

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА

ПОЛИМЕРЫ 2025

**СБОРНИК ТРУДОВ
XXVI ЕЖЕГОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ОТДЕЛА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Москва, 17–20 февраля 2025 г.



 **ТОРУС
ПРЕСС**
МОСКВА 2025

Редакционная коллегия: *А. А. Берлин (председатель), С. А. Дубровский,
В. П. Мельников, О. П. Кузнецова*

УДК 541.6+539.2

П 50

ББК 24.7

П 50 Полимеры 2025: Сборник трудов XXVI Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук. — Москва: ТОРУС ПРЕСС, 2025. 232 с.

ISBN 978-5-94588-327-7

Сборник приурочен к Ежегодной научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН и содержит тезисы докладов сотрудников отдела в области химии и физики высокомолекулярных соединений. Статьи отражают основные научные направления развития этой области науки: синтез, структура и свойства полимеров, кинетика, катализ и механизмы их образования, методы получения, строение и свойства композиционных полимерных материалов, математическое моделирование структуры и свойств полимеров.

Сборник предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов.

ББК 24.5

ISBN 978-5-94588-327-7

© ФИЦ ХФ РАН, 2025

© Авторы, 2025

© ТОРУС ПРЕСС, 2025

Научное издание

Подписано в печать 12.02.2025

Формат 60 x 84 / 16.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл.-печ. л. 13,49. Уч.-изд. л. 20,5.

Тираж 100 экз. Заказ №

Издательство «ТОРУС ПРЕСС»

Москва 121614, ул. Крылатская 29-1-43

<http://www.torus-press.ru>

e-mail: torus@torus-press.ru

Отпечатано в ООО «НИПКЦ Восход-А»

Москва 123103, наб. Новикова-Прибоя, д.3, корп. 2

тел. (499) 530-76-45

<http://www.vosxod.org> e-mail: info@vosxod.org

ОГЛАВЛЕНИЕ

Устные доклады.....	7
Устные доклады молодых ученых.....	75
Стендовые доклады.....	121
Авторский указатель.....	229

ВАЛЕНТИНА ИВАНОВНА ЦВЕТКОВА К 100-летию со дня рождения



В январе 2025 года исполнилось 100 лет со дня рождения известного российского ученого Валентины Ивановны Цветковой (1925–2010), внесшей большой вклад в развитие важного в полимерной химии направления — каталитическая полимеризация олефинов. Валентина Ивановна пришла в Химфизику в 1948 году после окончания Химического факультета МГУ кафедры химической кинетики, организованной академиком Н. Н. Семёновым, и стала сначала ученицей, а затем — главной соратницей и правой рукой профессора Николая Михайловича Чиркова. Первые работы Валентины Ивановны посвящены изучению кинетики и механизма кислотно-каталитических реакций, что легло в основу диссертационной работы, успешно защищенной в 1956 году.

Валентина Ивановна Цветкова является одним из создателей отечественного способа производства полипропилена в среде жидкого мономера, успешно освоенного на Московском нефтеперерабатывающем заводе. Идея этого способа получила мировое признание. Ею внесен большой вклад в дальнейшее развитие и совершенствование технологии синтеза полипропилена.

Валентина Ивановна является соавтором большого числа патентов на разработанные катализаторы, процессы и материалы. При ее участии исследованы кинетика и механизм действия металлоорганических катализаторов различного типа в процессах полимеризации и сополимеризации олефинов, определены константы скорости элементарных актов процессов полимеризации. Разработаны полимеризационно наполненные композиционные электропроводящие, теплопроводящие и магнитоактивные материалы на основе полипропилена. Под руководством Валентины Ивановны Цветковой интенсивно развивалось новое направление — разработка и исследование новых высокоэффективных металлоценовых каталитических систем, позволяющих синтезировать различные стереоизомеры полипропилена и новые типы сополимеров пропилена с высшими олефинами.

Валентина Ивановна Цветкова — талантливый ученый, педагог, воспитавший плеяду высококвалифицированных исследователей, остается в памяти своих учеников и коллег.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Баженов С. Л.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-01

EDN: EUAOAN

Рассмотрено механическое поведение полимеров, наполненных жесткими дисперсными частицами. Описано влияние степени наполнения на предел текучести и предел прочности композитов. При низких степенях наполнения композит ведет себя хрупко, но при некотором критическом наполнении материал охрупчивается. Критическая степень охрупчивания определяется деформационным упрочнением.

Исследовали влияние размера частиц на механические характеристики композита ПП/SiO₂. Крупные частицы размером около 20 мкм при растяжении отслаивались от ПП. Уменьшение размера частиц изменяло их адгезионное поведение, наночастицы размером 200 и 500 нм не отслаивались. В результате, наночастицы усиливали термопласт. Выведен энергетический критерий отслоения, объясняющий увеличение напряжения отслаивания при уменьшении размера частиц. Энергетически отслоение возможно, если уменьшается общая энергия системы. Отслоение описывается термодинамическим критерием:

$$\sigma > \sqrt{\frac{E_m G}{4R}} \quad (1)$$

где σ — истинное напряжение; G — энергия образования 1 м² новой поверхности, т. е. вязкость адгезионного разрушения; E_m — модуль упругости матрицы; R — диаметр частиц. Это условие аналогично критерию Гриффица, описывающему начало роста трещины. Критерий отслоения может быть переписан в виде:

$$R > \frac{E_m G}{4\sigma^2} \quad (2)$$

Согласно (2), при данном напряжении σ частицы размером меньше критического значения отслоиться не могут, поскольку это приводит к росту свободной энергии. Напротив, крупные частицы могут отслаиваться.

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В МОЛЕКУЛЯРНОМ И ГРУБОЗЕРНИСТОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

Вишняков А. М.
Aramco Innovations LLC, Москва
Физический факультет МГУ, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-02

EDN: EUBSKY

В практических задачах, связанных с растворами полимеров, часто возникает проблема расчета химического равновесия. В молекулярном или грубозернистом моделировании это можно сделать на основе двух общих подходов (рис.1):

- (1) явно, путем переноса полимерной молекулы между сосуществующими фазами (метод Монте Карло в большом каноническом, Гиббсовском ансамбле, молекулярно-динамическое моделирование с явной границей раздела);
- (2) неявно, вычисляя химпотенциалы полимерных молекул и находя условия химического равновесия.

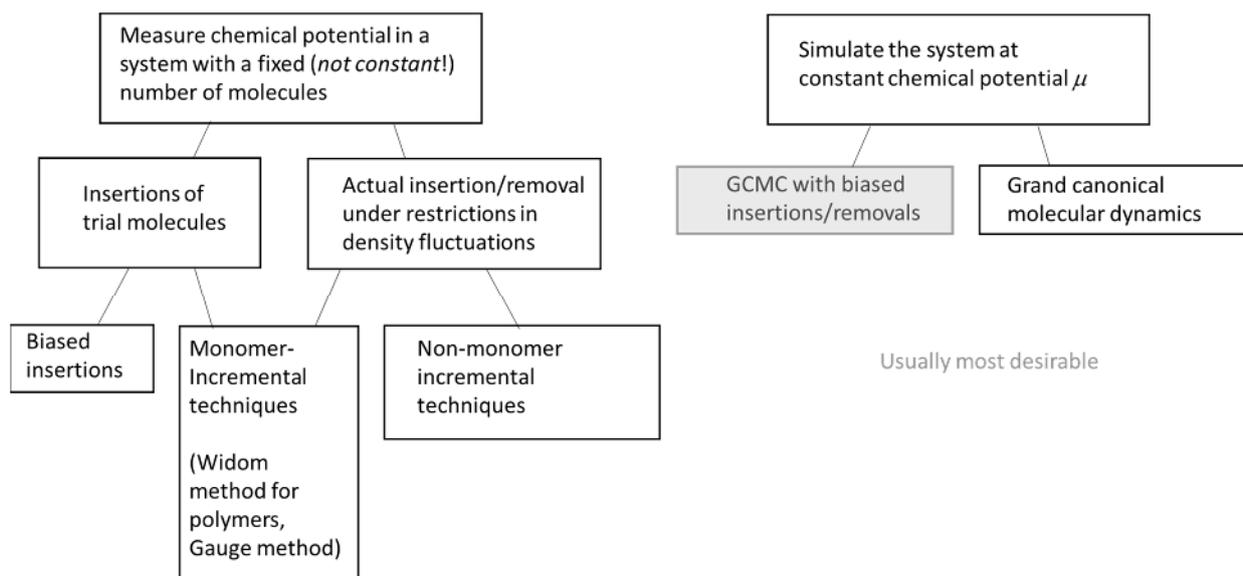


Рис. 1. Классификация методов расчета химпотенциалов в молекулярном моделировании

В обзорном докладе кратко описываются методы моделирования равновесий в растворах полимеров, достоинства и границы применимости. Особое внимание отводится методу Монте Карло с измерительной ячейкой (рис. 2) [1, 2]. В частности, описывается применение метода к задачам, связанным с хроматографическим разделением полимеров. Второй метод, рассматриваемый подробно — это метод расширенных ансамблей [3]. Рассматривается пример стабилизации коллоидов поверхностно-активными веществами с линейной структурой при большой разнице в длине гидрофильного и гидрофобного сегментов.

