a dipolar chain in external electric fields //Soft Matter. – 2021. DOI: 10.1039/d0sm01868f

ПОЛНОАТОМНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Гусева Д.В.¹, Лазутин А.А.¹, Василевская В.В.¹

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
guseva@polly.phys.msu.ru*

Полилактичная кислота (ПМК) является биоразлагаемым, получаемым из возобновляемых ресурсов, биосовместимым полимером. Материалы с улучшенными свойствами могут быть получены на основе модифицированных полилактидов, состоящих из L- и D-стереоизомеров [1]. В данной работе [2] была построена атомистическая модель ПМК и с помощью метода молекулярной динамики исследованы аморфные расплавы ПМК с различным относительным содержанием звеньев D. Определенные в рамках предложенной модели структурные и теплофизические свойства согласуются с существующими экспериментальными данными. Подтверждено, что гибкость цепей увеличивается с уменьшением региорегулярности. Проанализированы различные конфигурации переходов LL и LD, обоснована эффективность силового поля GAFF с частичными зарядами, рассчитанными из спиральной цепочки ПМК.

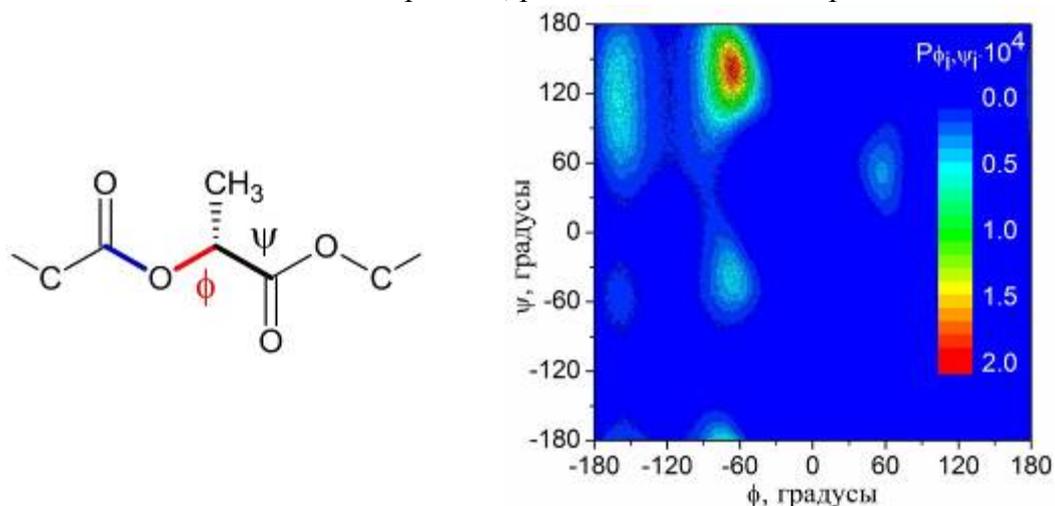


Рисунок 1. Схема химической структуры полилактичной кислоты (слева). Двумерное распределение вероятностей углов внутреннего вращения поли (L-молочной) кислоты (справа).

Благодарность

Расчеты проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00469.

Ссылки

[1] Editors: Di Lorenzo M. L., Androsch R. (Eds.) Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid). 2018. Springer, Cham, Chapter 1.

[2] Guseva D. V., Lazutin A. A., Vasilevskaya V. V. Atomistic simulation of poly (lactic acid) of different regioregularity, в печати.

НАНОКОМПОЗИТЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИБЛОЧНОГО СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДА) И НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА

*Диденко А.Л.,¹ Смирнова В.Е.,¹ Кузнецов Д.А.,¹ Камалов А.М.,² Ваганов Г.В.,¹ Светличный В.М.,¹
Юдин В.Е.,^{1,2} Кудрявцев В.В.¹*

*1-Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, С-Петербург, Большой пр. В.О., 31. 2-
СПБПУ Петра Великого E-mail: vanillin72@yandex.ru*

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-03-00381

Полимеры с памятью формы – это полимерные интеллектуальные материалы, которые обладают способностью возвращаться из деформированного состояния, вызванного внешним стимулом (триггером), например, температурно-силовым воздействием, к своей исходной форме. В последнее десятилетие к полимерам с памятью формы проявляется не ослабевающий интерес со стороны исследователей, работающих во многих областях науки и техники. Материал с памятью формы получен с использованием в качестве полимера-матрицы специально синтезированного сополи(уретан-имида) (СПУ) (ПМ-ТДИ2300ТДИ-ПМ)-ПФ. СПУИ был синтезирован на основе пиромеллитового диангидрида, парафенилендиамин, полиэтиленгликольадипината (Mn 2300) и 2,4-толуилендиизоцианата. Синтез был проведён по известным поликонденсационным методикам, представленных в работе [1]. Матричный полимер (СПУ) интересен тем, что сочетает в себе свойства полимеров двух промышленно значимых классов полимеров: термопластичных эластомеров и высокотеплостойких полиимидов. Температура стеклования СПУ, определенная по температурной зависимости tg угла механических потерь, снятой в диапазоне температур от -80°C до 150 °C, составляет -44°C. В целях повышения способности СПУ к восстановлению формы были приготовлены его композиции, содержащие наноразмерные частицы ОСУНТ и графена: 1образец-ненаполненный, 2 образец-0,1%ОСУНТ, 3 образец-1%графена, 4образец-0,5%графена, 5образец-0,1%ОСУНТ.

На установке ДМА 242 С фирмы NETZSCH в интервале температур от 40 до -60°C проведены циклические испытания пленочных образцов СПУ и композитов с приложением силы 0.4 н. Рассчитанные значения параметров, определяющих способность сохранять (R_f) и восстанавливать (R_r) исходную форму после приложенного температурно-силового воздействия приведены в таблицах 1.

Табл.1. Значения R_f и R_r для образцов СПУ и композиций с различными наполнителями, полученные в каждом последовательном цикле (сегменте) испытаний.

Сегмент (цикл) испытаний в порядке возрастания	Значения R_f					Значения R_r				
	1 образец	2 образец	3 образец	4 образец	5 образец	1 образец	2 образец	3 образец	4 образец	5 образец
1-ый сегмент	95,2	92,8	94,6	91,3	96,1	89,2	84,7	81,9	89,1	80,7
2-ой сегмент	95,4	92,1	93,4	91,0	94,8	93,4	91,1	97,8	93,7	97,3
3-й сегмент				91,1	94,9				96,6	97,7
4-ый сегмент					94,9					97,7

В результате измерений коэффициентов R_f и R_r на образцах СПУ (табл.2,3) установлено, что добавки 1,0 (мас)% графена и 0.1 (мас)% ОСУНТ повышают эффект памяти формы в пленках композиций по сравнению с ненаполненным образцом. (С учетом известного в литературе эффекта «тренировки или обучения» образца сравнение целесообразно проводить по результатам для вторых сегментов).

Подводя итоги, следует сказать, что получен сополи(уретан-имид) с показателями эффекта памяти формы $R_f=94,8\%$ и $R_r=97,3\%$, что соответствует уровню требований к функциональным полимерам рассматриваемого типа. При этом введение в объем полимерной матрицы наночастиц углерода заметно повышает показатели памяти формы нанокompозита по сравнению с исходным СПУ.

1. Диденко А. Л., Кузнецов Д. А., Ваганов Г. В., Смирнова В.Е., Попова Е. Н., Иванов А. Г., Светличный В. М., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В.,] Высокомолекулярные соединения, Серия С.,-2020, Т.62, №2, С.86-107 (2020). DOI:10.31857/S2308114720020041.

АНТИПИРЕН НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА ДЛЯ “ХОЛОДНОГО” ОТВЕРЖДЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ

Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А., Кучкина И.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

117393 Москва, ул.

Профсоюзная, 70. Российская Федерация

Эпоксидные смолы широко используют в различных областях науки и техники благодаря высоким показателям механической прочности, химостойкости, адгезии и диэлектрических свойств. Главным недостатком эпоксисодержащих материалов является их горючесть. Использование галогенсодержащих мономеров для синтеза эпоксидных смол и (или) введение галогенсодержащих антипиренов в состав эпоксидных смол в настоящее время признано экологически небезопасным способом снижения горючести

Введение в состав эпоксидных смол антипиренов на основе фосфора является одним из наиболее эффективных экологически безопасных способов снижения горючести композиционных материалов на основе эпоксидных смол. Наиболее часто в качестве антипирена используют полифосфат аммония (ПФА) и его смеси с антипиренами иной природы. Однако при использовании алифатических полиэтиленполиаминов (ПЭПА) в качестве отвердителей при температуре окружающей среды отверждение эпоксидных смол в присутствии ПФА протекает крайне медленно или практически отсутствует. Описанные в литературе антипирены на основе борсодержащих аддуктов, как правило, получают синтетическими методами [1].

В настоящей работе в качестве антипирена использован комплексный антипирен на основе смеси соединений бора, азота, фосфора и наноорганобентонита. Путем варьирования соотношения компонентов определен оптимальный состав комплексного антипирена, позволяющий минимизировать его содержание в композиционном материале с категорией стойкости к горению V_0 (стандарт UL 94). Установлено, что показатель V_0 при использовании ПЭПА в качестве отвердителя достигается при массовой доле антипирена более 28%. При использовании отвердителя аддукта ПЭПА с димеризованными жирными кислотами (Л-20) этот показатель достигается при 25%-ной массовой долей комплексного антипирена.

Жизнеспособность смесевой композиции (в.ч.): ЭД-20(62)+комплексный антипирен (30)+ПЭПА(8) 6-8 ч, время полного отверждения при 20°C 48 ч. Сопоставимые результаты получены для композиции, отверждаемой Л-20, при этом отвержденные образцы обладают повышенной стойкостью к ароматическим и алифатическим растворителям, топливу, маслам, воде, растворам солей, повышенной адгезией и эластичностью,

Литература

1. T. Zhang, W. Liu, M. Wang, P. Liu, Y. Pan, D. Liu. Synthesis of a boron/nitrogen-containing compound based on triazine and boronic acid and flame retardant effect on epoxy resin. High Performance Polymers. 2016. DOI: 10.1177/0954008316650929

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО АНТИПИРЕНА

Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А., Кучкина И.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70. Российская Федерация

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПС) представляют собой растворы ненасыщенных сложных олигоэфиров в активных растворителях (стирол и его производные, олигоэфиракрилаты и др.). Трудногорючие композиционные материалы на основе НПС широко применяют в общественном транспорте, авиации, судостроении, строительстве и в различных промышленных отраслях. Для снижения горючести в НПС, как правило, вводят антипирены. В качестве таковых преимущественно используют гидроксид алюминия (ГА) или ГА в сочетании с другими антипиренами. Основным недостатком этих смол является их повышенная вязкость ввиду необходимости введения не менее 55% ГА, обеспечивающего высшую категорию стойкости к горению V_0 согласно стандарта UL 94. Переработка таких материалов в ряде случаев затруднена.

В настоящей работе изучено влияние комплексного антипирена (КА) на основе полифосфата аммония, пентаэритрита и меламина на характер термодеструкции отвержденной трудногорючей ортофталевой НПС. Установлено, что для достижения порога перколяции и категории V_0 достаточно ввести 15% КА, при этом кислородный индекс отвержденного композита повышается с 17,6% (без антипирена) до 30,8% (с антипиреном).

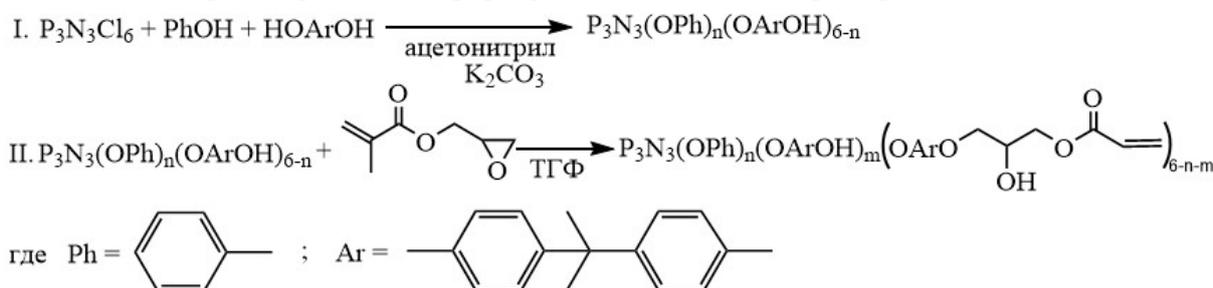
По данным термогравиметрии термодеструкция ортофталевой смолы ПН-1 с 15%-ным содержанием антипирена (воздух), соответствующей категории стойкости к горению V_0 , представлена тремя экзотермическими пиками при 360, 382 и 540 $^{\circ}$ С. соответственно. Термодеструкция смолы ПН-1 без введенного антипирена протекает иначе – потеря массы в области 400 $^{\circ}$ С сопровождается эндотермическим эффектом и аналогичными экзотермическими эффектами при 420 и 540 $^{\circ}$ С. В атмосфере азота эти различия не обнаружены, что свидетельствует о горении продуктов деструкции в присутствии кислорода воздуха. На основании полученных данных следует полагать, что эти изменения вызваны с формированием барьерного слоя в виде пенококса по аналогии с огнезащитным покрытием, препятствующего доступу кислорода к поверхности композита и таким образом создаются условия для пиролиза органической составляющей композита с выделением монооксида углерода и воды. Монооксид углерода способен вступать в реакцию с водой по Фишеру-Тропшу с образованием легких углеводородов с низкой температурой вспышки, которые могут проникать через барьерный слой в зону горения. В качестве катализатора реакции СО и H_2O может выступать кобальт, который используют в виде его органической соли в качестве ускорителя отверждения НПС в присутствии пероксидных инициаторов.

МЕТАКРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ Пониженной ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

Жуков А.М., Кириллов В.Е., Лупенко К.Ф., Кравцова А.А., Биличенко Ю.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Миусская площадь, д. 9
E-mail: zhukov765311@yandex.ru

В настоящее время, для улучшения физико-механических показателей полимерных композиционных материалов (ПКМ) предложено использовать метакриловые производные олигофосфазенов. В случае их применения, удается существенно повысить их характеристики, в частности прочность на сжатие и изгиб [1,2].

В ходе нашей работы показана потенциальная возможность использования метакрилатных производных арилоксициклотрифосфазенов (МАрФ) пониженной функциональности в качестве модификаторов олигоэфиракрилатов. Синтез МАрФ проводили в два этапа:



На первом этапе получали гидроксиарилоксифосфазены (ГАрФ) пониженной функциональности при последовательном или одновременном взаимодействии фенола и дифенилолпропана с гексахлорциклотрифосфазеном в ацетонитриле в присутствии карбоната калия. На следующем этапе осуществляли взаимодействие ГАрФ с глицидилметакрилатом в ТГФ, в качестве катализатора использовали п-толуолсульфокилоту. Полученные ГАрФ и МАрФ были охарактеризованы MALDI-TOF-масс-спектрометрией, ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопией.

Далее было показано, что синтезированные метакриловые производные фосфазенов легко сополимеризуются с олигоэфиракрилатом и глицидилметакрилатом с образованием пространственных сетчатых структур. Это демонстрирует возможные пути дальнейшего применения МАрФ в качестве добавок к полимерным материалам.

Благодарность

Борисову Роману Сергеевичу за анализ MALDI-TOF масс-спектрометре.

Ссылки:

- Gleria M., De Jaeger R. Aspects of Phosphazene Research // J. Inorg. Organomet. Polym. 2001. Vol. 11, № 1. P. 1–45.
- Чуев В.П. et al. Метакрилатсодержащие олигофосфазены как перспективные модификаторы полимерных композиционных материалов для стоматологии // Институт Стоматологии. ООО “Меди издательство,” 2010. № 3 (48). P. 94–96.

КОМПАТИБИЛИЗАЦИЯ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИХЛОРОПРЕНА НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Заикин А.Е., Бушнев И.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, ул. К. Маркса, 68

E-mail: azaikin@mail.ru

Показана компатибилизирующая способность наночастиц коллоидного оксида кремния и технического углерода для смеси полиэтилена низкой плотности (ПЭ) и полихлоропрена (ПХП). Наполнитель предварительно смешивали с расплавом одного из полимерных компонентов (с ПЭ или ПХП), а затем при 180°C добавляли второй полимер и вулканизирующие агенты для ПХП - смесь оксидов цинка и магния, и вели вулканизацию при смешении еще 7 мин.

Динамически вулканизованная ненаполненная смесь ПЭ с ПХП (1/1) имеет прочность в 3,2 и 2,3 раза ниже и относительное удлинение в 10 и 11 раз ниже, чем у отдельно взятых ПЭ и вулканизата ПХП соответственно, что свидетельствует о низкой совместимости ПЭ с ПХП. Введение 15-20% любого из выбранных наполнителей повышает прочность смеси в 2 - 2,5 раза и относительное удлинение в 5 - 7 раз, но только при предварительном введении всего наполнителя в ПЭ. При предварительном вводе наполнителя в ПХП прочность и относительное удлинение смеси ПЭ с ПХП практически не повышаются.

Микроскопия показали, что предварительно введенные в ПХП наполнители после смешения с ПЭ полностью остаются в фазе ПХП, и размер частиц дисперсной фазы ПХП остается как в ненаполненной смеси около 7-25 мкм. При предварительном вводе наполнителя в ПЭ видно, что часть наполнителя за время смешения с ПХП перераспределилась в фазу ПХП и на границу раздела между полимерами, и наблюдается уменьшение размеров частиц дисперсной фазы ПХП до 1-3 мкм. Расчет термодинамики смачивания наполнителей полимерами по уравнению Юнга показал, что обоим наполнителям энергетически выгоднее находится в фазе ПХП. Это хорошо согласуется с данными микроскопии. Путем измерения усилия отслаивания показано, что адгезия ПХП к обоим наполнителям в 3 раза выше, чем у ПЭ.