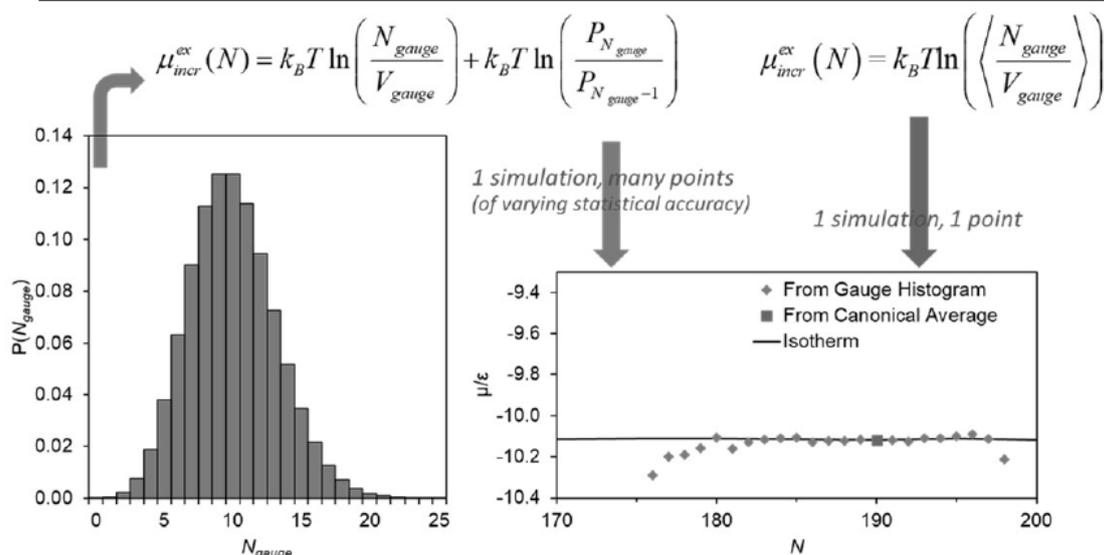
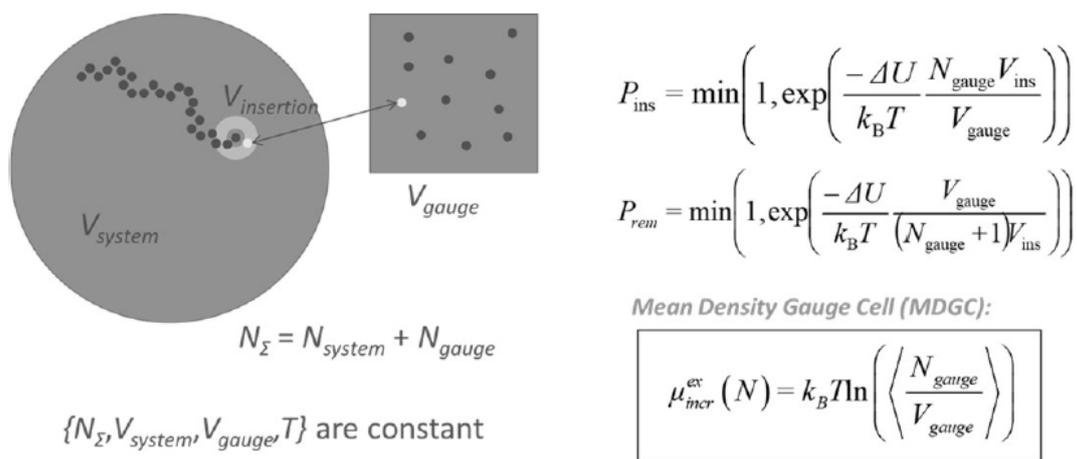


Рис. 2. Метод измерительной ячейки при расчете химпотенциалов макромолекул

Мономеры переносятся из измерительной ячейки (идеальный газ мономеров) в основную и обратно случайными шагами типа «вставка» (ins) и «удаление» (rem) в эргодическом Марковском процессе. Из функции распределения числа мономеров в измерительной ячейки рассчитывается эффективный химпотенциал мономера, суммирование дает химпотенциал макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vishnyakov A., Neimark A. V.* // J. Chem. Phys., 2009. Vol. 130. P. 224103.
2. *Rasmussen C. J., Vishnyakov A., Neimark A. V.* // J. Chem. Phys., 2011. Vol. 135. P. 214109.
3. *Escobedo F. A., Martinez-Veracoechea F. J.* // J. Chem. Phys., 2008. Vol. 129. P. 154107.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ И Н-D ОБМЕНА В КОМПОЗИТАХ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА С УМЕРЕННО-ГИДРОФИЛЬНЫМ СЕГМЕНТИРОВАННЫМ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОМ

Жулькина А. Л., Маркин В. С., Иорданский А. Л.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Российской академии наук, Москва, e-mail: annazhulkina@gmail.com

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-03

EDN: EWYAZG

Данная работа посвящена созданию и изучению новых биоразлагаемых композиций на основе сегментированного полиэфируретана (СПЭУ) и поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), их сорбционной способности [1], транспорта воды. Создание смесевых композиций позволит:

- изучить закономерности смешения природного (ПГБ) и синтетических полимеров (СПЭУ);
- конструировать новые материалы, чьи характеристики превосходят свойства исходных полимеров;
- изучить влияние молекулярной структуры полимерных компонентов на морфологию, транспорт, термофизические параметры и другие физико-химические свойства композиций;
- снизить стоимость биополимера.

Двумя различными методами, температурного прессования и испарения растворителей на подложке, были получены композиционные пленки с различным соотношением компонентов ПГБ/СПЭУ (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 и 20/80).

Вода является основным агентом, участвующим в процессе биодеструкции полимерных смесей [2]. Поэтому важным моментом для создания и внедрения биокомпозитов является понимание сорбционно-диффузионных (транспортных) свойств воды в них.

Из литературных данных [3] известно, что СПЭУ является частично кристаллическим полимером (в некоторых типах СПЭУ кристалличность достигает 70%); следовательно, можно ожидать, что при погружении образца СПЭУ в тяжелую воду с последующей сорбцией D₂O аморфной частью полимера в ней будет происходить изотопный D–H обмен в –NH группах, сопровождающийся уменьшением интенсивности полосы поглощения –NH в инфракрасном (ИК) спектре образца. По истечении некоторого времени все амидные группы аморфной фазы обменивают водород на дейтерий и таким образом глубина изотопного обмена (т. е. доля обмененных групп) может служить мерой содержания аморфной фазы в образце. Описанный выше изотопный обмен мы будем в дальнейшем называть *прямым изотопным обменом*. Если же предварительно продейтерированный образец поместить в H₂O, то в группах –ND начнется обратный процесс замещения дейтерия на водород. Такой процесс в дальнейшем будем называть *обратным изотопным обменом*.

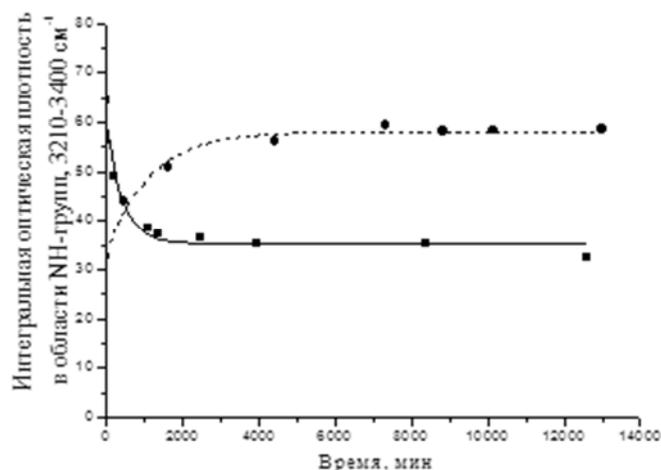


Рис. 1. Кинетика прямого и обратного обмена в пленке СПЭУ/ПГБ 50/50 ($l = 55$ мкм): ■ — прямой обмен; ● — обратный обмен

На рис. 1 приведены кинетические кривые прямого и обратного обмена. Как видно из рис. 1, обмен в смесевых композициях происходит неполный, обменивается только число доступных групп, находящихся в аморфной фазе. Скорости прямого и обратного обмена близки между собой.

Глубина обмена в полиуретане (ПУ) характеризует долю функциональных групп, доступных атаке молекул воды, и, следовательно, особенности структурной организации ПУ. Кроме того, важную роль играет способ смешения компонентов. При приготовлении пленок из растворов получаем однородные пленки во всем диапазоне составов. При этом, как видно из рис. 2, в области 20%–50% ПГБ наблюдается снижение глубины обмена, что отражает уменьшение числа доступных групп. Это подтверждает предполагаемый механизм взаимодействия карбоксильных групп ПГБ с уретановыми группами в ПУ посредством межмолекулярных водородных связей.