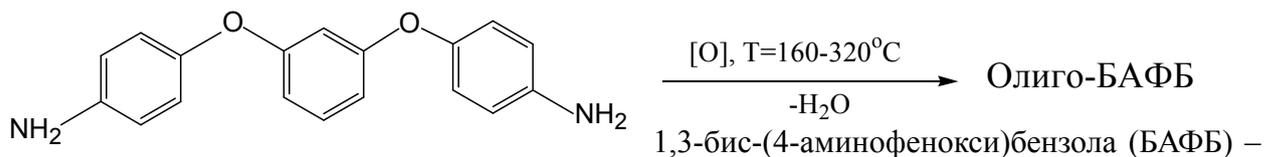
Наблюдаемая компатибилизация объясняется следующим. В процессе смешения наполненного ПЭ с ПХП частицы наполнителя постепенно переходят из энергетически невыгодной фазы ПЭ в энергетически более предпочтительную фазу ПХП. При этом на границе раздела полимеров образуются частицы наполнителя, на которых одновременно адсорбированы макромолекулы обоих полимеров. Возникающая при этом связь ПХП - наполнитель - ПЭ обладает большей энергией, чем связь ПЭ - ПХП. Это обуславливает снижение кажущегося поверхностного натяжения между полимерными фазами и соответствующему уменьшению размера частиц дисперсной фазы ПХП. Увеличение адгезии между полимерными фазами через частицы наполнителя и уменьшение размеров частиц дисперсной фазы ПХП ведет к наблюдаемому росту прочности и относительного удлинения динамически вулканизованной смеси ПЭ с ПХП.

ТЕРМООКСИТЕЛЬНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО ДИАМИНА

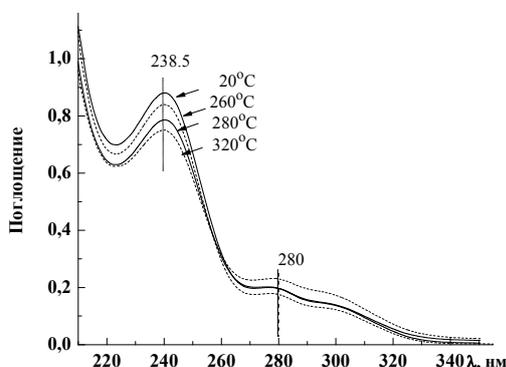
Зайцев Б.А.¹, Клепцова Л. Г.¹, Швабская И. Д.¹, Бурсиан А.Э.¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург,
199004, В.О., Большой проспект, д. 31
E-mail: zaitsev@hq.macro.ru

Методами молекулярной (УФ, ФТ-ИК, ЯМР) спектроскопии, термического и элементного анализа впервые описан процесс термоокислительной олигомеризации



мономера, способного улучшать перерабатываемость, прочность и термостойкость линейных и сетчатых сополимеров [1]. Исследована структура олигомеров, полученных при



различных термических режимах его термоокисления. Обнаружено, что при нагревании на воздухе до ~200-220 °С БАФБ сохраняет химическую стабильность, а при более высоких температурах (260-320 °С) происходит его окислительная (поли)конденсация, сопровождаемая выделением воды.

Рисунок. 1. УФ спектры спиртовых растворов ($c = \sim 10^{-5}$ г/мл) прогретых образцов БАФБ.

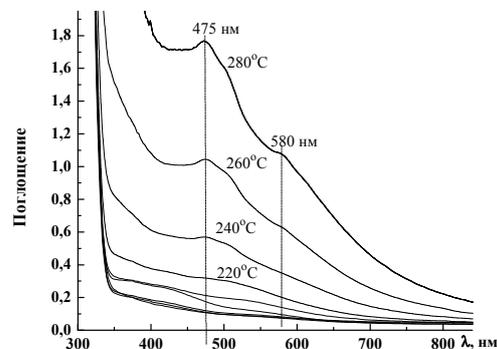


Рисунок. 2. Электронные спектры поглощения растворов ($c = \sim 10^{-3}$ г/мл) в CHCl_3 прогретых образцов БАФБ.

При этом образуются олигомерные ароматические диамины, в структуре которых имеются фрагменты бензоидного и хиноидными типа (рис. 1 и 2). Показано, что олигомерные продукты термоокисления представляют собой смеси БАФБ с его димерами, растворимыми линейными и разветвленными олигомерами, а также сшитыми (нерастворимыми) полимерами; они сохраняют химическую стабильность при нагревании на воздухе при 350 °С в течение нескольких десятков часов.

Ссылки

[1] Zaitsev B.A., Kleptova L.G., Shvabskaya I.D. Studies of formation mechanism, structure and properties of network copolymers obtained by co-curing of rolivsan thermosetting resins with aromatic diamines. // Int. J. Polym. Sci. - 2019, Vol. 2019, Article ID 1601236. - P. 1-15.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТЬЮ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИРОВАННЫМИ КАУЧУКАМИ

Д.Т.Н. Квасников М.Ю.

РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, Миусская пл.9

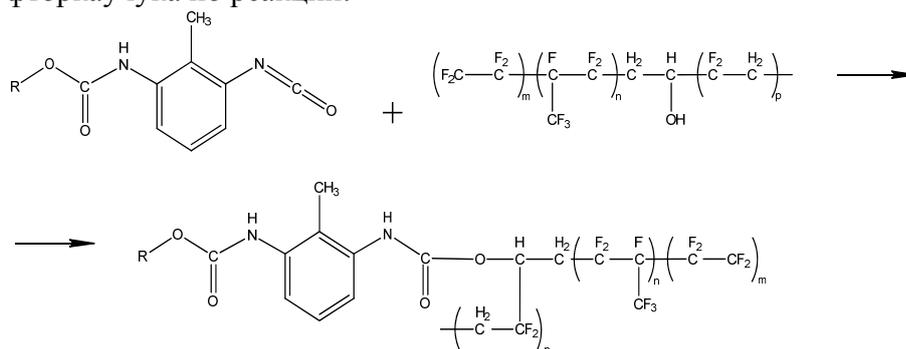
E-mail: mkvasnikov@mustr.ru

Метод получения покрытий электроосаждением из водоразбавляемых олигомерных лакокрасочных систем на основе плёнообразователей-электролитов широко используется в промышленности. При этом образуются покрытия, которые по защитным свойствам, приходящимся на единицу толщины, сравнимы с гальваническими. Однако они не являются ни химстойкими, ни износостойкими.

Целью работы является разработка и исследование композиций на основе аминоксодержащего олигомерного плёнообразователя и латекса фторкаучука СКФ-264В. В качестве олигомерного плёнообразователя использовалась грунтовка для катодного электроосаждения фирмы PPG Povercrown 6000, массово используемая в настоящее время на автомобильных заводах России, представляющая собой продукт соконденсации аминоксодержащего эпоксиполиэфира с блокированным этилгексоналом изоцианатом, которая после добавления уксусной кислоты становится водорастворимой за счет образования четвертичных аммониевых солей.

Нами была разработана методика введения суспензии латекса СКФ-264В, исключая его коагуляцию и выпадение в осадок, особенность которой состоит в соблюдении строго порядка смешения компонентов и введения олигомерного плёнообразователя в уже разбавленную водную систему подкисленного латекса. Латекс фторкаучука СКФ-264В вводили в систему в количестве 1% от объёма.

Для выявления механизма взаимодействия между фторкаучуком аминоксодержащим олигомерным плёнообразователем был проведен ряд физико-химических исследований. Методами ДСК и ИК было подтверждено, что имеет место химическое взаимодействие фторкаучука с олигомерным пленкообразователем по следующему механизму: щелочной гидролиз фторкаучука в прикатодном пространстве, разблокировка изоцианатных групп при нагреве с последующим взаимодействием изоцианатных групп пленкообразующего и ОН-замещенного фторкаучука по реакции:



Получаемое в результате покрытие по сравнению с немодифицированным аминоксодержащим олигомерным плёнообразователем является в 20 раз более кислотостойкими и в 7 раз более износостойкими.

Ссылки

[1] Квасников М.Ю., Киселев М.Р. и др. Лакокрасочные износостойчивые композиционные покрытия с повышенной химической стойкостью, получаемые методом электроосаждения на катоде // Журнал прикладной химии. – 2017. Т. 90. Вып. 6 – С.713-723

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С НИЗКИМИ ПОТЕРЯМИ НА ОСНОВЕ НЕФУЛЛЕРЕНОВЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АКЦЕПТОРОВ

Кештов М.Л., Годовский Д.Ю., Николаев А.Ю., Куклин С.А., Константинов И.О., Остапов И.Е., Хохлов А.Р.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,
ул. Вавилова, д. 28, 119991
E-mail: keshtov@ineos.ac.ru*

Тройные полимерных солнечных фотоэлементов (ПСФ), состоящие из двух акцепторов и одного донора типа D:A1:A2, рассматриваются как эффективная стратегия для преодоления ограничения бинарных ПСФ. Предполагается, что третья компонента может обеспечить комплементарное поглощение (и, как следствие, рост плотности тока короткого замыкания), благоприятствовать формированию упорядоченных молекулярных структур, способствовать оптимизации морфологии, облегчить транспорт зарядов и сформировать выровненные каскадные энергетические уровни, что выгодно для переноса заряда, и может уменьшить потери энергии и увеличить значения напряжения холостого хода. В результате, в тройных системах многие аспекты бинарных ПСФ могут быть улучшены.

Сочетание узкозонных нефуллереновых акцепторов (НФА) - TDTTBTTBTTC и TDTTBTTBTIC - с широкозонными полимерами P1-P3 комплементарно расширяет диапазон поглощения ПСФ в пределах 300-900 нм, а расположения их НОМО/LUMO образуют каскадные энергетические уровни, что благоприятствует мобильности и транспорту зарядов, плотности тока короткого замыкания, соответствующие низко лежащие НОМО полимеров способствуют улучшению напряжения холостого хода, и как следствие, эффективности ПСФ. Полученные результаты свидетельствуют, что разработанные соединения (TDTTBTTBTIT, TDTTBTTBTTC) могут выступать в качестве перспективных высокоэффективных узкозонных нефуллереновых акцепторов, а синтезированные на втором этапе P1-P3 могут быть привлекательными широкозонными полимерами для тройных полимерных солнечных фотоэлементов.

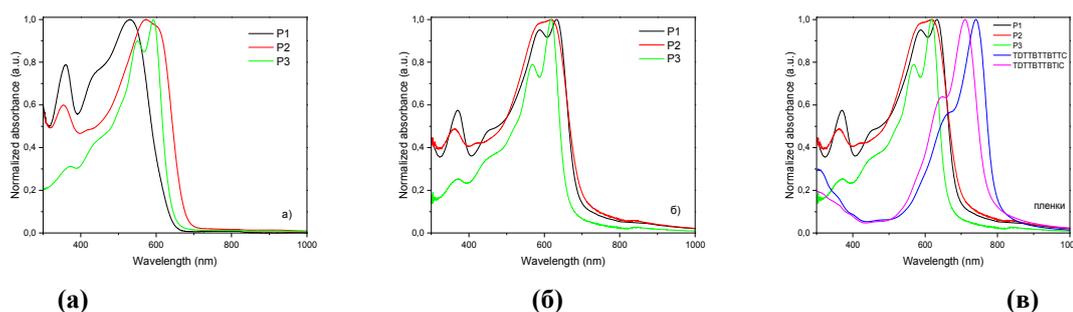


Рис. 1. Нормализованные спектры поглощения сополимеров P1-P3 а) в хлороформе, б) и тонких пленках на кварцевой пластинке, в) Комбинированные нормализованные спектры поглощения полимеров P1-P3 и не-фуллереновых акцепторов TDTTBTTBTTC, TDTTBTTBTIC тонких пленках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-53-80066 БРИКС_Т).

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ОЛИГОИМИДЫ НА ОСНОВЕ НОВОГО МОНОМЕРА - 5-(2-ПРОПИН-1-ИЛОКСИ)БЕНЗОЛА-1,3-ДИАМИНА

Колесников Т.И.¹, Цегельская А.Ю.¹, Дутов М.Д.², Кузнецов А.А.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т., 47, Москва, 119991 Россия

E-mail: kolesnikov@ispm.ru

Термопластичные реакционные олигомеры, способные перерабатываться через расплав и сшиваться с образованием трехмерной сетки, представляют интерес в качестве связующих для композиционных материалов. В настоящей работе методом высокотемпературной каталитической сополиконденсации в расплаве бензойной кислоты (БК) [1] синтезированы новые термопластичные олигоими́ды с пропаргильными заместителями в боковой цепи (ОИ) на основе нового мономера – 5-(2-пропин-1-илокси)бензола-1,3-диамина. Пропаргилсодержащий диамин синтезирован из тринитробензола по реакции замещения нитрогруппы алкоголятом пропаргильного спирта с последующим восстановлением оставшихся нитрогрупп до аминогрупп дихлоридом олова.

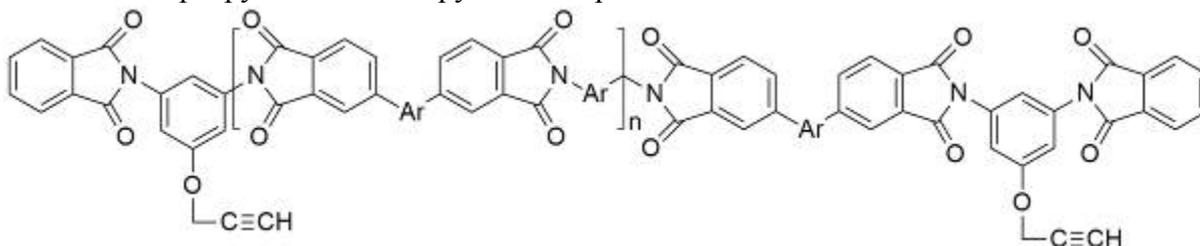


Рисунок 1. Структура синтезированных олигоими́дов на основе нового мономера

На основе этого мономера был получен ряд высокомолекулярных соединений с разной степенью полимеризации [2]. Структура полученных ОИ представлена на рисунке ($n = 4, 9$). Синтезированные ОИ имеют хорошую растворимость ($>20_{\text{в.с.}}\%$ в N-МП) и широкое температурное “технологическое окно” ($> 50^\circ\text{C}$). Сшитый полимер имеет $T_{5\%} > 500^\circ\text{C}$, $T_g > 200^\circ\text{C}$, хорошие механические свойства (модуль Юнга = 1700 МПа) и высокую стойкость к органическим растворителям.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Ссылки

- [1] Kuznetsov A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium //High Performance Polymers. – 2000. – Т. 12. – №. 3. – С. 445.
 [2] Kolesnikov T. I. et al. Synthesis and study of the properties of thermoset oligoimides with propargyl fragment //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – №. 1. – С. 012022.

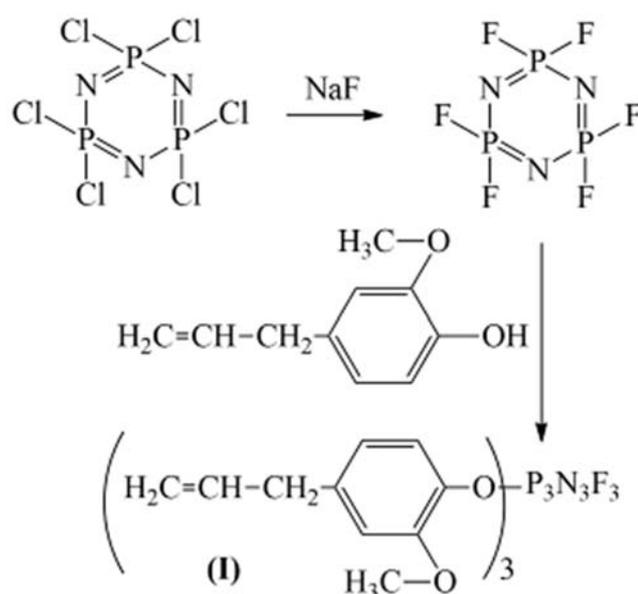
DENTAL POLYMERIC COMPOSITION MODIFIED WITH 4-ALLYL-2-METHOXYPHENOXYFLUOROCYCLOPHOSPHAZENE

Konkova A.Y., Yudaev P.A., Maslennikova V.V., Chistyakov E.M.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Miusskaya sq., 9

E-mail: sasha.konkova@mail.ru

Currently, scientific and practical interest in phosphazenes is increasing due to their chemical versatility and valuable set of properties. In particular, substituted derivatives of cyclotriphosphazene have antimicrobial activity against gram-positive [1, 2], gram-negative bacteria and fungi [3]. In view of the above, it is proposed to use aryloxyfluorocyclophosphazene, synthesized according to Scheme 1 (Scheme 1, compound I), which contains 4-allyl-2-methoxyphenoxy groups as aromatic radicals, and which can be used to modify dental polymer compositions.



Scheme 1. Synthesis of 4-allyl-2-methoxyphenoxyfluorocyclophosphazene

The indicated modifier I is supposed to be copolymerized with the acrylate components of the basic dental compositions, thereby preventing its leaching and, consequently, its ingestion by oral routes and by diffusion through the living tissues of the oral cavity. In addition, fluoride ion is able to inhibit demineralization of enamel due to its incorporation into the structure of hydroxyapatite.