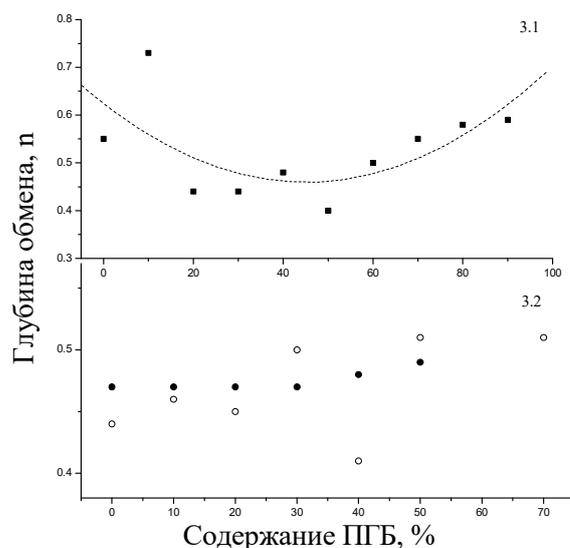


Рис. 2. Зависимость глубины Н–D обмена от состава смеси СПЭУ/ПГБ и способа получения пленок: 3.1 – образцы получены из раствора; 3.2 — образцы получены из расплава

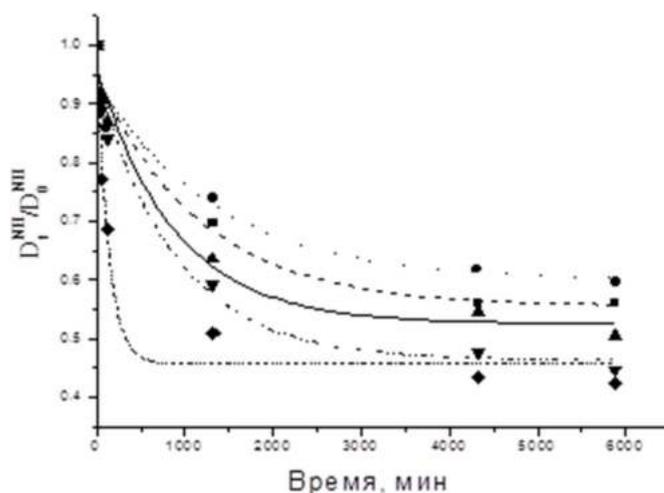


Рис. 3. Кинетические кривые прямого обмена в пленках СПЭУ/ПГБ разного состава: ■ — 80/20; ● — 50/50; ▲ — 40/60; ▼ — 30/70; ◆ — 20/80

В смесях ПУ/ПГБ, полученных растворением ПУ, картина выглядит иначе. Глубина обмена не меняется от состава, и последующее прессование мало изменяет структуру композитов. В данном случае ПГБ ведет себя как инертный наполнитель, распределенный в объеме ПУ.

Было интересно посмотреть, как меняется скорость обмена в зависимости от состава композитов.

Установлено, что при температуре 25 °С процесс обмена протекает в кинетической области согласно уравнению первого порядка. На рис. 3 приведены кинетические кривые прямого обмена для различных составов ПУ/ПГБ в относительных единицах оптической плотности. Расчет скорости обмена [4] проводили по уменьшению NH-групп, учитывая только количество групп, способных обмениваться на дейтерий:

$$\frac{d[NH]}{dt} = -k \cdot [NH] \cdot [D_2O] \quad (1)$$

Логарифмируя уравнение (1) и введя следующие допущения $[NH] = C_t^{NH}$, получили уравнение для расчета константы скорости обмена: $[C_t^{NH} - C_\infty^{NH}] = [C_0^{NH} - C_\infty^{NH}] \cdot e^{-kt}$.

Как видно из рис. 4, наклон кривых при небольшом содержании ПГБ в смеси меняется слабо, значительные изменения происходят при отношении компонент в смеси 1:1.

Для подтверждения того, что реакция обмена протекает в кинетической области, был проведен эксперимент по установлению зависимости константы скорости обмена от толщины смесевой пленки. На образцах разной толщины в пределах одного состава осуществили реакцию обмена. В табл. 1 представлены результаты эксперимента для состава ПУ/ПГБ 60/40.

Константы скорости в пределах ошибки совпадают, следовательно, не зависят от толщины. Дополнительным подтверждением выбора области протека-

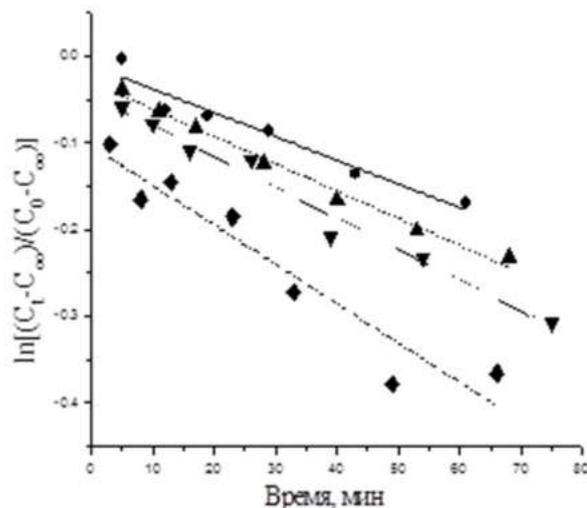


Рис. 4. Кинетические кривые Н-D обмена в полулогарифмических координатах (СПЭУ/ПГБ): ● — 90/10; ▲ — 80/20; ▼ — 50/50; ★ — 30/70

Таблица 1. Зависимость эффективной константы скорости от толщины пленки (на примере состава СПЭУ/ПГБ 60/40)

Толщина пленки, мкм	Константа скорости обмена, $k \cdot 10^3$, мин ⁻¹
15	2,74
32	2,68
55	2,83

ния реакции обмена является эксперимент по сорбции воды. Так как обмен проходил в жидкой фазе, то было интересно сравнить скорости обмена и сорбции. На 300-микронном образце смесевой пленки сорбция воды из жидкой фазы завершилась за полчаса, в то время как обмен длился несколько часов.

Механизм взаимодействия компонентов, эффект которого мы наблюдаем при обмене, связан с формированием межмолекулярных водородных связей в уретановой и карбонильной группе, соответственно в ПУ и ПГБ. Кроме того, методом ИК-спектроскопии было обнаружено смещение полосы, принадлежащей NH-группам, при увеличении содержания ПГБ (рис. 5). Смещение полосы в область низких частот максимально при соотношении компонентов 1:1, при дальнейшем увеличении доли ПГБ в смеси полоса возвращается приблизительно к исходной величине.

Важной характеристикой обмена является количество равновесно сорбированной воды в полимере [5]. Мы проводили эксперименты по проницаемости, но в силу их нечувствительности к растворимости воды были проделаны эксперименты в вакуумной колонне с помощью кварцевой спирали. На рис. 6 изображены изотермы сорбции паров воды в образцах. Экстраполированные к 1 значения сорбции из паров совпадают с равновесным значением сорбции. Не соблюдается аддитивный характер сорбции, что обусловлено взаимодействием ПУ и ПГБ за счет межмолекулярных водородных связей.

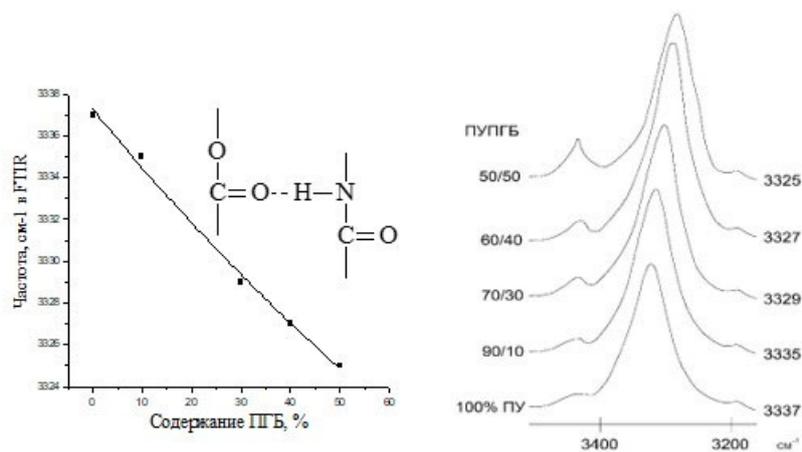


Рис. 5. Смещение полосы NH-группы при увеличении содержания ПГБ

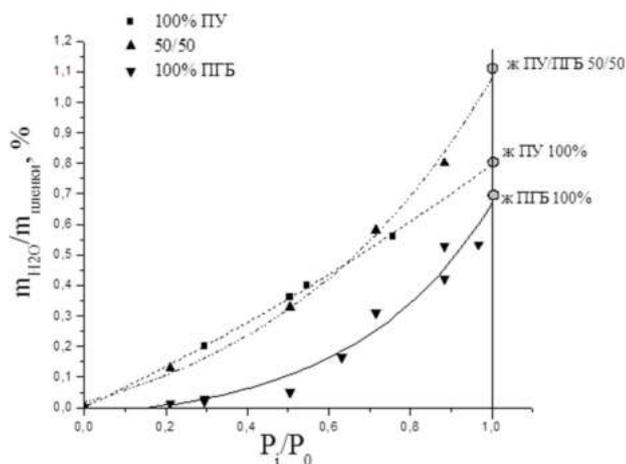


Рис. 6. Изотерма сорбции паров воды пленками разного состава

Коэффициенты диффузии в пределах одного состава слабо зависят от активности паров, значения сорбции минимальны, т. е. вода не оказывает пластифицирующего эффекта. Значения коэффициентов диффузии снижаются в ПУ с увеличением содержания ПГБ. Представленные коэффициенты играют роль как характеристики системы вода–биоконпозиты. При сопоставлении их с кинетическими константами подтверждают, что изотопный обмен протекает в кинетической области.

Представленные композиции могут быть использованы как новые барьерные материалы в упаковочной и фармацевтической областях индустрии с улучшенными экологическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жулькина А. Л., Маркин В. С., Клемина Н. С., Иорданский А. Л. // Пластические массы, 2012. № 10.
2. Пол Д. Р., Бакнелл К. Б. Полимерные смеси. Т. II: Функциональные свойства / Пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. — СПб.: НОТ, 2009.
3. Власов С. В., Кандырин Л. Б., Кулезнев В. Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. — М.: Химия, 2004.
4. Кранк Дж. Математика диффузии. — Clarendon Press, Oxford, 1992.
5. Sharma J., Tewari K., Arya R. K. Diffusion in polymeric systems — a review on free volume theory // Prog. Org. Coat., 2017. Vol. 111. P. 83–92.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАПСУЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

Карандаева О. Н., Денькова Е. В., Павлов К. С., Смеянова Н. К., Шалина Н. А., Шевченко А. В.

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны
Российской Федерации, Москва, e-mail: kartakon@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-04

EDN: FLCDFY

Капсулированные полимерные материалы (КПМ) — это комбинированные полимерные системы, содержащие в виде капсул (микрокапсул) введенное в них целевое вещество, которое обеспечивает заданный комплекс свойств. Целевое вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии либо представлять композицию (смесь) химических ингредиентов.

В зависимости от методов получения КПМ условно подразделяют на следующие основные типы:

- полученные путем структурного капсулирования целевого вещества способами крейзинга (делокализованного и локализованного) и «лакового» капсулирования в полимерном материале;
- изготовленные с использованием микрокапсул, содержащих целевые вещества как внутри ядра, так и в полимерной оболочке.

В данной работе представлены результаты исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ИК-Фурье спектроскопии ряда КПМ, разработанных авторами [1, 2]. Принципиальная новизна заключается в реализации возможности проведения прямого исследования структуры и химического состава КПМ.

1. Исследование образцов защитных волокон и полимерных мембран, окрашенных методом крейзинга

Метод крейзинга обеспечивает возможность вводить в структуру волокон и мембран различные водорастворимые красители и органорастворимые пигменты, которые традиционными способами формования ввести не удастся [3, 4]. При этом осуществляются процесс капсулирования красящей добавки в порах, ориентационная вытяжка полимера и его структурное упрочнение. Поры крейзованных мембран при погружении в раствор заполняются специальным веществом, на поверхность дополнительно наносится изолирующее покрытие, пигмент капсулируется внутри [1, 3].

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения крейзованных полимерных волокон и мембран. Использование установки ионной резки SEMPrep2 компании Technoorg Linda позволило получить прецизионные срезы под углами 30°, 45° и 90° без разрушения материалов и изучить внутреннюю нативную структуру полимерных волокон и мембран, окрашенных методом крейзинга, а также особенности размещения в них пигментов в виде микрокристаллов и капсул размером 0,5–1 мкм и 7–14 нм. На рис. 2 показаны инфракрасные (ИК) спектры крейзован-

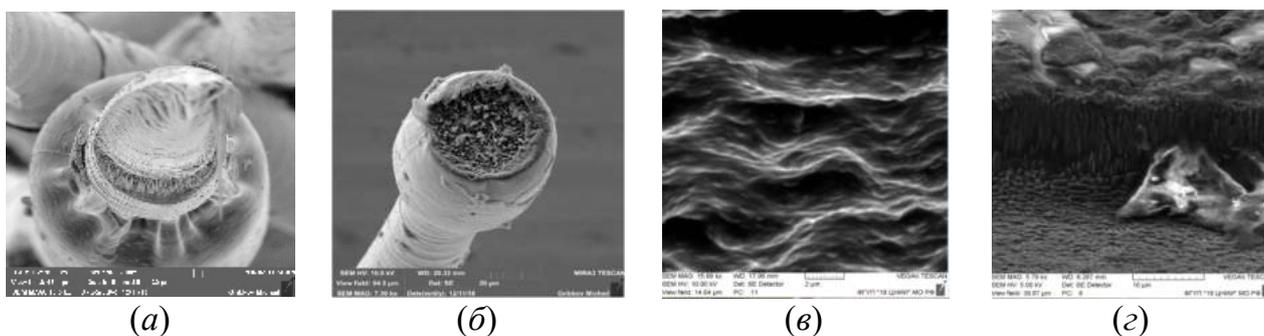


Рис. 1. СЭМ-изображение крейзованных полимерных волокон и мембраны: (а) участок вытянутого волокна после коллапса крейзов; (б) форма и распределение микрокристаллов органорастворимого пигмента при сечении утолщённой части волокна под углом 90°; (в) структура поверхности крейзованной мембраны; (г) структура окрашенной мембраны после ионной резки под углом 90°

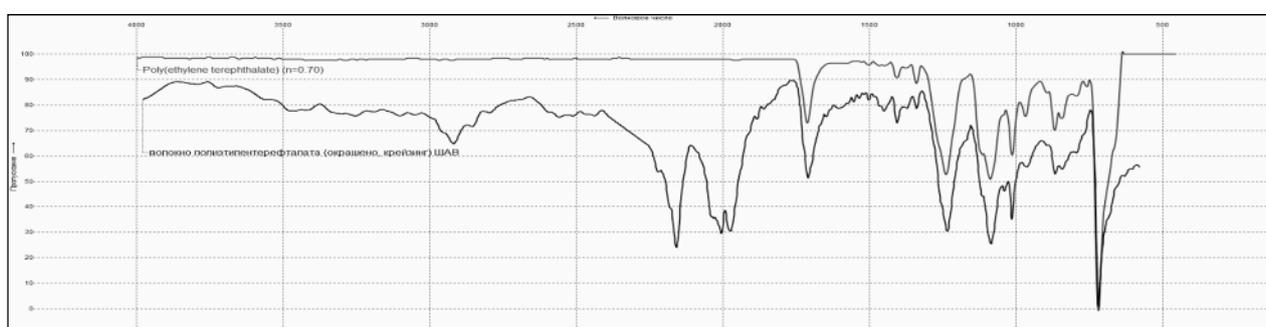


Рис. 2. Инфракрасный спектр крейзованного полимерного волокна и результаты поиска по библиотеке

ного волокна и результаты поиска по библиотеке Симекс. Различия в значениях волновых чисел волокна отмечены для колебаний 1700–3000 см^{-1} . Органорастворимый пигмент вносит важные различия в ИК диапазонах исследуемого волокна из полиэтилентерефталата.

2. Исследование микрокапсул, содержащих целевые вещества

Существует множество различных технологических методов получения изделий с заданными свойствами. Среди них следует особо выделить группу методов, относящихся к технологии микрокапсулирования химических веществ (ингредиентов). Микрокапсулирование — это процесс заключения мелких частиц вещества в тонкую оболочку пленкообразующего материала с целью создания композитных частиц, из которых целевой компонент высвобождается при определенных условиях и с контролируемой скоростью [5, 6]. Микрокапсулы, содержащие целевое вещество, используют для введения в изделия с целью придания заданных свойств. В большинстве случаев при активации проводится их разрушение путем оказания внешнего физико-механического или термического воздействия, которое приводит к высвобождению активного вещества.

На рис. 3 представлено СЭМ-изображение полимерных микрокапсул, содержащих водный электролит — насыщенный раствор кристаллогидрата хлорида маг-

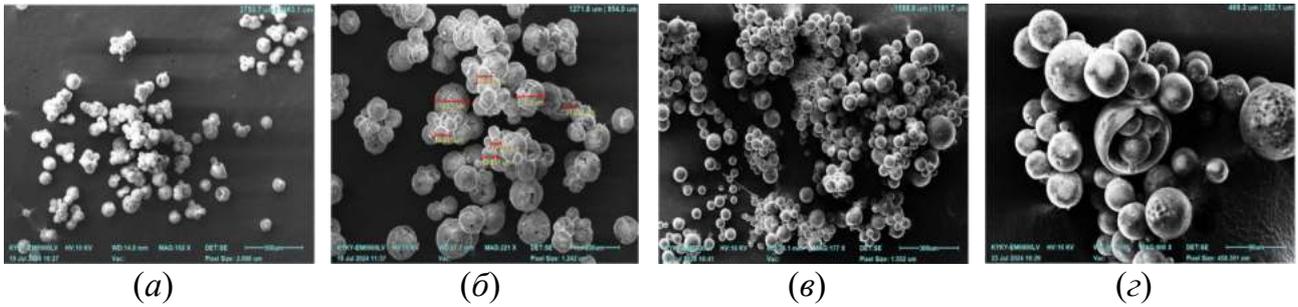


Рис. 3. СЭМ-изображение полимерных микрокапсул с водным электролитом: (а) и (б) поликарбонатные микрокапсулы при увеличении 100х и 200х; (в) и (г) полисульфонатные микрокапсулы при увеличении 200х и 600х

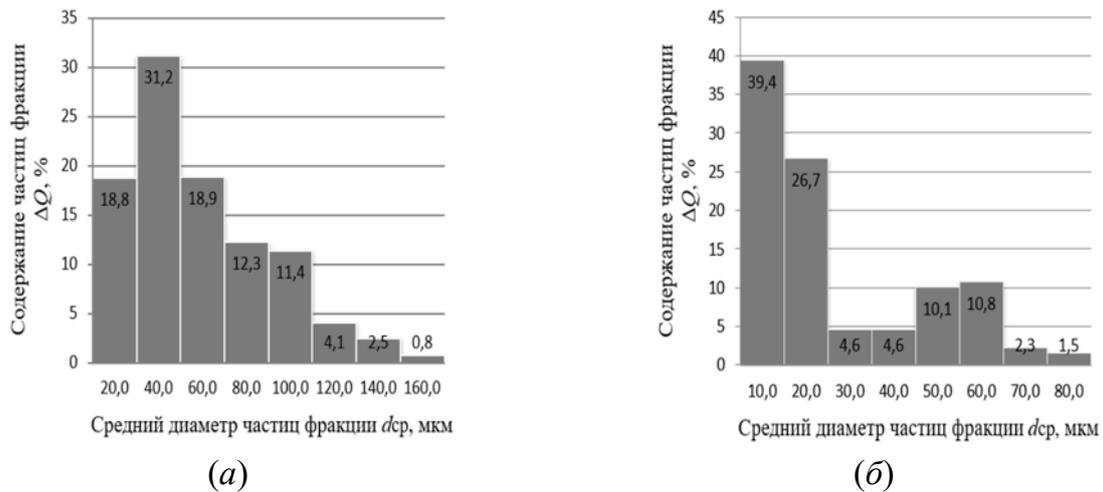


Рис. 4. Гистограмма распределения по фракциям полимерных микрокапсул с водным электролитом: (а) поликарбонатные микрокапсулы; (б) полисульфонатные микрокапсулы