References

- [1] Senkuytu, E.; Ozturk, E.; Aydinoglu, F.; Ecik, E.T.; Okutan, E. *Inorganica Chimica Acta*. **2020**, 502, 119386.
- [2] Ibisoglu, H.; Erdemir, E.; Atilla, D.; Un, S.S.; Topcu, S.; Seker, M.G. *Inorganica Chimica Acta*. **2020**, 509, 119679.
- [3] Asmafiliz, N.; Berberoglu, I.; Ozgur, M.; Kilic, Z.; Kayalak, H.; Acik, L.; Turk, M.; Hokelek, T. *Inorganica Chimica Acta*. **2019**, 495, 118949.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

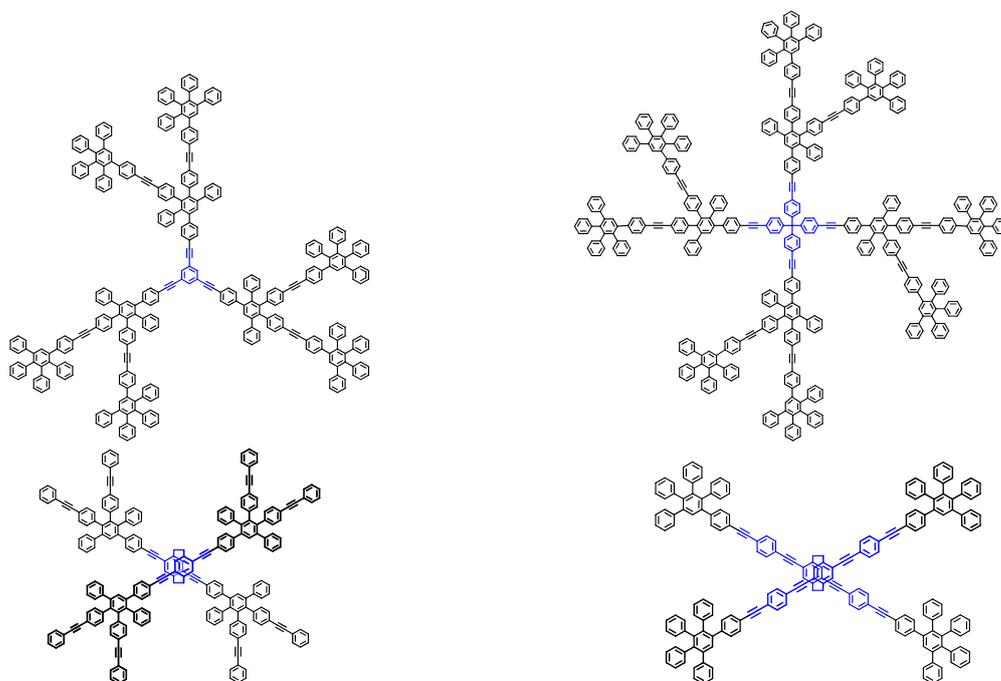
Краснова И.Ю., Антонов Д.Ю., Шифрина З.Б.

Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова, РАН, ул. Вавилова 28,
Москва 119991, Россия

E-mail: irina7krasnova@yandex.ru

Интерес к сопряженным дендримерам обусловлен возможностью их потенциального использования в качестве светоизлучающих объектов в электронных и оптоэлектронных приборах [1].

Нами были синтезированы новые представители сопряженных ароматических дендримеров на основе различных центральных фрагментов. В синтезе дендримеров использовались реакции кросс-сочетания и “click” циклоприсоединения. Разработанные схемы позволили получить новые дендримеры с высокой степенью чистоты, что открывает возможности измерения их оптических характеристик с целью изучения процессов внутримолекулярного переноса энергии в таких молекулах.



Полученные дендримеры были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР ^1H .

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00401

Ссылки

1. Hwang, S. H.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. Dendritic macromolecules for organic light-emitting diodes // Chem. Soc. Rev. – 2008, –Vol. 37, –P.2543.

СТРУКТУРНО-ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД

Лаас А.А.¹, Пышнограй Г.В.^{1,2}

¹ Алтайский Государственный Университет, Барнаул, проспект Ленина, 61

E-mail: aleksandr_laas@mail.ru

² Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, проспект Ленина, 46

В работе была получена структурно-феноменологическая реологическая модель (SPRM – structural-phenomenological rheological model), которая удовлетворяет принципу материальной объективности Олдройда [1]. Она получена, исходя из модифицированной модели Виноградова-Покровского [2]. И был предложен ее аналог, который назовем SPAR моделью, для проведения инженерных расчетов течений полимерных жидкостей, имеющая вид:

$$\frac{d}{dt}a + \frac{1+(\kappa_0 \cdot D)^{n_0}}{\tau_0} a = \frac{2}{3}\gamma + \tau_0 \cdot \sigma_1(D)(\omega \cdot \gamma + \gamma \cdot \omega^T) + \tau_0 \cdot \sigma_2(D)\gamma \cdot \gamma$$

где $D = (\tau_0)^2 tr(\gamma \cdot \gamma)$.

На основе SPAR модели были рассчитаны стационарные вискозиметрические функции и исследовано влияние параметров модели на вид этих зависимостей:

1. Стационарная сдвиговая вязкость:

$$\eta(D) = \frac{\eta_0}{1 + (\kappa_0 \cdot s^2/2)^{n_0}}$$

2. Коэффициент первой разности нормальных напряжений:

$$\psi_1(D) = \frac{2\eta_0\tau_0}{1 + (\kappa_1 \cdot s^2/2)^{n_1}}$$

3. Стационарная вязкость при одноосном растяжении:

$$\lambda(S) = \frac{3\eta_0}{1 + \left(\kappa_0 \cdot \frac{3}{2} s^2\right)^{n_0}} \left(1 + \frac{(1 - \beta) \cdot s}{1 + \left(\kappa_2 \cdot \frac{3}{2} s^2\right)^{n_2}}\right)$$

Получено, что η – убывающая функция скорости сдвига, ψ_1 также является убывающей функцией скорости сдвига, и λ демонстрирует немонотонную зависимость, сначала вязкость при растяжении является возрастающей функцией скорости растяжения, а затем после перехода через максимум, убывает.

Проведено сравнение с экспериментами. В дальнейшем предполагается использовать эту SPAR модель для проведения более сложных расчетов.

Ссылки

1. Oldroyd, J.G. On the Formulation of Rheological Equations of State. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1950, 200, 523-541. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1950.0035>
2. Макарова М.А., Малыгина А.С., Пышнограй Г.В., Рудаков Г.О. Моделирование реологических свойств расплавов полиэтиленов при их одноосном растяжении// Вычислительная механика сплошных сред, 2020, Т. 13, №1, С. 73-82

DEVELOPMENT OF THERMOSTABLE NANOCOMPOSITES BASED ON CONJUGATED POLYMERS AND FULLERENES

Malyshev M.D.¹, Baburkin P.O.¹, Tung S.-H.², Komarov P.V.^{1,3}

¹ *Tver State University, Tver, 170100, Russia*

² *National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan.*

³ *Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, 119991, Russia*

E-mail:

bggf@bk.ru

Solar energy is currently considered as a promising environmentally friendly technology. It is believed that the development of new polymeric materials for use as the basis of photoactive layers will allow to create high-tech plastic solar cells (PSC) capable to generate cheap electric power. Since PSC efficiency has already exceeded 10%, their commercialization is becoming more and more attractive. However, a significant obstacle to PSE introduction into everyday practice is the extremely low durability of such devices due to the gradual phase separation of the initial components (usually, it is fullerenes blended with conjugated polymers) occurring in them under the influence of sunlight. Thus, finding the critical factors for controlling the nanocomposites thermal stability based on conjugated polymers is a significant problem.

It is assumed that the mixtures of conjugated polymers (CPs), with a sufficiently large distance between side chains, filled with fullerenes, can form co-crystals, which can be highly stable and withstand many repeated heating/cooling cycles. We expect that the revealing the conditions for the formation of the co-crystals in mixtures of CPs with fullerenes can significantly increase the duration of operation of photocells based on polymers due to the formation of sterically stabilized structures.

The report discusses mesoscale simulations of a nanocomposite based on poly-(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno [3,2-b] thiophene) (PBTTT) filled with modified PC61BM and PC71BM fullerenes. All calculations were performed using the method of dissipative particle dynamics. We use a poly(3-hexyl-thiophene) / PC61BM-based nanocomposite as a reference system. We have chosen the ratio of polymer/fullerene volume fractions as the main parameter of the model. Additionally, we vary the solubility parameters of the main chain, side chains, and the functional group of fullerenes to check the effect of errors in determining these parameters on the evolution of systems under investigation.

Acknowledgments

The financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project 19-53-52004), the Ministry of Science and Technology of Taiwan (Project MOST 108-2923-E-002-001-MY3) are highly appreciated. The research was carried out using supercomputers at Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences (JSCC RAS).

EUROPIUM-CONTAINING POLYMER BASED ON 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSIANE AND β -DIKETOPHOSPHAZENE

Maslennikova V.V., Tupikov A.S., Chistyakov E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 9 Miusskaya Sq.

E-mail: violetta.1998@mail.ru

In the present work, we propose to obtain a europium-containing polymer that was synthesized by structuring the europium complex of β -diketophosphazene with 3-aminopropyltriethoxysilane.

It is known that europium compounds are used as red-light phosphorous in electronics [1]. In turn, β -diketones are excellent chelating ligands for sensitizing the europium ion luminescence. The polydentate ligands have a significant antenna effect, enhancing the energy absorption capacity and transferring it to the europium ion with high efficiency [2]. Europium complexes with such ligands have higher quantum yields. Therefore, the previously synthesized polydentate hexa- β -diketophosphazene was used as a ligand. This compound also possesses high thermal stability - the temperature of the beginning of decomposition lies in the region of 400 °C [3]. The europium complex obtained on its basis is a coordination polymer, for structuring of which 3-aminopropyltriethoxysilane was used. It was chosen because of its ability both to form three-dimensional structures and to increase the adhesion of the polymer to glass.

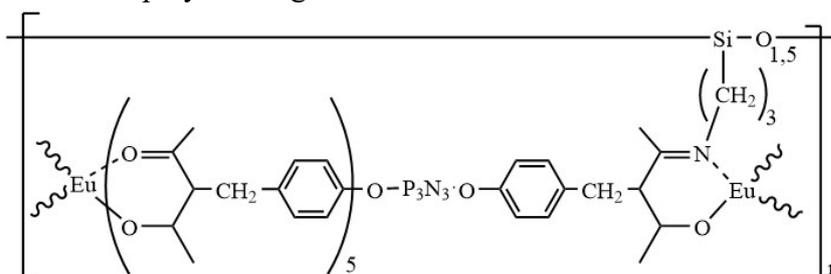


Fig. 1. Structure of the synthesized europium-containing polymer.

Synthesized polymer has a wetting angle of 105°, which indicates a high hydrophobicity of the coating, and also has adhesion to the glass and corresponds to 1 point according to GOST 31149-2014.

References

- [1] T. Zhu, P. Chen, H.F. Li, W.B. Sun, T. Gao, P.F. Yan Structural effects on the photophysical properties of mono- β -diketonate and bis- β -diketonate Eu III complexes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. №17. P. 16136-16144.
- [2] G.B. Deacon and R.J. Phillips Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // *Coordination Chemistry Reviews.* 1980. №33. P. 227-250.
- [3] E.M. Chistyakov, A.S. Tupikov, M.I. Buzin, R.S. Borisov, V.V. Kireev Preparation of films based on β -diketophosphazene and different amines and study their properties // *Materials Chemistry and Physics.* 2019. №223. P. 353-359.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕХАНОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИНДИКАЦИИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Миняйло Е.О.¹, Белова А.С.¹, Высочинская Ю.С.¹, Филимонова Л.В.¹, Анисимов А.А.¹,
Щеголихина О.И.¹, Музафаров А.М.^{1,2}

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

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

Москва, Россия

E-mail: ekaminyaylo1995@mail.ru

Одна из важных задач современного авиастроения – обеспечение безопасности полетов воздушных судов и защита авиационных конструкций от повреждений различного типа. Особенно это актуально для авиаконструкций, изготовленных из армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ), случайные ударные повреждения которых могут привести к возникновению едва заметных повреждений, способных вызывать значительное ухудшение локальных прочностных свойств элементов конструкций летательного аппарата. Данное исследование направлено на получение механочувствительных металлосилоксановых композиции для индикации внешних воздействий от ударных повреждений на поверхности элементов конструкций из ПКМ. В рамках данного исследования нами получены новые композиционные материалы на основе полиуретансилоксановых сополимеров (рис. 1), используемых в качестве полимерной матрицы, и полифенилвропийсилоксана (рис. 2), используемого в качестве молекулярного наполнителя для полимерных индикаторных покрытий.

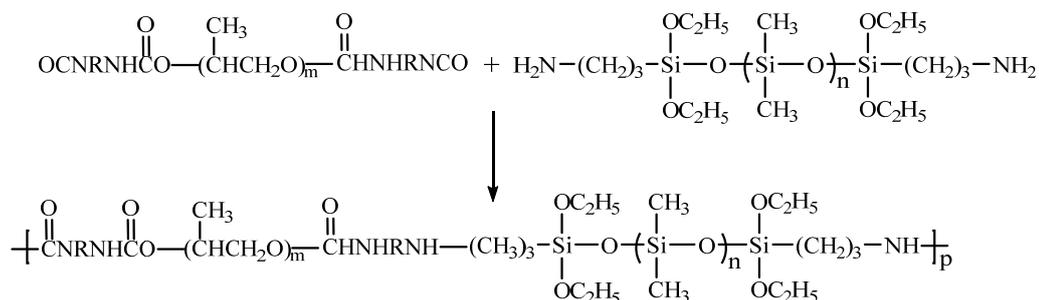


Рисунок 1. Схема синтеза полиуретансилоксанового сополимера

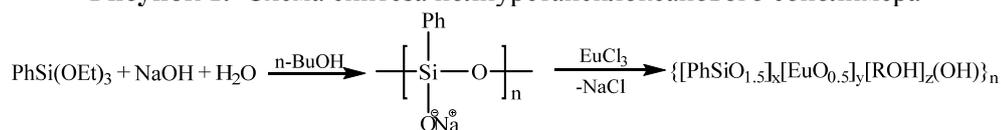


Рисунок 2. Схема синтеза полифенилвропийсилоксана

Нами получены полимерные продукты с разным соотношением Si:Eu, и соответственно, процентным содержанием европия. Также были изучены люминесцентные свойства пленок на основе полисилоксан(пропиленоксид)мочевинуретанов и полифенилвропийсилоксанов без и в присутствии электронодонорных лигандов (2,2-бипиридил и фенантролин).

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-29-13014.

Полученные соединения были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием ЦИСМ ИНЭОС РАН.

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОЛИ(ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ).

Т. Г. Стаценко¹, Г.А. Ермолаев², Д. С. Гец³, Д. С. Колчанов¹, И. Ю. Чернышев¹, А. В. Полежаев⁴, И. Е. Елисеев⁶, В. С. Волков², С. В. Макаров³, А.В. Виноградов¹ и С.М. Морозова^{1,6}

¹Институт SCAMT, Университет ИТМО, 191002, г. Санкт-Петербург, Россия

²Центр фотоники и 2D материалов, Московский Физико-технический институт, 141700, г. Долгопрудный, Россия

³Мегафакультет нанофотоники и метаматериалов, Университет ИТМО, 197101, г. Санкт-Петербург, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несменяева РАН, 119991 г. Москва, Россия

⁵Лаборатория возобновляемых источников энергии, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, 194021, г. Санкт-Петербург, Россия

⁶Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1
E-mail: sofia.morozova@utoronto.ca

Одним из передовых и требующих научного развития способов работы с информацией становится использование оптических микро- и наноструктур (нанесение защитных покрытий, создание волноводов, оптических чипов и др). В данном проекте впервые исследована зависимость показателя преломления от природы противоиона в поли(ионных жидкостях) (ПИЖ) на основе поли(диметилдиаллиламмония хлорида) (рис. 1а). Обнаружено, что ПИЖ с нитрат-анионом способны формировать градиент показателя преломления для тонких пленок. На основе полученных ПИЖ методом струйной печати были созданы микролинзы различной архитектуры, включая линзы Люнеберга, которые представляют собой материал с радиальным градиентным распределением показателя преломления. (рис. 1б).

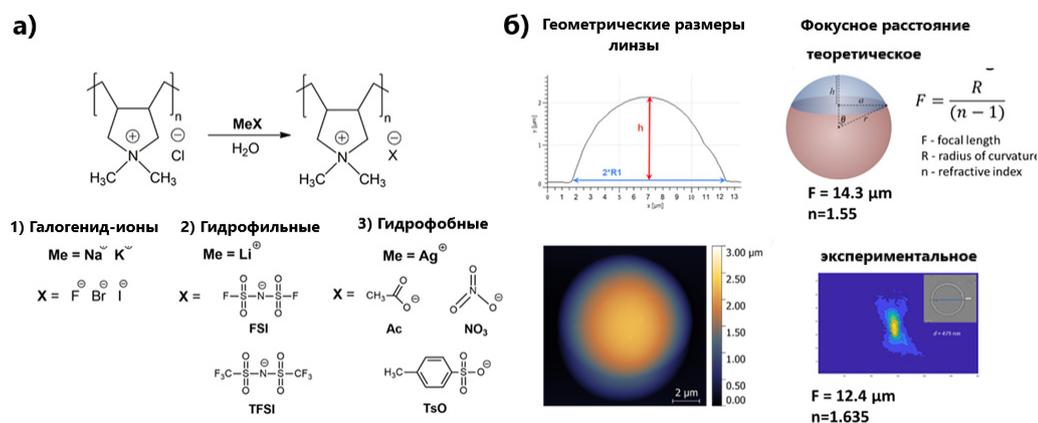


Рисунок 1. а) Синтез поли(ионных жидкостей) реакцией ионного обмена; б) геометрические параметры линзы на основе ионных полимеров и ее фокусное расстояние.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № grant №16-19-10346) и Министерство науки и высшего образования РФ (гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-5116.2021.4).

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕСТРУКТУРИРОВАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Наджарьян Т.А.^{1,2}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail:

nadzharjjan.timur@physics.msu.ru

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – это полимерные композитные материалы, состоящие из мягкой полимерной матрицы и частиц ферромагнитного наполнителя различных форм и размеров. Под воздействием внешнего магнитного поля частицы наполнителя намагничиваются и взаимодействуют как между собой, так и с внешним полем. Если внешнее поле является достаточно сильным, в материале происходит реструктурирование за счёт движения частиц наполнителя. Таким образом, свойствами композита, определяемыми его внутренней структурой, возможно управлять при помощи изменения конфигурации прикладываемого магнитного поля.

Данная работа нацелена на теоретическое изучение процесса реструктурирования в МАЭ. Описание процесса предлагается начинать с решения задач о движении уединённого включения в полимерной среде. Для частицы простой сферической формы построена модель распространения механического возмущения в вязкоупругой среде. Модель использует аппарат дробного дифференцирования [1] для описания вязкоупругости полимерной среды. Получено и численно решено уравнение движения точек среды при смещении ферромагнитной частицы.

Также рассмотрен объект эллипсоидальной формы, помещённый в гиперупругую среду. Таким объектом может быть большая анизотропная частица наполнителя, но в некотором приближении так можно описывать и кластер ферромагнитных частиц, притягивающих друг к другу за счёт магнитного взаимодействия. При включении магнитного поля кластер перестраивается в соответствии с конфигурацией этого поля. Этот процесс можно представить как смещение и вращение эллипсоидальной частицы. Соответствующая задача решена при помощи метода конечных элементов [2]. Получена реакция среды на возмущение, рассмотрено поведение системы в режимах линейной и нелинейной упругости.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-13-00340).

Ссылки

[1] Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения // Никольский С.М. – Минск: Наука и техника, 1987. – 688 с.

[2] T.A. Nadzharyan, O.V. Stolbov, Yu.L. Raikher, E.Yu. Kramarenko. Field-induced surface deformation of a magnetoactive elastomer with anisometric filler: a single-particle model // Soft Matter. – 2019. Vol. 15. – P. 9507.

УДК 541.64:539.199

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА

Нургалиев И.Н., Рахманова В.Н., Бурханова Н.Ж., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, ул. Кадыри 7Б, Узбекистан

E-mail:

polymer@academy.uz

Структурный аналог гепарина - сульфат хитозана обладает антикоагулянтной активностью, которая возрастает при увеличении степени сульфатирования. Возможность реализации усиления активности гепарина при введении добавок сульфата хитозана делает это соединение перспективным для создания лекарственных препаратов антикоагулянтного и антисклеротического действия. N- и O-сульфатированные производные хитозана не только препятствуют свертыванию крови благодаря селективной адсорбции антитромбина но и резко уменьшают интенсивность деления раковых клеток.

Сульфатирование хитозана, ввиду наличия в структуре нескольких реакционноспособных групп, неизбежно приводит к получению смеси производных, в связи с этим, нами использованы методы молекулярного моделирования для изучения структуры, электронных характеристик и реакционной способности сульфата хитозана (СФХ). Степень проявления реакционной способности определяется концентрацией свободных электронов и также может быть охарактеризована величиной энергетического зазора между высшей занятой (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) молекулярных орбиталей (ΔE_i). Соответственно для 2-N-сульфат хитозан ΔE составляет -10,0 эВ, для 2,N,6-O-сульфат хитозана -10,06 эВ, 6-O-сульфат хитозана -9,16 эВ, 3-O-сульфат хитозана -9,13 эВ и для хитозана -12,059 эВ. Согласно [1] меньшее значение ΔE соответствует увеличению реакционной способности. Электронное строение 2,N,6-O-сульфат хитозана иное: ВЗМО орбитали расположены на пиранозном кольце, а НСМО орбитали – на сульфоновой группе, что характеризует её нуклеофильные свойства. Ди-замещенное производное проявляет сильную двойственность свойств нежели остальные производные, поэтому оно будет легче вступать в реакции как нуклеофильного так и электрофильного замещения. Проведен анализ реакционной способности 2,N,6-O-сульфат хитозана с расчетными данными индексов реакционной способности: плотность граничных электронов, заряд на атомах, заселенности некоторых орбиталей в рамках теоретических представлений, основанных на квантово-химических методах. Показано, что данные индексы описывают динамику электронодонорной способности изученной модели СФХ. Численные значения индексов (ВЗМО, НСМО) в зависимости от количества мономерных звеньев изменяются, очевидно, вклад гетероатомов и их количество влияет на изменение электронной структуры.

Ссылки

[1] Нургалиев, И.Н. Компьютерное моделирование «структура-свойство» хитозана и его производных: дис. ... доктора физико-математических наук : 01.04.06. - Ташкент, 2019. - 190 с.: ил.

ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА: СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Орлова А.М.¹, Цегельская А.Ю.¹, Белов Н.А.², Чирков С.В.², Никифоров Р.Ю.², Алентьев А.Ю.², Кузнецов А.А.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

E-mail: orlova_am@ispm.ru

Ароматические полиимиды (ПИ) широко применяются в качестве материалов для газоразделительных мембран. Мембраны на основе ПИ характеризуются высоким уровнем селективности ($\alpha = 100-1000$), но низкой проницаемостью <10 . Одним из способов получения высокопроницаемых ПИ является использование «жестких» и кардовых мономеров, а также стерически затрудненных мономеров с объемными заместителями, введение которых приводит к образованию ПИ с «внутренней микропористостью» из-за жестких изломов цепи, ослабления межцепных взаимодействий и увеличения свободного объема.

В настоящей работе продемонстрирована возможность получения ПИ на основе стерически затрудненного диэтилтолуиленадиамина (ДЭТДА) с участием различных ароматических диангидридов тетракарбоновых кислот методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [1]. Структура полученных полимеров подтверждена методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Синтезированные полимеры обладают пленкообразующей способностью, растворимы в органических растворителях и сохраняют термическую стабильность до 500°C. ПИ с диангидридными фрагментами 6F и ДФТК на основе ДЭТДА можно отнести к классу высокопроницаемых полиимидов (коэффициенты проницаемости кислорода равны 82 и 28 Баррер соответственно) [2].

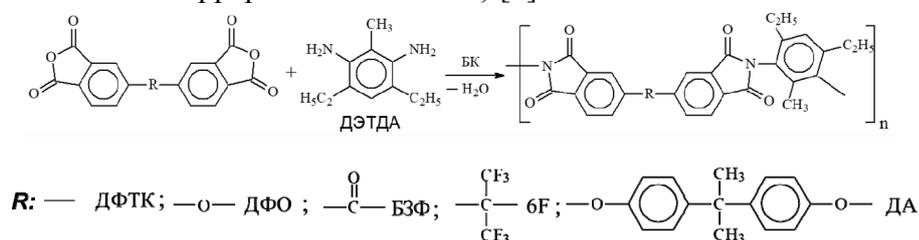


Рисунок 1. Схема синтеза ПИ на основе диамина ДЭТДА.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Ссылки

[1] Kuznetsov A.A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium // High Perform Polym. – 2000. – Vol. 12. – №. 3. – P. 445-460.

[2] Kuznetsov A. A. et al. Polyimides Based on the Diethyltoluenediamine Isomer Mixture: Synthesis and Gas Transport Properties // Membranes and Membrane Technologies. – 2019. – Vol. 1. – №. 5. – P. 316-322.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРЕКРЕСТНО-СШИТЫХ ТАННИН-ЖЕЛАТИНОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Осетров К.О.¹, Успенская М.В.¹

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

E-mail: ko_osetrov@itmo.ru

Используемые в настоящее время биоматериалы на основе природных полимеров обладают рядом недостатков. К наиболее значимым из них можно отнести – низкие прочностные характеристики, фрагментацию материала и невысокую воспроизводимость значений из-за широкого молекулярно-массового распределения [1].

Таннин-желатиновые гидрогели являются перспективными материалами для решения прикладных задач в области медицинских приложений, поскольку сочетают биосовместимость, нетоксичность, антисептичность и др. [2]. Вместе с тем, образующаяся в ходе получения сшитая структура полимерного материала нерегулярна и обладает высокой неравномерностью распределения свойств в объеме.

Применение смешанного (по ковалентному и ионному) механизма сшивания (рис. 1 [3]) полимерных цепей биополимеров позволяет получить более упорядоченную сетку и добиться воспроизводимости характеристик. В ходе работы предложена методика формирования сетки гидрогелей при взаимодействии окисленного таннина с желатином, которые в дальнейшем структурируются ионами Fe^{3+} . Были исследованы морфология, термические и сорбционные характеристики полученных таннин-желатиновых композиций. Показано влияние мольного соотношения Fe^{3+} -таннин на структуру гидрогелевых материалов.

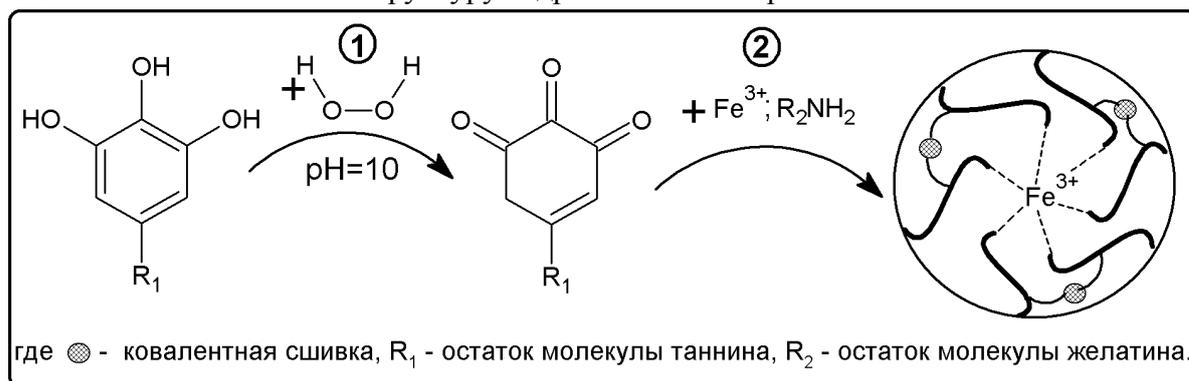


Рисунок 1. Схема образования перекрестно-сшитого гидрогеля.

Ссылки

[1] N. Saha, A. Saarai, N. Roy, T. Kitano, P. Saha Polymeric Biomaterial Based Hydrogels for Biomedical Applications // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. – 2011. № 2. – С. 85-90.

[2] W. Zhang и др. Catechol-functionalized hydrogels: biomimetic design, adhesion mechanism, and biomedical applications // Chemical Society Reviews. – 2020. № 49. – С. 433-464.

[3] D. Oh, K. Sansik, L. Dohoon, S. Dong Tunicate-mimetic nanofibrous hydrogel adhesive with improved wet adhesion // Acta Biomaterialia. – 2015. № 20. – С. 104-112.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ НА ИХ МОЛЕКУЛЯРНУЮ ДИНАМИКУ И МИКРОФАЗНУЮ СТРУКТУРУ. РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР.

Останин С. А.¹, Зуев В.В.^{1,2}

¹ Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

² ИВС РАН, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31

E-mail: stepan.ostanin1995@gmail.com

В данном исследовании были изучены данные релаксации поперечной намагниченности образцов сегментированных полиуретанов с различной массовой долей жестких и подвижных перфторированных блоков. Были получены кривые релаксации, математическое описание и анализ которых позволили оценить молекулярную подвижность и объемную долю различных фаз в системе.

¹H ЯМР с регистрацией эха Ханна был использован для измерения поперечной релаксации намагниченности (T_2). Данные релаксации содержат большой объем информации, и выявление конкретных вкладов может быть тяжелой задачей. Путем аппроксимации релаксационных кривых комбинацией функций гаусса и экспоненциальной функции мы смогли с высокой точностью получить составляющие этих функций. Было обнаружено, что исследованные системы состоят из трех фаз – жесткой псевдокристаллической фазы, подвижной фазы и жесткой аморфной фазы, имеющей промежуточную подвижность. Времена релаксации показали, что в образцах, содержащих большую долю мягких сегментов, часть их образует подвижную фазу, а другая часть участвует в образовании жесткой аморфной фазы. Введение ароматического удлинителя цепи, увеличивающего объем жестких сегментов, приводит к увеличению жесткости всей системы в целом, что принципиально меняет картину молекулярной подвижности и микрофазную организацию полиуретана. Ранее проведенные исследования молекулярной подвижности ПУ с использованием твердотельной ЯМР спектроскопии предполагали наличие четко обособленных аморфных фаз с выделенной межфазной границей. Наши исследования показали, что существует единая аморфная фаза с флуктуацией плотности обусловленной формированием микросеток водородных связей. Образование жестких доменов определяется наличием и мольной долей уретановых связей и относительно слабо зависит от других факторов, таких как структура. Влияние термодинамических параметров проявляется в том, что при использовании смеси полиолов, более упорядоченная структура полимера с большей долей жестких доменов и жестких аморфных фаз формируется при их соотношении 1 к 1 [1-3].

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-33-90001.

Ссылки

1. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Zuev V.V. Hydrogen bonding in dicyclohexylmethane – or diphenylmethane based urea compounds and their polymer counterparts investigated by NMR spectroscopy: Interplay of electronic and geometrical factors // Chemical Physics Letters - 2020, Vol. 739, pp. 137047
2. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Zuev V.V. Prototropic behavior of cyclohexane substituted urethane and urea compounds. Observation of H-bond mediated $4HJH1H3$ coupling constants across urea fragments // Tetrahedron - 2019, Vol. 75, No. 48, pp. 130691
3. Mokeev M.V., Ostanin S.A., Saprykina N.N., Zuev V.V. Microphase structure of polyurethane-polyurea copolymers as revealed by solid-state NMR: effect of molecular architecture // Polymer - 2018, Vol. 150, pp. 72-83

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ СТРАТЕГИИ И НЕФУЛЛЕРЕНОВЫХ АКЦЕПТОРОВ

Остапов И.Е., Кештов М.Л., Годовский Д.Ю., Николаев А.Ю.,
Куклин С.А., Пестрикова А.А., Константинов И.О., Хохлов А.Р.

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

ул. Вавилова, д. 28, 119991

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru

Тройные полимерные солнечные фотоэлементы, состоящие из трех компонентов в активном слое, рассматриваются как эффективная стратегия для дальнейшего увеличения эффективности ПСФ. Эта стратегия сочетает достоинства бинарных (простота изготовления) и тандемных (расширенное светопоглощение) устройств. Предполагается, что третий компонент может усилить сбор фотонов путем комплементарного поглощения, способствовать формированию упорядоченных структур, облегчат транспорт зарядов и сформировать выровненные каскадные уровни энергии, что выгодно для переноса зарядов, благоприятствовать уменьшению потери энергии и росту напряжения холостого хода, а также оптимизировать морфологию активного слоя для достижения соответствующего фазового разделения, чего нельзя достичь для фуллереновых акцепторов. Используя предложенную «тройную стратегию» разработаны и реализованы новые тройные смеси **P4:НФА-1:TPhPDISe**, **P5:НФА-1:TPhPDISe**, **P6:НФА-1:TPhPDISe**.

Все три синтезированные сополимеры являются широкозонными. P4-P6 комплементарны со спектрами поглощения разработанных нами на первом этапе Проекта нефуллереновых акцепторов НФА-1 и TPhPDI-Se, что благоприятствует расширению полосы поглощения активного слоя, усилению сбора солнечных фотонов, увеличению плотности тока короткого замыкания, и как следствие, эффективности ПСФ. Уровни LUMO P4-P6 равны -3.48, -3.59, -3.27 эВ, соответственно, и варьируются в зависимости от силы ICT. Известно, что за НОМО в Д-А полимерах, в основном, отвечают донорные структуры (Д), в то время как за LUMO акцепторные групп (А). Донорные группы для сополимеров P4-P6 одни и те же, что отражается на схожие значения НОМО уровней (~5.4 эВ). LUMO полимеров P4-P6 варьируются в пределах (-3.27)-(-3.59 эВ), демонстрируя тем самым, что, меняя акцепторные группы в Д-А полимерах P4-P6, можно тонко регулировать уровни LUMO. Уровни НОМО и LUMO полученных полимеров лежат выше разработанных нами не-фуллереновых акцепторов НФА-1 и TPhPDI-Se, образуя каскадные энергетические уровни, что способствует переносу зарядов. Уровни НОМО и LUMO в этих полимерах демонстрируют, что они могут быть использованы в качестве высокоэффективных доноров в активном слое не-фуллереновых солнечных фотоэлементов. Полученные данные демонстрируют, что НФА-1 и TPhPDI-Se могут быть многообещающими электроно-акцепторными материалами, а предложенные и синтезированные полимеры P4-P6 - привлекательными широкозонными донорами для высокоэффективных тройных полимерных солнечных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-29-23004 мк).

MODIFICATION OF POLYIMIDE FILM SURFACE PROPERTIES BY LOW TEMPERATURE PLASMA

Piskarev M.S.^a, Sinov'ev A.V.^a, Skrileva E.A.^b, Senatylin B.R.^b, Gatin A.K.^c, Kechk'yan A.C.^a,
Gilman A.B.^a, Kuznetsov A.A.^a

^a*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, Moscow, 117393, Russia*

^b*National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, 119049, Russia*

^c*Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, 119991, Russia*

E-mail : mikhailpiskarev@gmail.com, plasma@ispm.ru

Due to the combination of high temperature resistance, good electrical insulating and mechanical properties, polyimide films are widely used in microelectronics, and recently in such promising areas as the production of flexible printed circuit boards, liquid crystal displays and as interlayer insulation of integrated circuits. To ensure high adhesion of the surface to sprayed layers of metals, for example, Cu, Ag, etc., the necessary conditions are good contact and adhesive properties of the polyimide surface. The surface of polyimide films has a hydrophobic character, the value of the contact angle by water (θ_w) for polypyromellitimide films is 70–82°, depending on the conditions of their preparation. Currently, one of the most efficient, technologically advanced, environmentally friendly methods used in practice in microelectronics for modifying the contact and adhesive properties of polymer surfaces is the treatment by low-temperature plasma, which allows changing the properties of a thin surface layer of a material.

The objects of study were polypyromellitimide (PPI) films of the PM-1 brand (Russia) with a thickness of 50 μm , which are structurally identical to the KaptonTM polyimide. The modification process by DC discharge was carried out according to the technique and on the installation, detailed by us earlier [1].

In this investigation, we studied the contact properties, chemical structure and surface morphology of PPI films modified by direct-current discharge at the cathode and anode. After treatment by DC discharge for 60 s, the value of θ_w decreased from 73° to 10–12°, and the surface remained hydrophilic after storage in air at room conditions for 14 days ($\theta_w \leq 60^\circ$). A substantial increase in total surface energy and its polar term have been also shown.

The change in the chemical structure of the plasma modified films has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy, and the formation of a significant amount of oxygen- and nitrogen-containing groups on the surface has been demonstrated. It was found that the O/C ratio increased from 0.21 to 0.41 for the film treated at the cathode and to 0.35 for the film treated at the anode. In the N1s nitrogen spectra after plasma treatment, in addition to the peak at 400.6 eV, a peak at 399 eV appears, which probably corresponds to the $-\text{C} = \text{N}-$ group, and the N/C ratio increased from 0.07 to 0.11–0.12. The formation of such groups can occur both due to the opening of imide rings, and as a result of reactions of radiation-induced oxidative destruction [2].