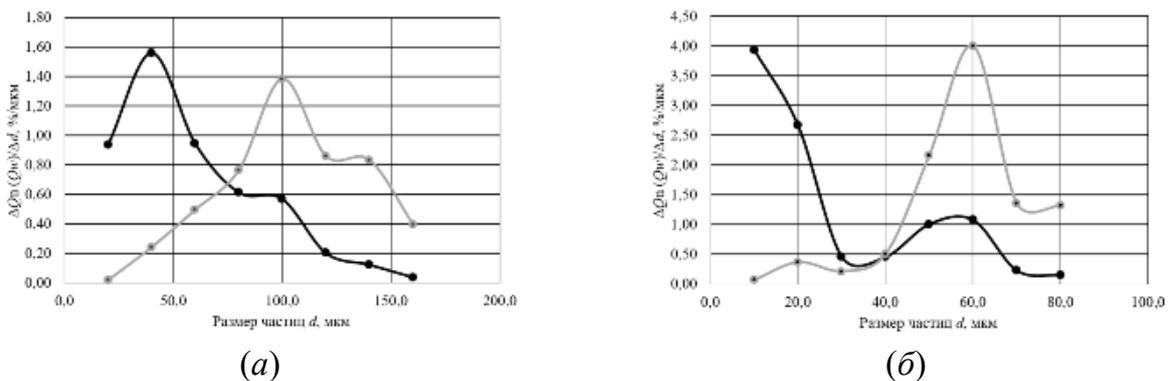


Рис. 5. Дифференциальные кривые численного (черная) и объемного (серая) распределения по размерам полимерных микрокапсул с водным электролитом: (а) поликарбонатные микрокапсулы; (б) полисульфонатные микрокапсулы

ния. В процессе проведенных исследований разработан способ олучения микрокапсул с водным электролитом, имеющих максимальный диаметр отдельных частиц не более 50 мкм, а средний определяется в интервале от 20 до 30 мкм. Гистограммы распределения по фракциям полимерных микрокапсул и дифференциальные кривые численного и объемного распределения по размерам полимерных микрокапсул с водным электролитом представлены на рис. 4 и 5.

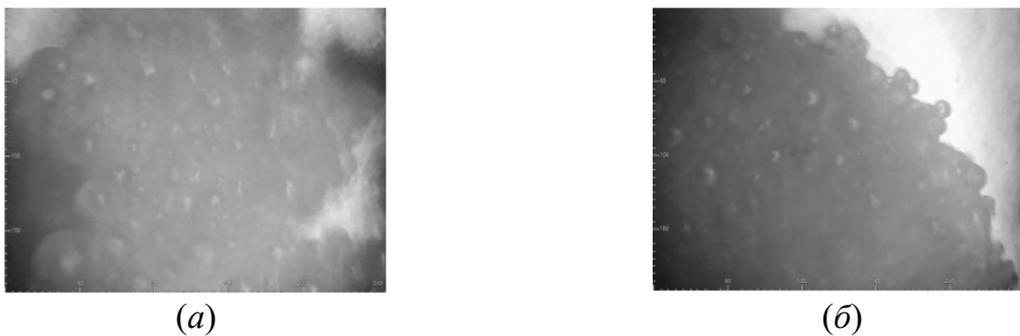


Рис. 6. Изображение полимерных микрокапсул, полученное на ИК-микроскопе МИКРАН 3: поликарбонатные (а) и полисульфоновые (б) микрокапсулы при увеличении 15х

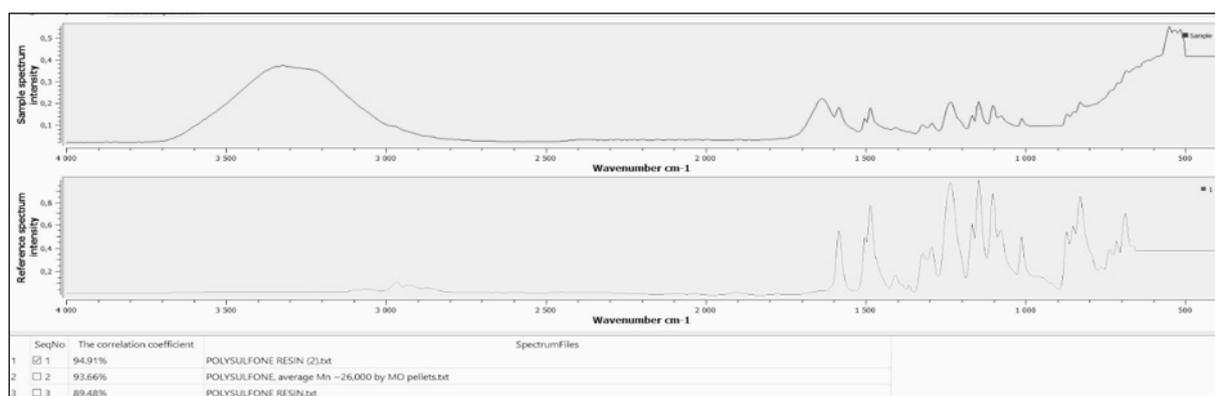


Рис. 7. Инфракрасные спектры полимерных полисульфоновых микрокапсул с водным раствором $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре Optosky Photonics: верхний — исследуемый образец; нижний — результат поиска по библиотеке Bruker)

С помощью Фурье-спектрометра ФТ 801 и встроенного в него ИК-микроскопа МИКРАН 3 получены оптические изображения поликарбонатных и полисульфоновых микрокапсул (рис. 6). На рис. 7 представлены результаты ИК-спектрометрии изготовленных полисульфоновых микрокапсул. Магнийсодержащее соединение образует ядро и не определяется. Присутствия других примесей в исследуемых объектах обнаружено не было.

На рис. 8 представлены СЭМ-изображения полимерных микрокапсул, содержащих жидкую УФ-полимеризуемую олигомерную композицию на основе эфиров акриловой и метакриловой кислоты. Такие микрокапсулы могут использоваться в системах для создания средств фотолитографии, бессеребряной фотографии, полиграфии и др.

Анализируя представленные СЭМ-изображения, можно сделать вывод о форме, размерах и степени агрегирования полученных микрокапсул. Они имеют неидеальную сферическую форму, иногда слабо агрегированы, их средний размер составляет 2–5 мкм. Гистограмма распределения по фракциям полимерных микрокапсул (рис. 9) и дифференциальные кривые распределения по размерам полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией (рис. 10) определили бимодальное распределение.

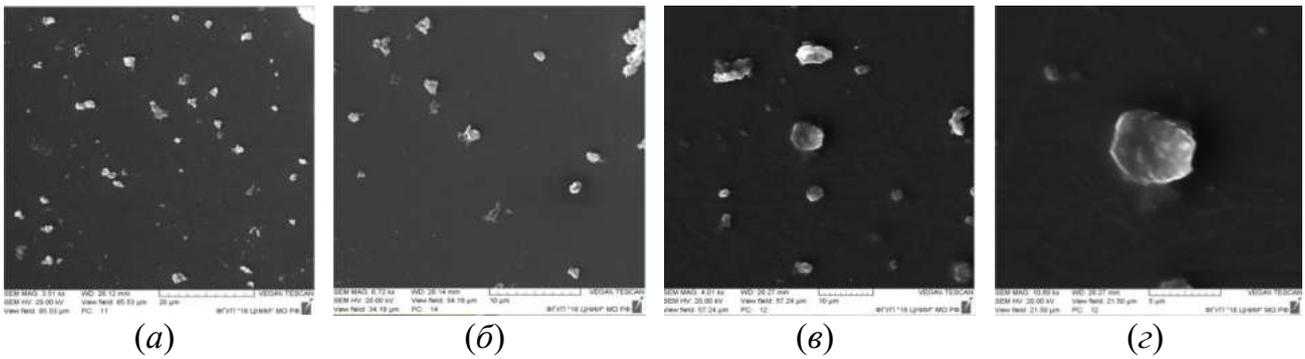


Рис. 8. СЭМ-изображение полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией: (а) и (б) общий вид микрокапсул при увеличении 3500х и 6700х (напыление Au); (в) и (г) единичные микрокапсулы при увеличении 4000х и 10700х (напыление С)

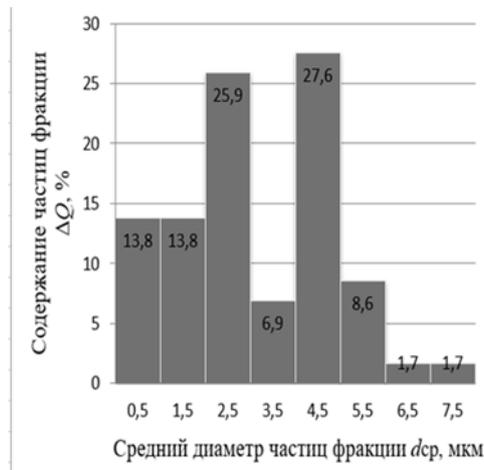


Рис. 9. Гистограмма распределения по фракциям полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией

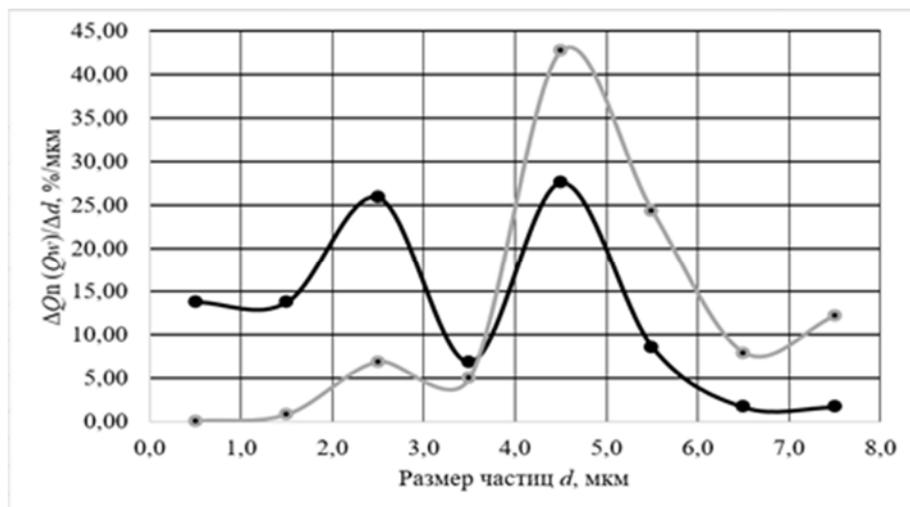


Рис. 10. Дифференциальные кривые численного (черная) и объемного (серая) распределения по размерам полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией

С помощью Фурье-спектрометра ФТ 801 и приставки НПВО-А-УФ получены ИК-спектры данных микрокапсул до и после ультрафиолетовой (УФ) засветки (рис. 11). Полученные ИК-спектры практически идентичны спектру,

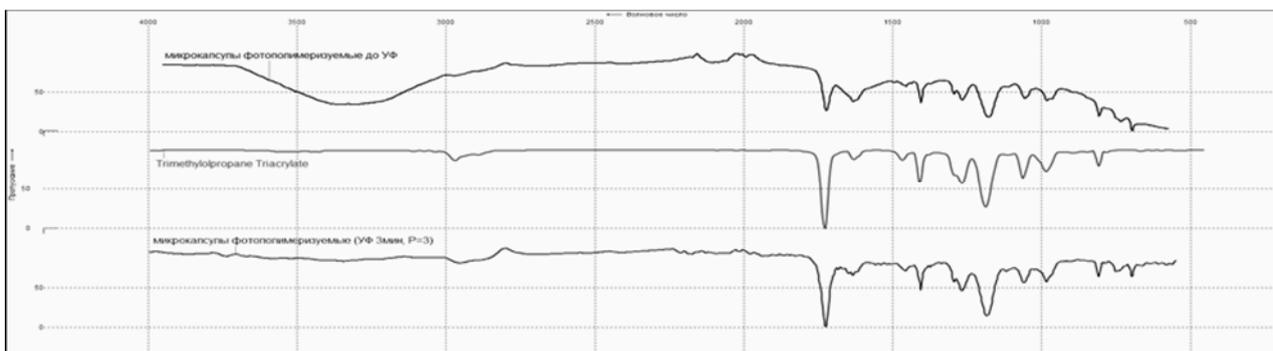


Рис. 11. Инфракрасные спектры полимерных микрокапсул с фотополимеризуемой композицией, получены на Фурье-спектрометре ФТ 801: верхний — спектр до УФ-засветки; средний — результат поиска по библиотеке Симекс; нижний — спектр после УФ-засветки

представленному в библиотеке. Однако наблюдаются небольшие различия в диапазонах 3000–3500 и 700–1000 см^{-1} для спектра микрокапсул с фотополимеризуемой композицией до УФ-засветки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карандаева О. Н., Денькова Е. В., Шевченко А. В. Электронно-микроскопическое исследование образцов защитных волокон, окрашенных методом крейзинга // Технологии и материалы для экстремальных условий, 2019. № 14. С. 55–69. doi: 10.26103/MZ.2019.97.35.007.
2. Карандаева О. Н., Смянова Н. К., Павлов К. С., Туровский С. Г., Шевченко А. В. Электронно-микроскопическое исследование материалов с заданным комплексом свойств // Рос. хим. ж., 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 46–52. doi: 10.6060/RСJ.2024681.9.
3. Аржакова О. В., Аржаков М. С., Бадамшина Э. Р. и др. Полимеры будущего // Успехи химии, 2022. Т. 91. № 12. С. 1–91. doi: 10.57634/RCR5062.
4. Ярышева А. Ю., Ситнов Н. А., Бакиров А. В., Ярышева Л. М., Аржаков М. С., Аржакова О. В., Чвалун С. Н. Влияние наноразмерных ограничений на кристаллизацию полиэтиленоксида в порах полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2021. Т. 63. № 6. С. 422–429. doi: 10.31857/S2308112021060146.
5. Давыдов А. Б., Солодовник В. Д. Микрокапсулирование // Энциклопедия полимеров / Под ред. В. А. Кабанова. — М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 247–258.
6. Солодовник В. Д. Микрокапсулирование. — М.: Химия, 1980. 216 с.

ВЛИЯНИЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВНОСТЬ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО В ФОТОГЕНЕРАЦИИ $^1\text{O}_2$

Кардумян¹ В. В., Курьянова¹ А. С., Черняк² А. В., Бирюков³ М. В.,
Аксенова¹ Н. А., Соловьева¹ А. Б.

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка

³Исследовательский центр трансляционной медицины,
Университет науки и технологий «Сириус», Сочи

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-05

EDN: BAFICF

Антибактериальная фотодинамическая терапия (АФДТ) может стать полноценной альтернативой антибиотикотерапии при лечении осложненных локальных инфекций кожи и мягких тканей, которые относятся к наиболее опасным патологиям [1]. Основными проблемами антимикробной фотодинамической терапии (ФДТ) является повышение эффективности и селективности воздействия, а также снижение дозы вводимых фотосенсибилизаторов (ФС) в связи с их относительной фототоксичностью. Новые возможности АФДТ открываются при использовании фотосенсибилизирующих композиций совместно с биологически активными полимерами, которые могут инициировать процессы роста новой ткани в ране [2]. Следует отметить, что одним из биологически активных соединений, играющих важную роль в процессе заживления ран, является природный полисахарид — гиалуроновая кислота (ГК), основной компонент внеклеточного матрикса кожи, влияющий на образование фибринового сгустка, выработку и высвобождение интерлейкинов и цитокинов и стимулирующий пролиферацию фибробластов и кератиноцитов [3]. В АФДТ прежде всего используют катионные ФС (порфирины, хлорины, красители), которые, как считается, легче проникают через клеточную стенку грамположительных и даже наиболее резистентных к бактерицидным препаратам грамотрицательных бактерий, чем незаряженные ФС. Метиленовый синий (МС) является одним из активно изучаемых катионных ФС для АФДТ [4].

В данной работе изучено влияние гиалуроновой кислоты на фотокаталитическую активность МС в модельных условиях (реакция фотоокисления триптофана в воде) и в экспериментах *in vitro* на культурах бактерий *P. aeruginosa* и *S. aureus*.

Показано, что гиалуроновая кислота в условиях эксперимента образует комплексы с МС, что приводит к повышению фотокаталитической активности красителя. Это подтверждается увеличением интенсивности фотолюминесценции синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ в присутствии МС при добавлении ГК. Максимальное увеличение фотокаталитической активности МС (в 1,6 раза) наблюдается в присутствии малых концентраций ($\leq 0,1$ %(масс.)) ГК. Спектрофотометрически показано, что в присутствии ГК наблюдается увеличение оптичес-

ской плотности полос поглощения ($\lambda = 665$ и 620 нм), относящихся к мономерной и димерной формам красителя соответственно. В то же время отношение величин оптической плотности этих полос остается практически неизменным. При добавлении ГК к МС увеличивается и степень поляризации флуоресценции МС. Методом ядерного магнитного резонанса показано, что в совместном растворе МС и ГК сигналы ароматических протонов красителя смещаются в слабое поле, а сигналы протонов ГК — в сильное поле, что свидетельствует об образовании достаточно прочных комплексов ГК–МС.

Наблюдаемые кинетические и спектральные эффекты связаны, очевидно, с дезагрегацией молекулярных ассоциатов красителя в присутствии ГК.

Проведены предварительные исследования по определению фотодинамической активности красителя МС в отсутствие и в присутствии ГК в отношении патогенов *S. aureus* (грамположительные) и *P. aeruginosa* (грамотрицательные). Эти бактерии являются основными возбудителями поверхностных инфекций и относятся к группе ESKAPE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Enterobacter*) смертельно опасных патогенов, устойчивых к антибиотикам [5]. Показано повышение бактерицидной активности МС в присутствии ГК в отношении бактерий *S. aureus* и *P. aeruginosa*. Использование системы МС–ГК в комбинации с облучением света приводит к сокращению колоний *S. aureus* в 1,78 раз и *P. aeruginosa* в 1,45 раз по сравнению с использованием исходного красителя.