The investigation of the modified films by atomic force microscopy has provided revealed a change in morphology of the surface and an increase in its roughness. There was a significant increase in the parameters of the average (R_a) and root-mean-square roughness (R_{ms}).

T-test according to ASTM 1876-01 (determination of peel resistance) showed a significant improvement in the adhesion properties of PPI films in relation to various adhesives.

This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, topic No. 0086-2019-0007.

References

[1] Demina, T.S., Drozdova, M.G., et al. *Plasma Process. Polym.* **2015**, *12(8)*, 710.

[2] Piskarev, M. S., Skryleva, E. A., Senatulin, B. R., Gilman, A. B., Kuznetsov, A. A. *High Energy Chem.* **2020**, *54(4)*, 299.

ИОНПРОВОДЯЩИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С МИКРОФАЗНЫМ РАССЛОЕНИЕМ

Прокофьева М.Н.^{1,2}, Понкратов Д.О.¹, Лозинская Е.И.¹, Шаплов А.С.^{1,3},
Выгодский Я.С.¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28, 119991

² Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская площадь, д. 9, 125047

³ Luxembourg Institute of Science and Technology, Luxembourg, 5 Avenue des Hauts-Fourneaux, L-4362 Esch-sur-Alzette

E-mail:

(Mattur@mail.ru)

Ионпроводящие полимеры могут использоваться в качестве твёрдых электролитов литиевых аккумуляторов [1]. Однако, их широкое практическое применение ограничено недостаточной ионной проводимостью при комнатной температуре. Для улучшения этой характеристики полиэлектролита в настоящей работе предложен подход, заключающийся в формировании блок-сополимеров с несовместимыми ионными и нейтральными блоками. Следствием их несовместимости является появление в полимерной матрице микрофазного расслоения и образование областей и каналов с высоким содержанием носителей заряда. При этом возможно сохранение механической прочности полимерной мембраны за счёт неионного блока.

Методом RAFT-полимеризации синтезированы метакрилатные блок-сополимеры, в которых ионный блок обеспечивает проводимость по катиону Li^+ , а нейтральный отвечает за деформационно-прочностные и пленкообразующие свойства системы (рисунок 1, а). Сополимеры отличаются длиной нейтрального и ионного блоков; строением нейтрального блока; соотношением сомономеров в ионном блоке. На рисунке представлена химическая структура блок-сополимера (а) с максимальной ионной проводимостью – $3,7 \times 10^{-7}$ См/см (25°C) и AFM-изображение пленки из него (б), свидетельствующее о наличии микрофазы в виде ламелей, размером ~ 40 нм.

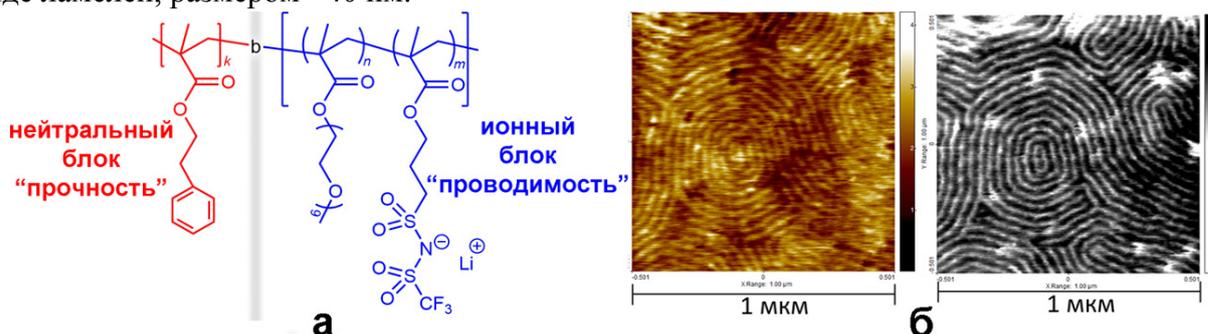


Рисунок 1. Ионпроводящий блок-сополимер (а) и AFM-изображение его поверхности (б)

Ссылки

[1] Шаплов А.С., Понкратов Д.О., Выгодский Я.С. Полимерные аналоги ионных жидкостей: синтез, свойства, применение // Высокмолек. соед., сер. Б. – 2016, Т. 58, № 2. – С. 63-135.

ОПИСАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСПЛАВА В КАНАЛЕ С ПРЯМОУГОЛЬНЫМ СЕЧЕНИЕМ НА ОСНОВЕ АНАЛОГА СТРУКТУРНО-ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ

Рудаков Г.О.¹, Пышнограй Г.В.^{1,2}

¹ Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул,
проспект Ленина, д. 46

² Алтайский государственный университет, Барнаул, проспект Ленина, дом 61
E-mail: pyshnogra_96@mail.ru

В работе предложена новая реологическая модель, полученная на основе mVP [1] модели:

$$\sigma = -pI + \frac{3\eta_0}{\tau_0} \left(a - \frac{1}{3} tra \cdot I \right) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} a + \frac{1+(\kappa_0 D)^{n_0}}{\tau_0} a_{ik} = \frac{2}{3} \gamma + \tau_0 \sigma_1(D) (\omega \gamma + \gamma \omega^T) + \tau_0 \sigma_2(D) \gamma \gamma. \quad (2)$$

Здесь σ является тензором полных напряжений; p – гидростатическое давление; I – единичный тензор; η_0 и τ_0 – начальные значения сдвиговой вязкости и времени релаксации; ω – антисимметричный тензор скоростей деформации; γ – симметричный тензор скоростей деформации; a – симметричный тензор анизотропии или тензор дополнительных напряжений, tra – след безразмерного тензора дополнительных напряжений; $D = tr \gamma \gamma$ $\kappa_0, n_0, \sigma_1(D), \sigma_2(D)$ – параметры модели.

Система уравнений (1), (2) не является реологическим определяющим соотношением в классическом понимании, так как для нее принцип материальной объективности [2] не выполняется. Однако ее стационарные решения совпадают со стационарными решениями mVP и погрешность, допущенная при переходе к (2), будет пропорциональна D или квадрату градиента скорости.

С помощью модели (1,2) были произведены расчёты трехмерного течения полимерного расплава в канале с прямоугольным сечением. Были получены компоненты вектора скорости и компоненты тензора дополнительных напряжений в двух режимах: течение в квадратном (14×14) канале и течение в щелевом (1×14) канале. Построены графики профиля скорости осевого сечения. Исходя из них, видно, что профиль скорости отличается от параболического, что наблюдается в экспериментах. Также, были обнаружены интенсивные вихревые зоны в квадратном и щелевом каналах структура которых зависит от геометрии канала. В случае (14×14) канала имеется восемь вихрей, в случае (1×14) канала – четыре вихря. Произведено сравнение с экспериментами.

Ссылки

3. Макарова М.А., Малыгина А.С., Пышнограй Г.В., Рудаков Г.О. Моделирование реологических свойств расплавов полиэтиленов при их одноосном растяжении// Вычислительная механика сплошных сред, 2020, Т. 13, №1, С. 73-82
4. Oldroyd, J.G. On the Formulation of Rheological Equations of State. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1950, 200, 523-541.
<http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1950.0035>

**ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ (RUSSIAN
CHEMICAL BULLETIN)**

Н. В. Рыжакова, Г. Н. Коннова

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп. 47.*

E-mail: izvan@ioc.ac.ru; incoming@ioc.ac.ru

Журнал «*Известия Академии наук. Серия химическая*» — ежемесячное издание Российской академии наук, учредителями журнала являются Российская академия наук и Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. Журнал был основан в 1936 г. и переводится на английский язык с 1952 г. Перевод и издание журнала на английском языке под названием «*Russian Chemical Bulletin*» осуществляются издательством Springer and Business Media, Inc.

Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферируется Science Citation Index, Science Citation Index Expanded (SciSearch), Journal Citation Reports/Science Edition, SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, ChemWeb, Current Contents/Physical, Chemical and Earth Sciences, EBSCO Academic Search, Gale, Gale Academic OneFile, Gale InfoTrac, INIS Atomindex, OCLC WorldCat Discovery Service, ProQuest Materials Science & Engineering Database, Reaction Citation Index, Reaxys и другими научными базами данных. Научометрические показатели журнала «*Известия Академии наук. Серия химическая*» по данным издательства Springer and Business Media, Inc.: число скачиваний за 2019 г. — 105314, импакт-фактор за 2019 г. — 1.062, импакт-фактор за пять лет — 0.869.

Журнал выходит в печатном и электронном видах. Электронные версии журнала доступны на сайте электронной библиотеки e-library (www.elibrary.ru, русскоязычная версия) и SpringerLink (<https://link.springer.com/journal/11172/volumes-and-issues>, англоязычная версия, с 1952 г.).

Бюро Редколлегии журнала «*Известия АН. Серия химическая*» планирует включить в специализированный выпуск, посвященный исследованиям полимеров, материалы докладов, сделанных на II Коршаковской Всероссийской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры». Выпуск будет содержать авторские обзоры, обзорно-аналитические и прогнозные статьи, а также статьи, содержащие результаты оригинальных исследований, не опубликованные ранее. Приглашаем участников конференции принять участие в подготовке этого выпуска. Рукописи следует направлять по адресу: incoming@ioc.ac.ru.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Саид-Галиев Э.Е.¹, Хохлов А.Р.¹, Нысенко З.Н.², Сахаров А.М.²

¹ ИИЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

² ИОХ РАН, Москва, Ленинский просп., 47

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

Сверхкритический диоксид углерода (СК СО₂) – основная среда в «зеленой химии», имеющая большие преимущества в процессах синтеза перед органическими и водными средами [1]. Основная особенность СК СО₂ это его многофункциональность. СК СО₂ может выступать в роли катализатора (синтез полиимидов (ПИ) и полиимидосилоксанов в флюидной среде в присутствии следов воды), мономера (в алифатических поликарбонатах и их терполимерах с кислородсодержащими циклами), растворителя (в полиарилатах (ПАР) и полиакрилонитриле), пластификатора, порогена и разбавителя (снижение вязкости расплавов полимеров). Специфической его особенностью является депрессия $T_{пл}$ (размягч) кристаллических и аморфных мономеров, достигающая 90-100° С, что позволяет вести реакцию в расплаве при пониженных температурах. В алифатических поликарбонатах, где определяющим является эквимольное соотношение мономеров, соответствующее газовому состоянию СО₂, СК СО₂, требующий повышенного давления, не имеет преимуществ, т.к. при этом нарушается эквимольное соотношение. Большие перспективы применение СК СО₂ имеет в синтезе терполимеров, где мольное соотношение не является определяющим. В синтезе полиакрилонитрила при использовании АИБН в стандартных концентрациях, получен полимер, не растворимый в ДМФ при $T_{комн.}$, но хорошо растворимый при температуре выше 50° С и после переосаждения, после которого все характеристики полимера не отличаются от его промышленного аналога. Исследование показало, что лишь две причины могут объяснить это явление: образование физической сетки и повышенная степень изотактичности. Образование сетки трудно объяснимо, повышенная степень изотактичности наблюдалась в эксперименте. Конденсационные полимеры не отличались от их аналогов, полученных в высококипящих растворителях.

Благодарность

Авторы благодарят Министерство Науки и Высшего Образования Российской Федерации за финансовую поддержку.

Ссылки

[1] E. E. Said-Galiev, M. L. Keshtov, A. R. Khokhlov, Ya. S. Vygodskii, R. A. Dvorikova, N. M. Belomoina & E. G. Bulycheva. Polycondensation in supercritical carbon dioxide: a contribution from the A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences // Russian Chemical Bulletin–2020. Vol. 69. – P. 1035-1053.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМБИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И КАТИОНЫ СЕРЕБРА

Самойлова Н. А.¹, Краюхина М. А.¹, Наумкин А. В.¹, Анучина Н. М.², Попов Д. А.²

¹ Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

² Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии имени А.Н. Бакулева Минздрава России, Москва, 121552 Россия

E-mail: samoilova@ineos.ac.ru

Получены водорастворимые комплексы наночастиц серебра (НЧС), стабилизированные сополимерами малеиновой кислоты с этиленом или N-винилпирролидоном. Используемые сополимеры имели ряд преимуществ: четко определенные структурные особенности гибких линейных цепей (строгое чередование мономерных звеньев) и коммерческую доступность или возможность простого синтеза по известным методикам. Комплексы НЧС были допированы катионами серебра в молярном соотношении 0.3–1.0 по отношению к остаткам малеиновой кислоты. Была выявлена специфика комплексообразования ионов серебра полимерной оболочкой наночастиц серебра. Установлено, что при эквимольной нагрузке сополимера катионами серебра образуются комплексы циклической структуры, в которых Ag^+ связывается с обеими карбоксильными группами остатков малеиновой кислоты координационно-ионной связью. Было обнаружено, что введенные в систему катионы серебра снижают заряд полимерной матрицы и усиливают биоактивность наносеребра, действуя как адъювант. Расчетные значения индексов фракционной ингибирующей концентрации для всех композитов и протестированных грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, а также дрожжеподобных грибов находились в диапазоне 0.5-1.0, что свидетельствует об аддитивном взаимодействии антимикробных компонентов композитов – наночастиц серебра и катионов серебра.

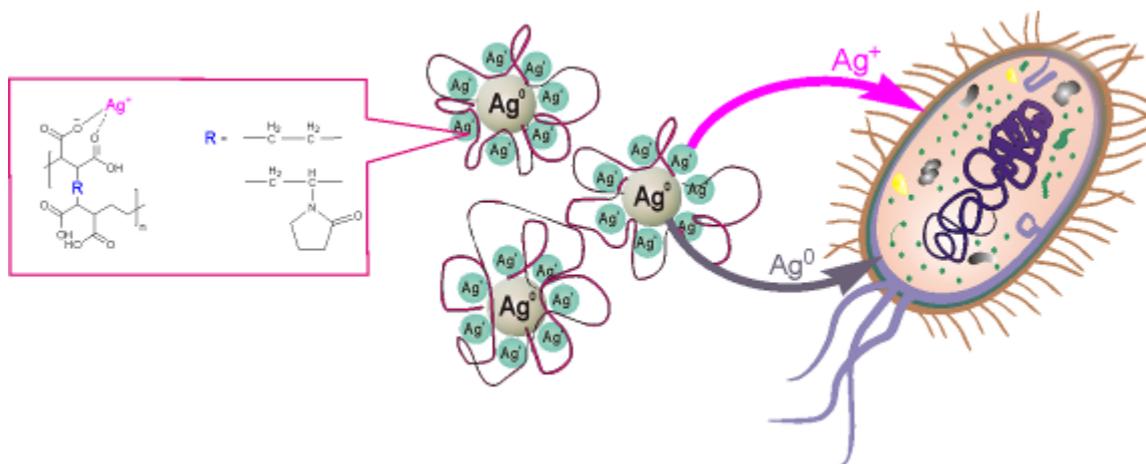


Рисунок 1. Схематическая структура и антимикробное действие композитов наночастиц серебра, стабилизированных сополимерами малеиновой кислоты, допированных катионами серебра.

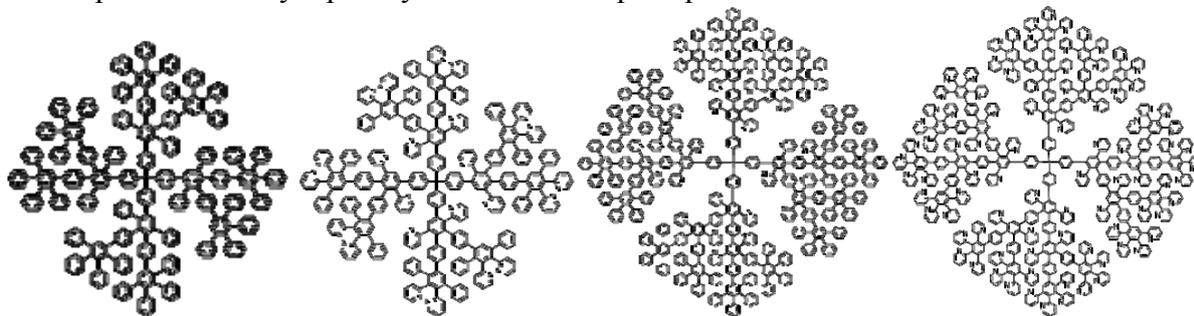
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

Кучкина Н.В., Скупов К.М., Чамкина Е.С., Серенко О.А., Пономарев И.И.,
Шифрина З.Б.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,
ул. Вавилова, д. 28, 119991
E-mail: oserenko@yandex.ru*

Дендримеры представляют собой уникальный класс монодисперсных полимеров, отличающиеся от других высокомолекулярных соединений высокоупорядоченной контролируемой внутренней структурой и мультифункциональной периферией. Разнообразие строения дендритных макромолекул, возможность направленной модификации внешнего слоя, внутреннего пространства и ядра дендримеров обуславливают многочисленные перспективы их практического применения. Не смотря на успехи, достигнутые в области получения новых сорбентов, поверхность которых модифицирована дендримерами, обращает на себя внимание дефицит данных об удельной площади поверхности дендримеров «в блоке». Цель работы – исследование адсорбционных свойств полифениленовых и полипиридилфениленовых дендримеров второй и третьей генераций, используя в качестве адсорбата азот или углекислый газ.

Установлено, что удельная площадь поверхности порошков дендримеров ($S_{уд}$) зависит от природы адсорбата. Так, значение $S_{уд}$, рассчитанное по результатам низкотемпературной адсорбции N_2 азота, для полипиридилфениленовых дендримеров второй генерации не превышает $100 \text{ м}^2/\text{г}$, а в случае CO_2 удельная площадь поверхности больше $700 \text{ м}^2/\text{г}$. Высказано предположение, что существенная разница в значениях $S_{уд}$ обусловлена разной «доступностью» внутреннего пространства частиц порошка для азота и углекислого газа, а также разной молекулярной упаковкой дендримеров.



$$S_{уд}(N_2) = 33 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$S_{уд}(CO_2) = 440 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$95 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$740 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$98 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$370 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$17 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$390 \text{ м}^2/\text{г}$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00025).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК КАК РАЗНОВИДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Серова В.Н., Андряшин Б.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, ул. К. Маркса, 68

E-mail: vnserova@rambler.ru

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам такой разновидности композиционных материалов, как многослойные полимерные пленки, целенаправленное варьирование структуры которых (химической природы и количества слоев) позволяет достигать заданного комплекса полезных показателей. Изучению свойств многослойных полимерных пленок, в том числе с печатью, посвящены работы [1–3]. Цель данного исследования – изучить закономерности влияния структуры на эксплуатационные показатели многослойных пленок. В качестве объектов исследования были выбраны два типа пленок: 3-х и 5-тислойные пленки на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и 9-тислойные пленки на основе ПЭВД, полиамида (ПА) и сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС). Для сравнения использовалась однослойная пленка из ПЭВД.