Таким образом, указанные системы МС–ГК могут быть использованы в антимикробной фотодинамической терапии благодаря их высокой фотокаталитической активности и доступности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Torabi S., Joharchi K., Kalhori K. A. M., Sohrabi M., Fekrazad R. // Photodiagn. Photodyn., 2021. Vol. 33. P. 102092.*
2. *Vallejo M. C. S., Moura N. M. M., Gomes A. T. P. C., Joaquineto A. S. M., Faustino M. A. F., Almeida A., Gonçalves I., Serra V. V. // Int. J. Mol. Sci., 2021. Vol. 22. P. 4121.*
3. *Graça M. F. P., Miguel S. P., Cabral C. S. D., Correia I. J. // Carbohydr. Polym., 2020. Vol. 241/ P. 116364.*
4. *Wainwright M. // Photodiagn. Photodyn., 2005. Vol. 2. P. 263–272.*
5. *De Oliveira D. M. P., Forde B. M., Kidd T. J., Harris P. N. A., Schembri M. A. Beatson S. A., Paterson D. L., Walker M. J. // Clin. Microbiol. Rev., 2020. Vol. 33. P. e00181-19.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ЛИСТА ГРАФЕНА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

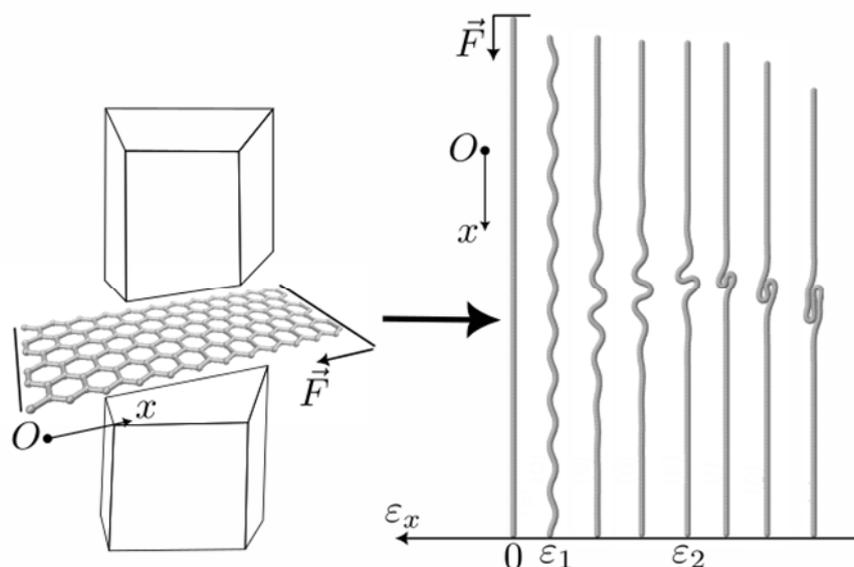
Клинов А. П., Косевич Ю. А., Савин А. В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: artemklinov@gmail.com

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-06

EDN: BMFYAZ

При сжатии листа графена внутри полимерной матрицы вдоль одной из осей в плоскости его структура претерпевает следующие изменения (см. рисунок). Сначала при критическом значении деформации сжатия ε_1 плоская структура листа сморщивается, образуется синусоидальный профиль поперечных смещений (неэйлерова неустойчивость упругого листа на или в подложке). Далее происходит увеличение амплитуды смещений профиля без изменения его формы. При увеличении сжатия происходит локализация деформаций листа, которая сопровождается переходом формы профиля из синусоидальной в солитоноподобную. Длина локализации профиля уменьшается до нуля при критическом сжатии ε_2 , что приводит к образованию складки. В данной работе рассматриваются физические механизмы описанных процессов.



Изменение профиля отклонений листа графена из плоскости при одноосном сжатии в полимерной матрице

Для этой цели рассмотрим две модели деформации листа графена в полимерной матрице в приближении механики сплошных сред. Модели отличаются способом учета взаимодействия графена с матрицей. В первой модели (модель сильной связи с податливой матрицей) взаимодействие графена с матрицей явным образом зависит как от упругих параметров матрицы и графена, так и от периода пространственной модуляции морщин [1]. Во второй модели (модель слабой связи) взаимодействие определяется только одним параметром связи

с очень жесткой матрицей (коэффициентом Винклера), что делает эту модель более удобной для интерпретации и сравнения с экспериментальными данными. Критическую деформацию ε_1 можно определить из условия аномального смягчения изгибных поверхностных акустических волн (одновременное обращение в ноль частоты и групповой скорости этих волн) [1].

В рамках рассмотренных выше моделей был выяснен физический механизм самолокализации, который мы связываем с эффективным притяжением морщин, обусловленным отрицательной эффективной массой изгибных поверхностных волн и отталкивательной изгибной нелинейностью четвертого порядка. Было показано, что критическая деформация ε_2 превосходит ε_1 в 2 раза в модели податливой матрицы и в 3 раза в модели Винклера.

Предсказания континуальной модели были проверены в молекулярно-динамическом моделировании с использованием полноатомной модели листа графена [2], где взаимодействие с матрицей описывается гармоническим потенциалом с коэффициентом Винклера. Результаты атомистической и континуальной модели качественно совпадают. Молекулярно-динамическое моделирование позволяет дополнить континуальную модель в области больших деформаций, где становятся существенны неучтенные ван-дер-Ваальсовы взаимодействия атомов листа графена, а также рассмотреть устойчивые состояния, отличные от основного энергетического состояния. В качестве иллюстрации отметим некоторые результаты, полученные в случае равнодвухосного сжатия листа графена. Показано, что в результате потери устойчивости плоской формы лист графена может переходить в два разных состояния — «шахматную доску» и «елочную» структуру. Две структуры близки по энергии, и в численном эксперименте не удалось выяснить, в какую именно конфигурацию переходит нанолит графена при $\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_1$. Также показано, что в области больших деформаций сжатия $\varepsilon < \varepsilon_2$ возможно образование не только двух ортогональных складок, но и более сложных конфигураций (пересечение трех или четырех складок).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kosevich Yu. A.* // Phys. Rev. B, 2022. Vol. 105. P. L121408.
2. *Savin A. V., Kivshar Yu. A., Hu B.* // Phys. Rev. B, 2010. Vol. 82. P. 195422.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРОЗОЛО[3,4-D] ПИРИМИДИНА В НАНОТРУБКЕ ГАЛЛУАЗИТА

Ковалева Н. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: natkov@chph.ras.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-07

EDN: BPLMUD

Нанотрубки галлуазита представляют собой один из перспективных биосовместимых материалов для так называемых «умных» композитов с возможной инкапсуляцией биологически активных веществ. Галлуазит относится к глинистым материалам, являясь производной каолинита. Структура и химический состав галлуазита близки к другим глинистым материалам, однако алюмосиликатные слои в нем разделены молекулами воды. Частицы галлуазита могут принимать различные формы: трубчатые, сфероидные и пластинчатые, — однако самой распространенной является трубка.

Нанотрубки галлуазита обладают низким уровнем токсичности [1], и в последние годы их начали применять в качестве микроемкостей для переноса лекарств и ферментов. Нанотрубки галлуазита могут проникать в клеточную мембрану и доставлять молекулы лекарственного вещества в цитозоль в течение 24 ч [2]. Они способны связывать лекарственные или иные препараты внутри трубки или на поверхности и удерживать их, увеличивая стабильность лекарственного средства. Это возможно из-за различающихся свойств внешней и внутренней поверхности трубки галлуазита, что позволяет осуществлять селективную загрузку лекарств. Поверхностный заряд внешней поверхности трубки отрицательный, а внутренней — положительный. Внутренняя поверхность нанотрубки галлуазита привлекательна для полярных молекул, но нанотрубки способны удерживать и гидрофобные лекарственные препараты, увеличивая таким образом биодоступность этих препаратов в жидкостях организма [3, 4]. В настоящее время сообщается об активных экспериментальных и теоретических исследованиях по изучению загрузки, особенностей адсорбции различных лекарственных средств в нанотрубках галлуазита и кинетики высвобождения препаратов из таких трубок [5].

Пирозолопиримидины являются ингибиторами циклинзависимых киназ, связанных с фазами клеточного цикла, что позволяет использовать их для терапии раковых заболеваний методом прерывания клеточного цикла пролиферирующих клеток. Пирозолопиримидины характеризуются низкой растворимостью в водной среде, однако сообщается об успешной их загрузке в нанотрубки галлуазита [6]. Производные пирозоло[3,4-d] пиримидина (рис. 1), такие как Si113, Si306 и Si27, являются многообещающими средствами в качестве противоопухолевых препаратов. В настоящее время разработана экспериментальная методика загрузки Si113, Si306 и Si27 в нанотрубки галлуазита [7], и представляет интерес исследование особенностей адсорбции этих молекул на поверхности нанотрубки галлуазита.

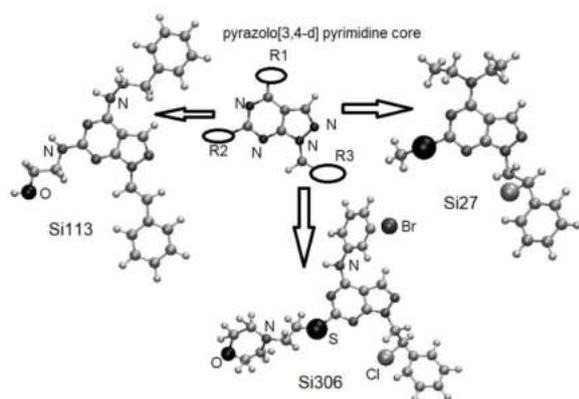


Рис. 1. Производные пирозоло[3,4-d] пи- римидина

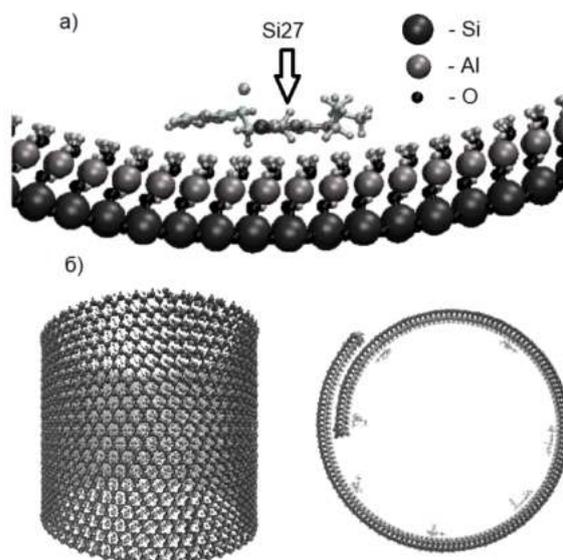


Рис. 2. Трубка галлуазита с адсорбиро- ванными молекулами Si27

В данной работе проведено молекулярно динамическое исследование процесса адсорбции молекул Si113, Si306 и Si27 внутри нанотрубки галлуазита (рис. 2), распределения молекул Si113, Si306 и Si27 в полости нанотрубки. Показано, что молекулы осаждаются на внутренней стенке нанотрубки галлуазита.