В таблице приведены результаты определения одного из практически важных эксплуатационных показателей полимерных пленок – светостойкости. За критерий светостойкости было принято относительное изменение оптической плотности (ΔD) на длине волны $\lambda = 400$ нм после облучения пленочных образцов источником ультрафиолетового (УФ) света – ртутной лампой ДРТ 240 (таблица).

Таблица – Относительное изменение оптической плотности пленок после УФоблучения

Тип пленок	Число слоев	Толщина, мкм	ΔD , % за время, ч	
			10	30
На основе ПЭВД	3	50	10,0	20,0
	5	50	15,9	25,0
На основе ПЭВД, ПА и СЭВС	9	50	18,5	52,3
	9	65	12,8	35,9
ПЭВД	1	65	35,8	64,2

Установлено, что светостойкость пленок на основе ПЭВД снижается с увеличением количества их слоев, но превосходит светостойкость 9-тислойных пленок. На основе данных ИК-спектроскопии и ДСК обнаружено, что в структуре 9-тислойных пленок наиболее слабым по светостойкости слоем является слой из СЭВС. Светостойкость многослойных пленок выше, чем однослойной пленки из ПЭВД.

1. Серова, В.Н. Эксплуатационные свойства моно- и многослойных полимерных упаковочных пленок / В.Н. Серова, Д.В. Сугоняко, М.Л. Верижников, А.А. Тюфтин // Пластические массы. – 2014. № 5–6. – С. 54–56.
2. Серова, В.Н. Качество красочных покрытий на полимерных упаковочных пленках / В.Н. Серова, Э.Р. Мирхусаинов, Ж.Ю. Геркина, А.И. Хасанов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. № 8. – С. 42–47.
3. Серова, В.Н. Термическая усадка полимерных упаковочных пленок и ее влияние на качество нанесенных на них красочных покрытий / В.Н. Серова, А.И. Загидуллин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. № 1. – С. 37–42.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ НЕГОРЮЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОКСАЗИНОВЫХ И ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Сиротин И.С.^а, Петракова В.В., Борносуз Н.В.^а, Кузмич А.А.^а, Биличенко Ю.В.^а, Коленченко А.А., Шутов В.В.^а, Онучин Д.В.^а, Горбунова И.Ю.^а, Киреев В.В.^а

^а РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: isirotin@muctr.ru

Полибензоксазины (ПБз) – молодой класс терморезистивных полимеров, обладающих высокими механическими и термическими свойствами, низким влагопоглощением. Бензоксазины вызывают интерес прежде всего как универсальные связующие для полимерных композиционных материалов (ПКМ) и покрытий, в том числе в электронике и аэрокосмической промышленности, в особенности в составе интерьерных материалов для авиации благодаря пониженной горючести и бездымности [1].

Бензоксазиновые мономеры (БМ) получают конденсацией Манниха с участием фенола, амина и источника формальдегида. БМ при температуре свыше 180 °С полимеризуются с раскрытием оксазиновых циклов без выделения низкомолекулярных побочных продуктов с образованием высокосшитых сополимеров. БМ применяют как в качестве индивидуального компонента связующего, так и сомономера в системах с эпоксидными смолами, бисмалеимидами, полиуретанами, и др.

БМ могут быть переработаны методом литьевого формования (RTM) и вакуумной инфузии благодаря широкому технологическому окну. Разработаны бензоксазиновые препреги, в том числе для безавтоклавного формования. Наиболее распространены связующие на основе смесей БМ и эпоксидов, в которых последний понижает вязкость и позволяет регулировать липкость препрега. Эпоксид в смеси с БМ хотя и улучшает технологичность, но и повышает горючесть, поэтому в коммерческих бензоксазиновых связующих обычно содержится фосфорсодержащий антипирен, нивелирующий негативное влияние эпоксидов. В данной работе описан ряд новых фосфазенсодержащих эпоксидных смол, не вызывающих ухудшения огнестойкости полибензоксазинов.

Актуален поиск новых катализаторов полимеризации бензоксазинов с целью сокращения производственного цикла изделий из ПКМ. В нашей работе выявлено неописанное ранее свойство ариламинофосфазенов катализировать полимеризацию бензоксазина.

В данной работе синтезирован ряд новых БМ типа Б [2] (на основе монофенола и ароматического диамина. В сравнении с БМ на основе дифенолов и моноаминов (БМ типа А), ПБз на их основе характеризуются повышенными эксплуатационными свойствами. Показано, что структуры исходного диамина оказывает принципиальное влияние как на характер отверждения, так и на физические свойства полимера. Так, электронодонорный заместитель в мета-положении диамина облегчает полимеризацию и повышает плотность сетки полимера, в то время как такой-же заместитель в орто-положении вызывает обратный эффект.

Литература

[1] Ishida H., Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins. Elsevier, 2011. 709 p.

[2] Sirotnin I. et al. // Journal of Applied Polymer Science. 2021. Vol. 138, № 10. P. 49974.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10204).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА РУТЕНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫМ ПОЛИМЕРОМ

Сорокина С.А.¹, Кучкина Н.В.¹, Никошвили Л.Ж.², Матвеева В.Г.², Сульман М.Г.², Шифрина З.Б.¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, ул. Вавилова, 28

² Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22

E-mail: sorokinas@ineos.ac.ru

Гидрирование левулиновой кислоты (ЛК) до ГВЛ – одна из наиболее перспективных реакций в области переработки биомассы для получения полупродуктов тонкого органического синтеза и жидкого автомобильного топлива. Потенциально, ГВЛ – это универсальный полупродукт для производства топливных присадок и промышленно значимых химикатов. В настоящей работе был синтезирован новый катализатор на основе наночастиц (НЧ) оксида рутения, стабилизированных в матрице свехразветвленного пиридилфениленового полимера. НЧы RuO₂ были получены термическим разложением ацетилацетоната рутения в присутствии полимера. Жесткая разветвленная структура пиридилфениленового полимера обеспечивает надежную стабилизацию НЧ RuO₂ с размером 10 нм. После синтеза металлических НЧ катализатор был сульфирован по реакции полимераналогичного превращения. Каталитическое тестирование образца в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ протекало в довольно мягких условиях (100 °С, 20 атм H₂), а конверсия ЛК достигала 95 % за 180 мин.

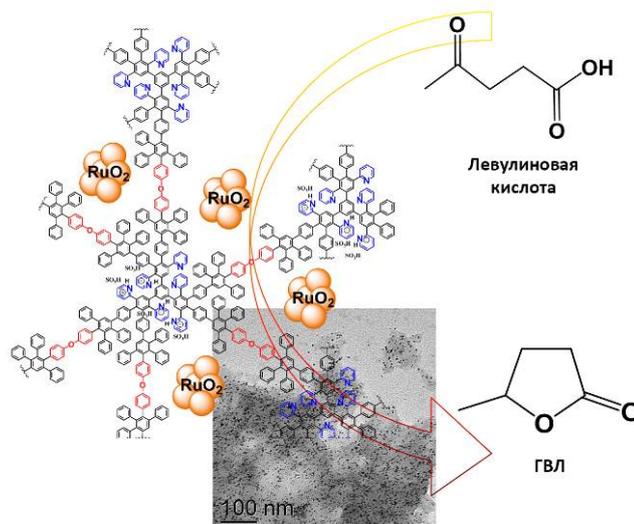


Рисунок 1. Гидрирование ЛК до ГВЛ катализатором на основе пиридилфениленового полимера и наночастиц оксида рутения.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ 18-58-80008 БРИКС_т и стипендии президента РФ.

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА КАК ПРЕКУРСОРОВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Стахи С.А., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.

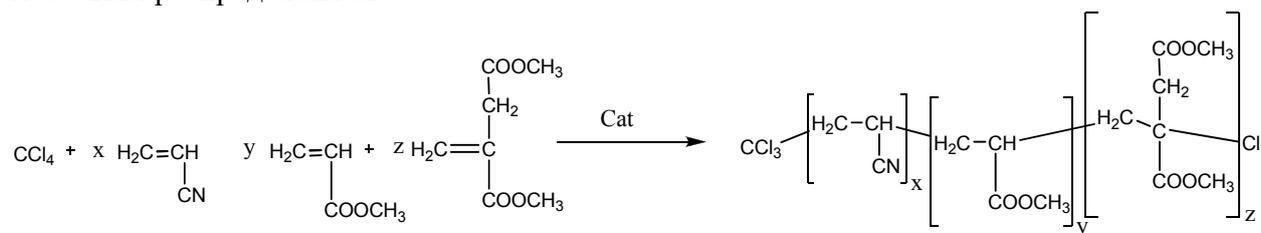
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23.

E-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Одной из наиболее важных с практической точки зрения областей применения сополимеров акрилонитрила является производство углеродного волокна. Указанный материал, в основе которого лежат длинные структурированные цепочки, построенные из атомов углерода, характеризуется высокой механической прочностью и упругостью, а также химической и термической стабильностью. Достигнутая к настоящему времени прочность углеродных волокон составляет порядка 10% от теоретически возможной, рассчитанной на основе характеристик связи углерод-углерод. Одним из возможных путей увеличения прочности получаемых углеродных волокон является использование в качестве прекурсоров для их получения (со)полимеров, получаемых методом контролируемой радикальной полимеризации, характеризующихся заданными молекулярно-массовыми характеристиками, включая узкое молекулярно-массовое распределение.

В данной работе исследована возможность получения сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома с использованием каталитических систем на основе комплексов бромиды меди. Исследовано влияние компонентов каталитической системы, инициатора, растворителя и температуры на выход полимера и его молекулярно-массовые характеристики.

На примере получения сополимеров акрилонитрила разработан новый подход к проведению контролируемой радикальной полимеризации, заключающийся в проведении процесса в присутствии катализатора, образующегося *in situ* при одновременном наличии в системе двух азотсодержащих лигандов. Показано, что разработанная система позволяет добиться высокой скорости проведения процесса при сохранении высокой степени контроля над молекулярно-массовым распределением.



Используя разработанную систему в сочетании с бифункциональными инициаторами, удалось получить сополимеры акрилонитрила со значениями среднечисленной молекулярной массы, превышающими 100 кДа.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-43-520016 и 20-03-00150).

ПОВЕРХНОСТНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ПОЛИАМИДОИМИДОВ

Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Пономарёв И.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

4niko7@list.ru

ПГА относятся к термодинамически жесткоцепным полимерам, сегмент Куна которых составляет 30-35 нм. Структурно-морфологические и дифракционные исследования показали, что кристаллические области ПГА состоят из строго упорядоченных, параллельно расположенных фенильных и гетероцепных групп, а аморфные - характеризуются параллельной укладкой выпрямленных цепей.

Измерения энергетических характеристик поверхности ПГА проводили с привлечением методики сидячей капли тестовых жидкостей с использованием системы анализа EasyDrop и теории Оуэнса –Вендта.

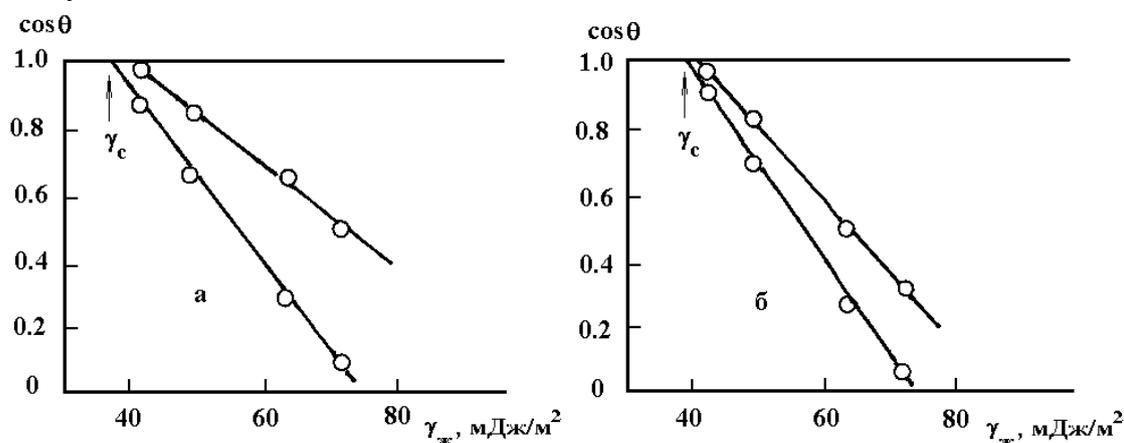


Рисунок 1. Зависимость $\cos \theta$ от поверхностного натяжения жидкостей: а – ПАИ; б – ПГА различного строения мономерных звеньев.

На рисунке приведены данные по критическому поверхностному натяжению ПАИ и ПГА, определённого по методике Зисмана. Видно, что ПГА можно отнести к высокоэнергетическим субстратам, таким, как ПА-6 ($\gamma=41,4 \text{ мДж/м}^2$), ПАН ($\gamma \cong 60 \text{ мДж/м}^2$), фенол-резорциновый адгезив ($\gamma \cong 52 \text{ мДж/м}^2$). Изменение в составе и структуре диаминного фрагмента повторяющегося звена макромолекул ПАИ, введение гибких развязок $-\text{CH}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{SO}_2-$ незначительно сказывается на поверхностной энергии и полярности ПГА.

Второй особенностью ПГА является их отклонение от закона МакЛеода $\gamma = \gamma_0 \rho^n$, где γ_0 , n положительные константы, не зависящие от температуры. Если для большинства гибкоцепных полимеров $n \cong 4$, то для исследованных жесткоцепных полимеров $n \cong 2$. Этот результат мы связываем с меньшей подвижностью фрагментов макромолекулярных цепей и, как следствие, с упорядоченным конформационным состоянием поверхностных слоев макромолекул. Предлагается схема строения поверхностных слоев жесткоцепных полимеров. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00722)

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН СЕЛЕКТИВНЫХ К УГЛЕКИСЛОМУ ГАЗУ

Сторожук И.П.¹, Павлюкович Н.Г.¹, Фатеев Н.Н.², Коробкина А.В.²

¹ИНЭОС РАН, г.Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: storozhyk-ip@inbox.ru

²РХТУ им. Д.И.Менделеева

Экологические проблемы с выбросами двуокиси углерода в атмосферу и опасность накопления этого газа в дыхательной смеси газов общеизвестны, но есть еще одна важная задача – удаление CO₂ из природного газа. Содержание этой примеси в природном газе может составлять до 10%об, что повышает его коррозионную активность в присутствии паров воды, снижает теплотворность и увеличивает расходы на его перекачку. Промысловая очистка природного газа перед транспортировкой осуществляется с помощью абсорбционной технологии с применением растворов аминов. Мембранная технология очистки, основанная на применении композиционных рулонных полимерных мембран, активно внедряется в последнее время как более экономичная и экологически безопасная.

Целью нашей работы является разработка полимеров для создания более эффективных полволоконных газоразделительных мембран селективных к CO₂. Такие полимеры должны растворяться в совместимых с водой органических растворителях, например, в N-метилпирролидоне, диметилацетамиде или диметилформамиде, обладать высокими механической прочностью, химической стойкостью, проницаемостью и селективностью к CO₂. Кроме того, полимеры для рассматриваемой области применения должны минимально набухать в углекислом газе для обеспечения стабильной работы мембран под повышенным давлением.

В качестве объектов исследования нами были выбраны полиарилат-полиэтиленоксидные (ПАР-ПЭО), полиарилат-полиалкиленоксидные (ПАР-ПАО) и полиимид-полиалкиленоксидные (ПИ-ПАО) блок-сополимеры (БСП). Выбор таких систем связан с высокой проницаемостью и селективностью простых алифатических полиэфиров к углекислому газу. С целью сохранения высоких прочностных характеристик содержание эластичных блоков в БСП не превышало 30%мас. Молекулярную массу эластичных блоков варьировали в интервале от 1 до 10КДа. Синтезированные БСП охарактеризованы методами гель-проникающей хроматографии, ДСК, ТГА, механических испытаний. Было найдено, что проницаемость и селективность мембран по CO₂ определяется составом смешанной фазы, состоящей из жестких и эластичных блоков. Микрофазовое разделение блоков приводит к заметному снижению проницаемости мембран по CO₂. Разрабатываются способы химической сшивки БСП после формования полых газоразделительных мембран с целью снижения их набухания в среде CO₂-содержащих газов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ КИНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ОТЛИЧИЯ ОТ НЕФЕРМЕНТАТИВНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.**

Сысоев М.Д.¹

¹ *Институт биохимии им. А.Н. Баха ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Ленинский пр-т.,
33с2*

E-mail: sisoevmd@gmail.com

В настоящей работе представлен общий подход к моделированию кинетики реакций ферментативной полимеризации. Рассмотрены варианты на основе классической модели стационарной ферментативной кинетики Михаэлиса-Ментен, а также более усложненные варианты с учетом расходования реагентов. Приведены главные отличия от неферментативных реакций полимеризации и причины, по которым эти процессы не являются сопоставимыми. Целью работы является создание упрощенной кинетической модели для химической реакции ферментативной полимеризации.

Список литературы

Athel Cornish-Bowden Fundamentals of Enzyme Kinetics, 4th Edition / Athel Cornish-Bowden, February 2012

SYNTHESIS OF MQ-RESINS CONTAINING A MESOIONIC FRAGMENT.

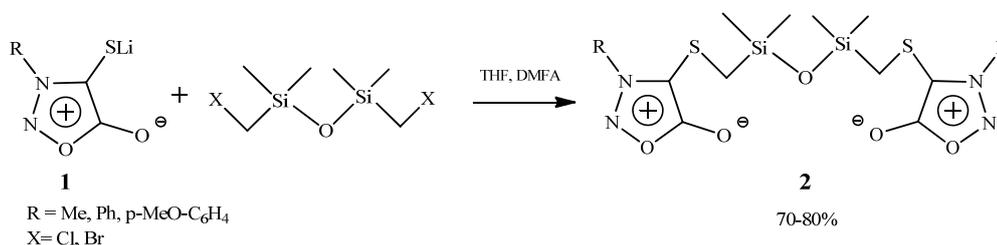
Trankina E.S., Frolova N.G., Polshchikova N.V., Sergienko N.V., Cherepanov I.A.

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow 119991, Russia, trankina@ineos.ac.ru

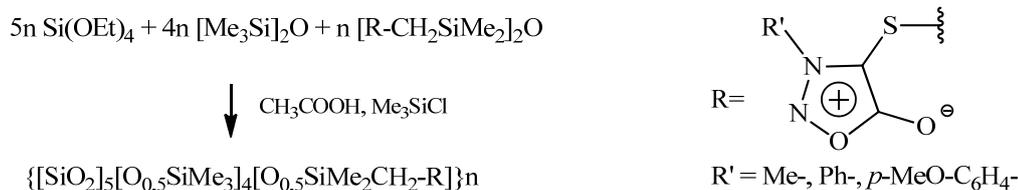
MQ-resins are organo-inorganic polymers, the structure of which is an inorganic silicate SiO_2 -core, in a shell of triorgano-substituted $\text{O}_{0.5}\text{SiR}_3$ -units. The introduction of these polymers into various polymer compositions can significantly improve various performance characteristics of materials (thermal and chemical resistance, elasticity, etc.). Particular attention is attracted by resins containing reactive groups that can participate in further vulcanization processes by various reactions (hydrosilylation, etc.). The method of hydrolytic polycondensation of multifunctional silane monomers (M - mono, and Q - tetra) in glacial acetic acid in the presence of a strong acid is widely used to obtain resins.

Sydnones are heterocyclic mesoionic compounds that readily enter into 1,3-dipolar cycloaddition reactions with olefins and acetylenes to form pyrazoline and pyrazole derivatives. The introduction of sydnone fragments into the structure of the MQ-resin will make it possible to obtain a number of new polymer modifiers of organosilicon and organic rubbers and binder components for the preparation of new polymer composite materials.

In this work, disiloxanes with thiosydnonyl substituents in the organic chain at the silicon atom and MQ-resins based on them, containing sydnone fragments in an organic shell, were synthesized for the first time. Thiosydnonyl-substituted siloxanes (**2**) $[\text{RSydS-CH}_2\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ were synthesized the reactions of lithium 4-sydnonylthiolates (**1**) with 1,3-dichloromethyl- or 1,3-dibromomethyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanes:



The MQ-resins of the general formula $\{[\text{SiO}_2]_5[\text{O}_{0.5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-R}]_1[\text{O}_{0.5}\text{SiMe}_3]_4\}$ were obtained using the hydrolytic polycondensation to the following scheme:



Optimization of the synthesis conditions (ratio of components, reaction time, use of sulfuric acid as a catalyst) made it possible to obtain resins with a content of 95% (from theory) of sydnonyl fragments at R = Ph and 80% at R = Me, respectively.

The structure of the obtained compounds is confirmed by NMR-spectroscopy (¹H, ¹³C, ²⁹Si) and X-ray for siloxanes (**2**).

This work was supported by RFBR (№19-03-00333).

ЛЕПЕСТКОВАЯ СТРУКТУРА СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЩЕТКИ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ.

Ушакова А.С., Лазутин А.А., Василевская В.В.
 ИНЭОС РАН Адрес: г. Москва, ул. Вавилова, д.28
 E-mail:
 paravoz-s@yandex.ru

Самоорганизация полимерных щеток, созданных привитыми амфифильными А-В гомополимерами, на поверхности сферической наночастицы в селективном растворителе рассматривается теоретически и с помощью компьютерного моделирования. Гидрофобные А-группы притягиваются друг к другу и вызывают агрегацию макромолекул, гидрофильные В-группы притягиваются к молекулам растворителя и стремятся увеличить площадь поверхности структуры. В результате амфифильные гомополимеры объединяются в слои и формируют лепестковую структуру тонких плоских и изогнутых слоев (рисунок 1).

Модель лепестковой структуры рассматривается в приближении самосогласованного поля, учитывая вклады внутренней и поверхностной энергий, энергии искривления и взаимодействия слоев [1, 2]. Число слоев и их кривизна и объемная доля полимера были рассчитаны путем минимизации свободной энергии. Были получены структурные диаграммы (рисунок 1) в зависимости от размера наночастицы и плотности прививки цепей. Аналогичные диаграммы получены нами в компьютерных экспериментах для амфифильных гомополимерных щеток методом молекулярной динамики.

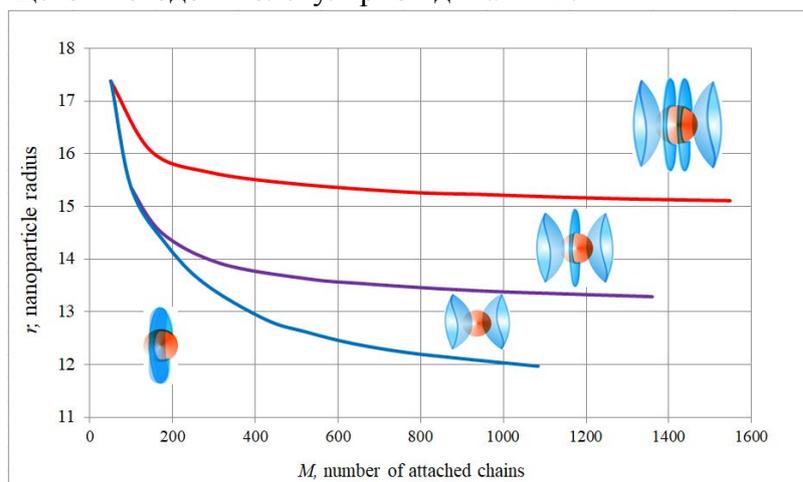


Рисунок 1. Конформации сферической полимерной щетки с амфифильными звеньями

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-20104)

Ссылки:

- [1] Helfrich W. Z. Elastic Properties of Lipid Bilayers: Theory and Possible Experiments // Naturforsch – 1973. – № 28с. – P. 693-703.
 [2] Helfrich W. Z. Steric Interaction of Fluid Membranes in Multilayer Systems // Naturforsch – 1977. – №33а. – P. 305-315.

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА НАЧАЛЬНУЮ ФАЗУ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Филатов Д. А.¹, Говорун Е. Н.²

¹ *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: filatov@polly.phys.msu.ru

Теоретически описаны начальные стадии реакции межфазной поликонденсации совместимых макромономеров А и В с помощью подходов линейной неравновесной термодинамики и подробно исследовано поведение системы при протекании линейной и разветвленной поликонденсации в терминах объемных долей макромономеров и их соединений (димеров, тримеров и тетрамеров). Рассматривается система, состоящая в начальный момент из двух соприкасающихся плоских слоев совместимых макромономеров А и В. Объемы молекул макромономеров одинаковы и равны Nv , где v - объем мономерного звена. В качестве переменных, описывающих локальное состояние системы, используются объемные доли макромономера А ϕ_1 , макромономера В ϕ_2 , димеров ϕ_{AB} , тримеров АВА и ВАВ ϕ_{3A} и ϕ_{3B} , линейных тетрамеров ϕ_4 и разветвленных тетрамеров ϕ_0 .

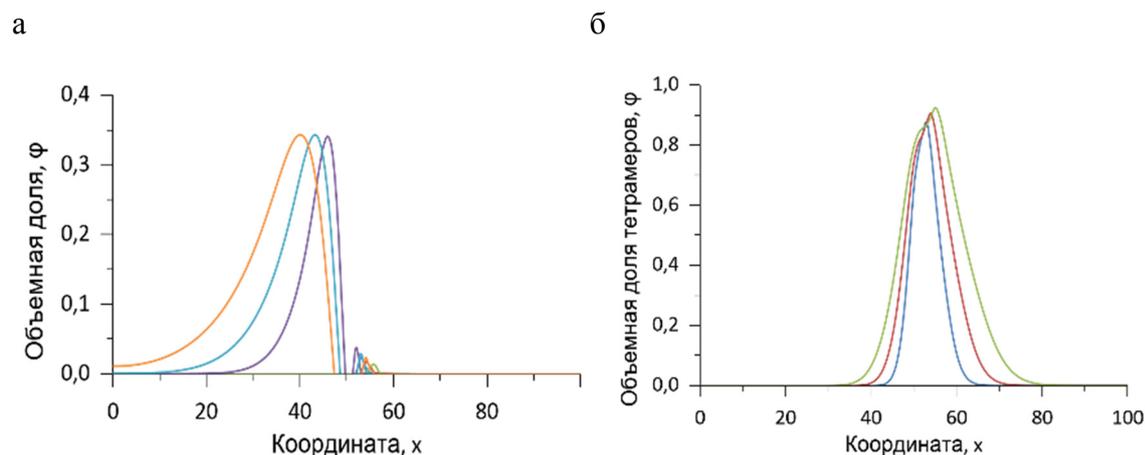


Рисунок 1. Пространственное распределение тримеров ВАВ и АВА (а) и тетрамеров обоих видов (б) в случае реакции разветвленной поликонденсации.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 19-03-00988).

ПОЛИСИЛОКСАН(ПРОПИЛЕНОКСИД)МОЧЕВИНУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИИЗОЦИАНАТОВ, КАК ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

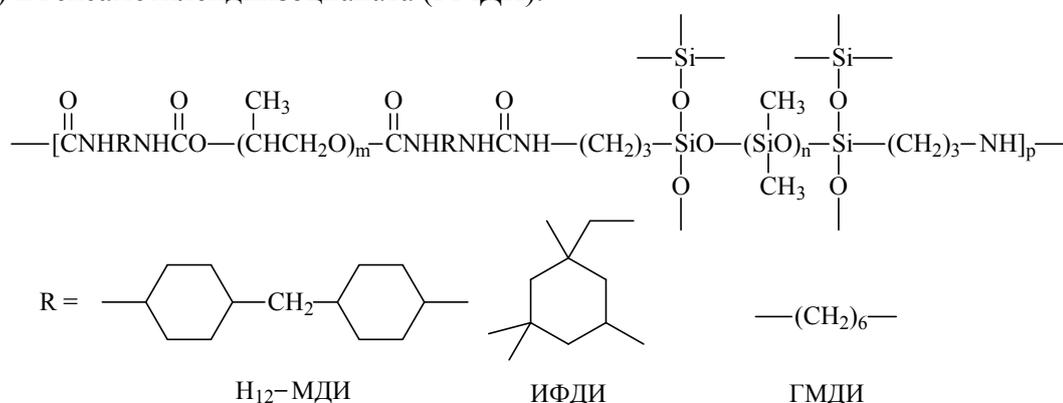
Филимонова Л.В.¹, Бузин М.И.¹, Никифорова Г.Г.¹, Волков И.О.¹, Гранкина Е.С.¹,
Буяновская А.Г.¹, Серенко О.А.^{1,2}, Музафаров А.М.^{1,2}

¹ ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

² ИСПМ РАН, Москва, ул. Профсоюзная, 70

E-mail: lufilia@inbox.ru

Полиуретаны (ПУ) на основе алифатических диизоцианатов нашли широкое применение в качестве покрытий, благодаря своей устойчивости к ультрафиолетовому излучению [1]. В настоящей работе синтезированы и исследованы новые полисилоксан(пропиленоксид)мочевинуретаны (ПСПМУ) на основе трех алифатических диизоцианатов 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата (Н₁₂-МДИ), изофорондиизоцианата (ИФДИ) и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ).



Такая модификация ПУ диаминсилоксаном позволит сочетать высокую механическую прочность и устойчивость к истиранию органических ПУ, с низкой поверхностной энергией, гидрофобностью и низкой температурой стеклования полидиметилсилоксана.

Синтез проводили в две стадии, через реакцию получения макродиизоцианата на основе пропиленоксида с последующим взаимодействием с диаминсилоксаном. На основании данных микроанализа была определена ММ силоксансодержащих блоков. Изучены механические и теплофизические свойства ряда ПСПМУ. Обнаружено, что температуры стеклования ПСПМУ зависят как от состава сополимеров, так и от ММ составляющих их блоков. Полученные сополимеры исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Определены основные характеристики спектральных линий, установлен состав поверхности. Показано, что, состав поверхности, в целом, соответствует объёмному составу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-29-13031 мк.

Список литературы.

[1] Зонненштайн М. «Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение. Санкт-Петербург, ЦОП «Профессия», 2018.

4D-ПЕЧАТЬ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Холхоев Б.Ч.¹, Бардакова К.Н.^{2,3}, Коркунова О.С.¹, Матвеев З.А.¹, Минаев Н.В.², Тимашев П.С.^{2,3}, Бурдуковский В.Ф.¹

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

² Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Троицк, ул. Пионерская 2

³ Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, ул. Трубецкая, 8-2
E-mail: holh_bat@mail.ru

4D печать – развивающаяся область аддитивного производства изделий на основе полимеров с памятью формы (SMP). Однако большинство известных в настоящее время SMP обладают недостаточной механической прочностью и термостойкостью, что существенно ограничивает потенциальные области их применения (например, в авиакосмической отрасли и промышленности конструкционных материалов).

В настоящей работе предложены новые фоточувствительные композиции на основе линейных ароматических конденсационных полимеров (поли-N,N'-(*m*-фенилен)изофталамида или поли-2,2'-(*n*-оксидифенилен)-5,5'-добензимидазола), дифункционального кросс-линкера (3,3-ди(4'-акриламидофенил)фталата) и фотоактивного растворителя (N,N-диметилакриламида). В результате УФ-инициированной фотополимеризации в процессе DLP 4D-печати происходит быстрое отверждение композиций с образованием полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС), которые характеризуются превосходной механической прочностью (до 101.1 ± 7.1 МПа) и высокой термостойкостью (до 408°C). Кроме того, структуры на основе полу-ВПС, полученные методом 4D-печати демонстрируют высокие коэффициенты фиксации временной формы (до 98.7%) и восстановления исходной формы (до 97.9 %) при температуре перехода $>100^\circ\text{C}$ (рис. 1). Благодаря этому материалы перспективны для использования в различных высокотехнологичных отраслях, например, в авиакосмической промышленности, робототехнике, сенсорике, инженерии и др.

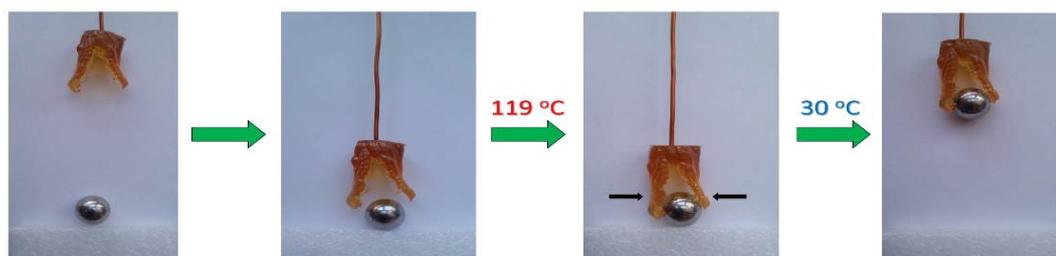


Рисунок 1. Захват в форме пасти крокодила, полученный методом DLP 4D-печати.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ проекта 20-73-00004).

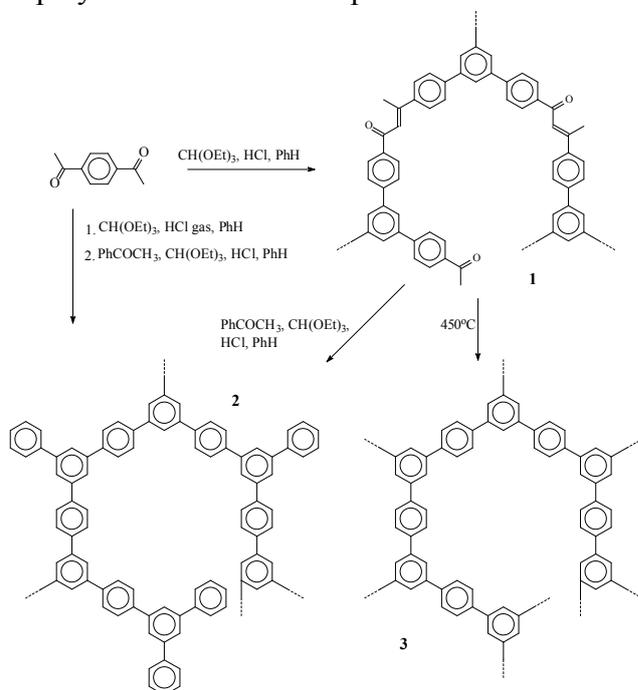
MICROPOROUS POLYPHENYLENES BASED ON ACETYLAROMATIC COMPOUNDS

Kovalev A. I., Kharitonova V.G., Kupriyanova D. V., Khotina I. A.

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Vavilov str., 28
E-mail: larina@ineos.ac.ru*

The method for the synthesis of polyphenylenes is an extremely interesting and simple to obtain heat-resistant and chemically resistant microporous three-dimensional polyphenylenes, based on the trimerization polycyclocondensation of diacetyl aromatic compounds [1, 2]. This polymer-forming reaction does not require ultra-pure conditions and the use of expensive catalysts. In the process of polycondensation 1,3,5-phenyltriyl fragments are formed, which are the centers of branching, and as a result a three-dimensional polymer having a continuous network of interconnected intramolecular voids is formed.

Polyphenylene **1** was synthesized† by trimerization polycyclocondensation of *p*-diacetylbenzene. The polymer obtained was a product insoluble in organic solvents.



As the network polymers synthesized contained residual acetyl groups and diphenylpropanone moieties in their structure, in order to increase the degree of conversion of reactive groups, an attempt was made to block these groups with acetophenone. Therefore, in order to increase the degree of conversion of reactive groups and, accordingly, to increase the degree of cyclocondensation, an approach based on the heat treatment of **1** in argon at 450°C (**3**) was used. For the obtaining of microporous polyphenylenes with a big surface area by the reaction of trimerization polycyclocondensation

of acetyl aromatic compounds, it is preferable to use monomers having a rigid chain rod structure. The optimal structures are that based on rigid phenylene and biphenylene bridge groups. The analysis of the monomer structure influence on the value of porosity of the polymer has shown that polyphenylene networks have BET surface up to $760\text{ m}^2/\text{g}$.

This work was supported by Russian Science Foundation (grant № 20-03-00082).

1. Q. Chen, J.-X. Wang, F. Yang, D. Zhou, N. Bian, X.-J. Zhang, C.-G. Yan and B.-H. Han // J. Mater. Chem. - 2011. Vol. 21. P. 13554.
2. I. A. Khotina, O. E. Shmakova, D. Yu. Baranova, N. S. Burenkova, A. A. Gurskaja, P. M. Valetsky, L. M. Bronstein // Macromolecules. – 2003. Vol. 36. – P. 8353.

СОРБЦИЯ ВОДЫ АРОМАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИДАМИ

Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Герасимов В.К., Матвеев В.В., Алиев А.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, Ленинский пр., д.

31, кор. 2

petrttt@mail.ru

Информация о сорбционной емкости паров воды арамидными волокнами имеет принципиальное значение для прогнозирования их поведения в процессе эксплуатации композитных материалов во влажных средах. Методами вакуумных весов Мак-Бена определены изотермы сорбции паров воды промышленных амидных волокон, полученных на основе пара-фенилендиамин и терефталойлхлорида: Русар-С 600, Русар-С 58,8, Армос НК-600, Русар НТ, волокна Терлон и НСВМ двух модификаций – исходное ориентированное и то же волокно после ориентационной кристаллизации. Измерения проводили при $T 20 \pm 1$ °С. Структурно-морфологические характеристики волокон определены методами электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, атомно-силовой микроскопии, комбинационного ИК-рассеяния.

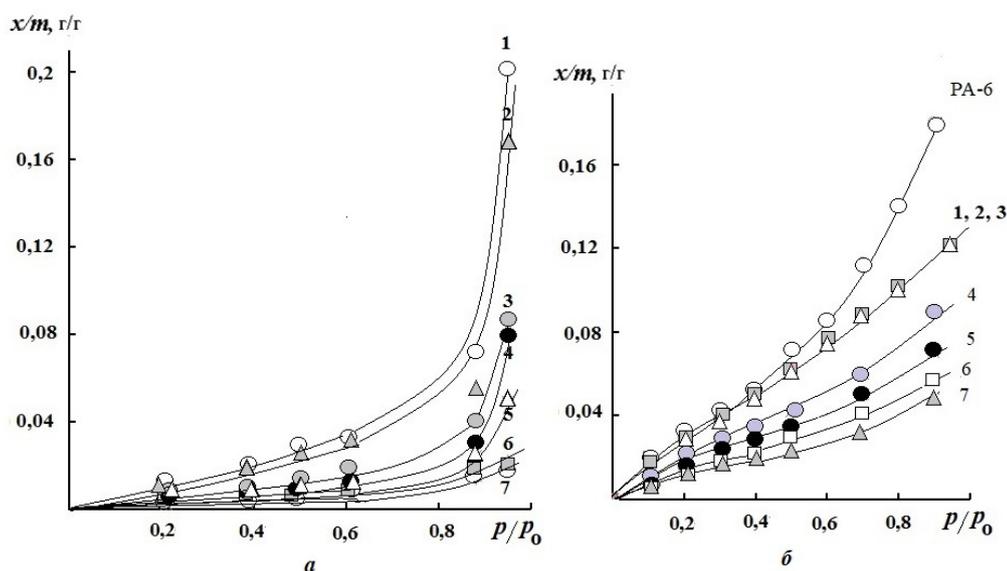


Рисунок 1. Изотермы сорбции паров воды арамидными волокнами (а): 1 – Русар-С600, 2 – НСВМ 29,4, 3 – Русар-С 58,8, 4 – Армос НК-600, 5 – Русар НТ-1, 6 - ткань УПТ-1, 7 – Русар НТ-4; и пленками арамидных полимеров (б): ФС-1 – 1, ФС-2 – 2, ФС-3 – 3, ФС-4 – 4; волокна НСВМ_{исх.} – 5, НСВМ_{крист.} – 6, терлон – 7.

Показано, что исследованные промышленные арамиды являются рентгеноаморфными мезофазами. Определены коэффициенты диффузии воды в арамидах различной термической предыстории. Наибольший интерес представляет область высокой влажности, где для волокон и пленок-мембран наблюдается резкое возрастание коэффициентов диффузии, которое связано с расстекловыванием сорбентов. Предложен механизм трансляционной подвижности молекул воды. Рассчитан фактор усложнения путей переноса при переходе от мембран сополиамидов к волокнам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20–03–00722)

ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА И АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Черникова Е.В.¹, Томс Р.В.², Гервальд А.Ю.², Прокопов Н.И.², Ващенко А.Ф.¹, Максимов Н.М.³, Осипова Н.И.¹, Плуталова А.В.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3

² РТУ – МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86

³ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр.73

E-mail: chernikova_elena@mail.ru

Проблема получения качественного прекурсора для производства высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон является одной из актуальных задач полимерного материаловедения. Многочисленные попытки ее решения основаны или на использовании разнообразных синтетических подходов, или на модификации известных, или на разработке новых способов формования прекурсоров. Наиболее часто для этой цели применяют сополимеры акрилонитрила, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с другими известными прекурсорами [1].

С точки зрения синтеза, задача сводится к созданию сополимера, не содержащего в своей структуре дефектов и обладающего заданным распределением сомономеров вдоль цепи, которое обеспечивает равномерное тепловыделение при термоокислительной стабилизации. При этом до сих пор вопрос о природе сомономера и способе его распределения остается открытым.

На практике такую синтетическую задачу можно решить, применяя радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи, одним из вариантов которой является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ).

В докладе обсуждаются возможности использования ОПЦ-полимеризации для управления свойствами сополимеров акрилонитрила на примере широкого круга акриловых мономеров (кислот, амидов, сложных эфиров). Такие сополимеры пригодны для получения ПАН-прекурсоров с применением различных способов формования.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-17004-мк).

Ссылки

[1] Chernikova, E. V. Fiber-forming acrylonitrile copolymers: from synthesis to properties of carbon fiber precursors and prospects for industrial production / E. V. Chernikova, R. V. Toms, A. Yu. Gervald, N. I. Prokopov // Polymer Science C. – 2020. V. 62. № 1. – P. 17-50.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА – ЛИГНИНА

Чопабаева Н.Н., Мукашева А.Г.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан**E-mail: nazch@mail.ru*

В связи с истощением запасов ископаемого сырья в мире особое внимание уделяется вопросам переработки биомассы растительного сырья как ежегодно возобновляемого источника органического синтеза [1]. Одним из интенсивно развивающихся направлений исследований в этой области является создание новых лекарственных препаратов и биологически активных добавок к пище. В качестве основы для их получения могут быть использованы лигнины – многотоннажные отходы деревообрабатывающей, гидролизной промышленности и сельского хозяйства [2,3].

В данной работе получены энтеросорбенты на основе гидролизного лигнина хлопковой шелухи конденсацией природного биополимера эпоксидными мономерами и олигомерами с последующим аминированием хлор- и α -оксидных производных алифатическими полиаминами. Установлены закономерности их синтеза и исследованы их структура, состав, физико-химические и детоксикационные свойства по отношению к патологической сыворотке крови экспериментальных животных и больных с сахарным диабетом. Исследование сорбции токсических компонентов в условиях *in vitro* показало, что сорбенты обладают выраженным гипополипидемическим, гипогликемическим эффектом, достаточным для достоверного снижения риска развития сосудистых осложнений при сахарном диабете. Наиболее приемлемыми из разработанных сорбентов являются хлопковые лигнины с группами эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и полиэтиленimina. Отсутствие острой и хронической токсичности сорбентов позволяет рекомендовать их для клинических испытаний в условиях *in vivo* в качестве профилактического и корректирующего средства при лечении эндокринных заболеваний.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Астанинскому филиалу РГП на ПХВ "Институт ядерной физики" Министерства Энергетики Республики Казахстан за ценный технический вклад в проведении данного исследования. В работе использованы методы энергодисперсионного, рентгенофазового анализа, УФ-спектроскопии, SEM, ИК-Фурье-спектроскопии.

Ссылки

- [1] Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал. - 2004. - Т. 48. - № 3. - С. 4-19.
- [2] Феофилова Е.П., Мысякина И.С. Лигнин: Химическое строение, биodeградация, практическое использование // Прикладная биохимия и микробиология. - 2016. - № 6 (52). - С. 559-569.
- [3] Чопабаева Н.Н., Ергожин Е.Е. Сорбенты на основе технических лигнинов: успехи, проблемы, перспективы // Химический журнал Казахстана. - 2008. - № 3. - С. 5-67.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА ДЛЯ ЭНДОГЕННОЙ ДЕТОКСИКАЦИИ ПРИ ОСТРОМ ПАНКРЕАТИТЕ

Чопабаева Н.Н.¹, Муканов К.Н.², Мукашева А.Г.¹

¹ *Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан*

² *Медицинский университет Астана, Астана, Республика Казахстан*

E-mail: nazch@mail.ru

Утилизация многотоннажных лигнинсодержащих отходов остается актуальной экологической и производственной проблемой химической промышленности. Перспективным путем ее решения является переработка таких побочных полупродуктов в ценные продукты для различных отраслей промышленности, сельского хозяйства и медицины. Значительное количество исследований посвящено созданию сорбционно-активных материалов на основе лигнинов [1-3]. Широкий набор функциональных групп и уникальная пористая структура создают неограниченные возможности их модифицирования и варьирования свойств в нужном направлении.

В результате проведенных исследований разработаны анионообменные сорбенты конденсацией гидролизного лигнина хлопковой шелухи с эпоксидными соединениями и дальнейшим аминированием промежуточных продуктов алифатическими и гетероциклическими аминами [4]. Сорбенты применены в энтеросорбции для детоксикации патогенной флоры кишечника при остром панкреатите. Локальное применение сорбента в очаге поражения позволило предотвратить как местный, так и общий интоксикационный процесс, связанный с пролиферацией токсинов в организме. При экспозиции с сорбентом отмечено достоверное снижение концентрации глюкозы, триацилглицеридов, холестерина, билирубина, креатинина, мочевины, пищеварительных ферментов (трипсина, липазы, общей и панкреатической амилазы), щелочной фосфатазы и цитолитических ферментов (АлАТ и АсАТ) без нарушения белково-электролитного состава биологической жидкости. Это позволяет расценивать лигниновый сорбент как эффективное средство для коррекции эндотоксикоза при остром панкреатите.

Ссылки

- [1] Черкашина Н.И. Физико-химический метод модифицирования сорбционных материалов на основе лигнина / Н.И. Черкашина, В.А. Ерофеев // Энергетические установки и технологии. - 2017. - Т. 3, № 1. - С. 136-143.
- [2] Зобнина Н.Л., Цапок П.И. Изучение препарата на основе гидролизного лигнина в качестве сорбента пировиноградной кислоты // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. - 2019. - № 4. - С. 20-25.
- [3] Леванова В.П. Лечебный лигнин. СПб: Центр сорбционных технологий, 1992. - 168 с.
- [4] Structure, morphology and sorption properties of lignin ion-exchangers / Chopabayeva N.[et all] // Molecular Order and Mobility in Polymer Systems: Abstr of the 8-th Int. Symposium, Saint-Petersburg, June 2-6, 2014. P. 180.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОКОВЫХ СООН-ГРУПП

Чучалов А.В.^{1,2}, Байминов Б.А.¹, Сапожников Д.А.¹,

Биличенко Ю.В.², Выгодский Я.С.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

E-mail: soul551@rambler.ru

Карбоксилсодержащие полиимиды (ПИ) находят все больший научный и практический интерес при создании газоразделительных мембран [1], покрытий [2] и т.д. Наиболее распространенным способом их синтеза, как и некарбоксилированных аналогов, является двухстадийный процесс через образование гидролитически и термически неустойчивых предшественников – полиамидокислот. Этот метод синтеза имеет ряд существенных недостатков.

В данной работе одностадийной высокотемпературной поликонденсацией синтезированы и изучены свойства карбоксилсодержащих ПИ, полученных на основе 3,5-диаминобензойной кислоты (рис. 1).

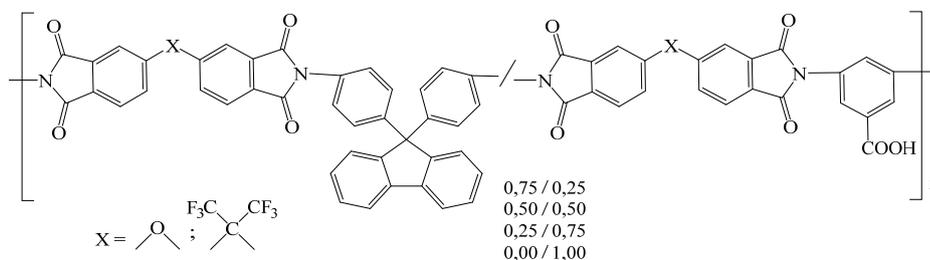


Рис.1. Структура синтезированных полиимидов

Полимеры с $T_{ст} < 330^\circ\text{C}$; $T_{10\%} < 470^\circ\text{C}$; $T_{10\%} < 560^\circ\text{C}$ (на воздухе)) и формируют пленки с прочностью на разрыв $60 \div 140$ МПа и модулем упругости при растяжении $900 \div 1400$ МПа. Увеличение доли карбоксильных групп приводит к образованию полимеров с большей ММ, улучшению прочностных и адгезионных свойств ПИ.

Полученные растворы ПИ в N-МП использовали *in situ* в изготовлении покрытий световодов и газоразделительных мембран. Показана перспективность разрабатываемых ПИ в данных областях применения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-29-17035 мк) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Ссылки

[1] Fu S. et al. The significance of entropic selectivity in carbon molecular sieve membranes derived from 6FDA/DETDA: DABA (3: 2) polyimide // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Т. 539. – С. 329-343.

[2] Патент РФ № 2015145094, 21.10.2015. Полиимидное покрытие волоконных световодов и способ его изготовления // Опубликовано 13.02.2017. Бюлл. № 5. / Выгодский Я.С., Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Попова Н.А., Байминов Б.А.

ПОЛИМЕРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Е. Е. Шевелева, В. Г. Пименов, А. М. Сахаров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
119991 Москва, Ленинский пр., 47, Телефон: +7 499 137-29-44
Факс: +7 499 135-53-28, sheveleva@ioc.ac.ru

Для формирования полимерной структуры аэрогеля использовали золь-гель технологию. В зависимости от типа полимера гель формируется в результате протекания поликонденсации в растворе исходных мономеров или при осуществлении фазового разделения раствора готового полимера. Удаление растворителя проводили при помощи сверхкритической сушки с использованием CO₂.

Поликонденсацией дифенилолпропана (диана) с формальдегидом в водно-щелочных растворах получены сверхнизкоконцентрированные фенолоформальдегидные гели дианового типа, на основе которых приготовлены малоплотные аэрогели с плотностью до 11 мг/см³ и размером пор от 5.8 мкм до 0.7 мкм. Исследован механизм структурирования системы на стадии формирования геля [1, 2].

Разработан метод изготовления малоплотных пеноцилиндров из дейтерированного полиэтилена с плотностью 20÷200 мг/см³, (d=1÷2 мм, l=10 ÷ 15 мм), в том числе с содержанием до 5 % масс. кластеров железа в материале аэрогеля. Метод основан на способности системы дейтерополиэтилен–тетралин подвергаться фазовому распаду с формированием геля в ходе быстрого охлаждения по типу закалки.

Методом отливки между стеклами с последующим иницированием в растворе ацетата целлюлозы в смешанном растворителе термостимулированного гелеобразования изготовлены самонесущие сверхмалоплотные лазерные мишени с плотностью до 1 мг/см³ при толщине пористого слоя 60÷500 мкм и диаметре окна 2.5 мм. Получены Si-наполненный аэрогель (содержание Si до 10 % масс.) и Cl-содержащий аэрогель (содержание Cl до 20 % масс.).

Наряду с уже перечисленными, разработаны рецептуры приготовления аэрогелей на основе собственно поливинилиденфторида, а также поливинилиденфторида с добавками оксида графена от 2.24 до 17.6% масс. Показано, что удельная площадь поверхности поливинилиденфторидного и комбинированного аэрогелей, подвергнутых дегидрофторированию, увеличивается вдвое по сравнению с исходными необработанными поливинилиденфторидными аэрогелями и достигает значения $114.7317 \pm 1.1076 \text{ m}^2/\text{g}$ и $94.6129 \pm 0.7376 \text{ m}^2/\text{g}$ соответственно. Частичное дегидрофторирование полученных гелей проводили до 30% -ной потери массы образца.

Благодарность Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследования (грант №14-50-00126).

Ссылки

- [1] Пат. 2565209 С1 20151020 РФ Способ получения органического геля на основе фенольного соединения и способ получения органической пены / Пименов В.Г., Шевелева Е.Е., Сахаров А.М., Пикулин И.В., Репин П.Б., Селемир В.Д. Оpubл.15.09.15.
- [2] Sheveleva E.E. Synthesis, structure, and properties of bisphenol A formaldehyde sol—precursor of low-density aerogel / Sheveleva E.E., Pimenov V.G., Blagodatskikh I.V., Vyshivannaya O. V., Abramchuk S. S., Sakharov A.M. // Colloid and Polymer Science. – 2018. – Vol. 296. – P. 1313-1322.

СОДЕРЖАНИЕ

- 5 Информация о спонсорах Конференции
- 6-16 Программа
- 17-42 Пленарные доклады
- 43-61 Устные доклады
- 62-120 Стендовые доклады

II Коршаковская Всероссийская с международным участием
конференция

«ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПОЛИМЕРЫ»

ISBN 978-5-6046000-0-9



ISBN 978-5-6046000-0-9



9 785604 600009