Молекулярно-динамическое исследование нанокompозитов на основе нанотрубок галлуазита и производных пирозоло[3,4-d] пиримидина дает возможность оценить загрузку лекарственного препарата в нанотрубку и охарактеризовать распределение лекарственного препарата в нанотрубке.

Автор выражает благодарность А. П. Клинову за плодотворные обсуждения и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Chen Y., Zhang H. // J. Inorg. Biochem., 2013. Vol. 118. P. 59.
2. Vergaro V., Abdullayev E., Lvov Y.M., Zeitoun A., Cingolani R., Rinaldi R., Leporatti S. // Biomacromolecules, 2010. Vol. 11. P. 820–826.
3. Massaro M., Noto R., Riela S. // Molecules, 2020. Vol. 25. P. 4863.
4. Gianni E., Avgoustakis K., Pšenička M., et al. Halloysite nanotubes as carriers for irinotecan: Synthesis and characterization by experimental and molecular simulation methods // J. Drug Deliv. Sci. Tec., 2019. Vol. 52. P. 568–576. doi: 10.1016/j.jddst.2019.05.001.
5. Borrego-Sánchez A., Awad M. E., Sainz-Díaz C. I. // Minerals, 2018. Vol. 8. P. 61.
6. Massaro M., Barone G., Barra V., et al. Pyrazole[3,4-d]pyrimidine derivatives loaded into halloysite as potential CDK inhibitors // Int. J. Pharm., 2021. Vol. 599. P. 120281. doi: 10.1016/j.ijpharm.2021.120281.
7. Massaro M., Ciani R., Grossi G., et al. Halloysite nanotube-based delivery of pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives for prostate and bladder cancer treatment // Pharmaceutics, 2024. Vol. 16. P. 1428. doi: 10.3390/pharmaceutics16111428.

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН.

ПРОХОЖДЕНИЕ ФОНОНОВ В РЕШЕТКЕ С НЕЛИНЕЙНЫМ ДЕФЕКТОМ: РОЛЬ АСИММЕТРИИ И ТОПОЛОГИИ ДЕФЕКТА

Королева И. П., Косевич Ю. А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: irakikotx@gmail.com

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-08

EDN: BRGDTA

Прохождение фононов через нелинейный дефект в полимерной цепочке или трехмерном кристалле может приводить к различным эффектам, связанным с конструктивной или деструктивной интерференцией решеточных волн, проходящих через дефект. Изучение этих эффектов представляет интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения, поскольку позволяет предсказывать локальные изменения коэффициента теплопередачи [1], что может быть полезным при проектировании наноматериалов и наноструктур.

Хотя на практике всегда используется трехмерный материал, при рассмотрении падения решеточной волны вдоль высокосимметричного направления, нормального к плоскости двумерного дефекта, трехмерную кристаллическую решетку с дефектным слоем можно рассматривать как одномерную цепочку с дефектом. В данной работе рассматривались несколько видов цепочек: симметричные и несимметричные, с однопутевым и двухпутевым дефектом (рис. 1).

В общем случае нелинейная межатомная связь описывается потенциалом

$$U(x) = \frac{kx^2}{2} + \frac{K_3x^3}{3} + \frac{K_4x^4}{4}.$$

Поэтому отдельно рассматривалось влияние K_3 - и K_4 -нелинейностей.

В качестве одного из примеров рассмотрим симметричный однопутевой дефект. Массы атомов боковых цепей взяты за 1, а масса дефектного атома равна 0. Такая атомарная модель описывает туннелирование фононов через границу двух слабосвязанных кристаллов [2]. Результаты показаны на рис. 2. Мы видим, что при отрицательном K_4 коэффициент теплопередачи уменьшается, а при положительном — увеличивается. K_3 -нелинейность тоже уменьшает коэффициент теплопередачи. Такое поведение довольно предсказуемо — K_3 -нелинейность во многих случаях качественно соответствует отрицательному K_4 . Однако интересно, что такое поведение демонстрируется далеко не во всех системах подобного типа. Так что можно сравнить такую систему с линейной системой, в которой по бокам цепочки расположены более тяжелые атомы ($m = 2,6$, вторая сверху кривая на рис. 2). Мы видим, что при этом коэффициент теплопередачи уменьшается.

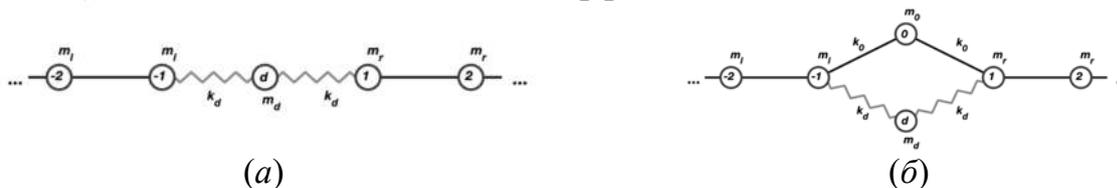


Рис. 1. Цепочка с двухпутевым (а) и с однопутевым (б) дефектом. Симметричный случай соответствует условию $m_l = m_r$

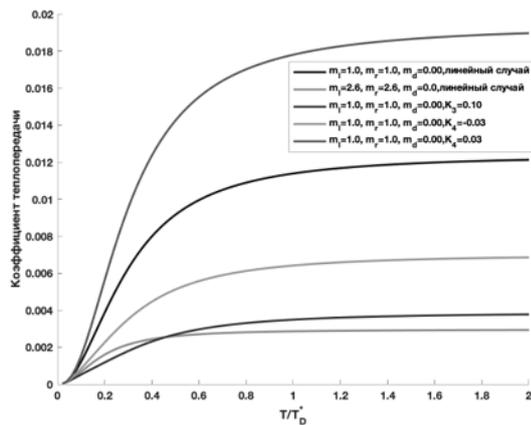


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопередачи от нормированной температуры: верхняя кривая — линейный случай с массой атомов боковых цепочек, равной 1; вторая сверху кривая — тоже линейный случай, но с массами атомов боковых цепочек 2,6; остальные кривые — нелинейный случай

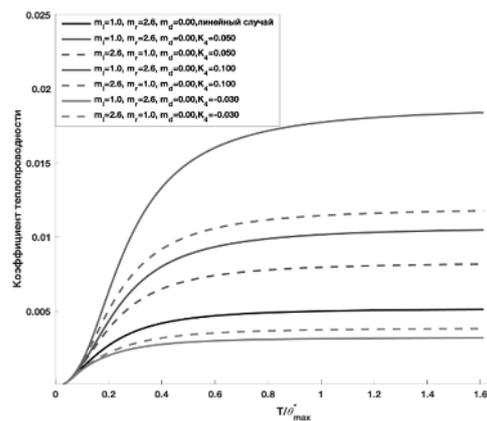


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопередачи от нормированной температуры для двухпутевого дефекта со слабой связью в асимметричной системе: сплошные кривые — падение волны со стороны легких атомов; штриховые кривые — со стороны тяжелых

В качестве другого примера рассмотрим так называемую «систему со слабой связью» — двухпутевой дефект, в котором одна из связей имеет малый коэффициент жесткости ($k_0 = 0,07$). На рис. 3 показаны коэффициенты теплопередачи со стороны легких атомов (сплошные кривые) и со стороны тяжелых атомов (штриховые кривые). Мы видим, что даже небольшая нелинейность приводит к очень существенному изменению коэффициента теплопередачи, который также становится асимметричным (невозвратным).

Рассмотрев эти и другие системы, можно сделать следующие выводы. Даже слабая нелинейность существенно влияет на коэффициент теплопередачи. Благодаря этому изменение температуры может сильно менять тепловые свойства. Кроме того, в линейном случае в асимметричных системах коэффициент прохождения, а следовательно, и коэффициент теплопередачи, будет одинаковым при падении решеточной волны с той или другой стороны (теорема взаимности), однако при появлении нелинейности межатомных связей теплопередача становится асимметричной (невозвратной).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koroleva I. P., Kosevich Yu. A. // Phys. Rev. E, 2023. Vol. 107. P. 054217.
2. Kosevich Yu. A. // Phys. Lett. A, 1991. Vol. 155. P. 295.

ИЗГИБНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ В ГРАФЕНЕ НА ИЛИ В ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКЕ В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Косевич Ю. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: yukosevich@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-09

EDN: AFRWOG

Графен на полимерной подложке обладает рядом исключительных механических, оптических, электрических и тепловых свойств, благодаря которым он нашел применение в различных областях науки и техники. Графен на или в полимерной подложке открывает возможности для инноваций в таких областях, как гибкая электроника, энергосберегающие технологии, медицинские устройства и сенсорные системы. Поэтому актуальной остается проблема влияния типа и силы связи графена с подложкой на механические свойства составной системы или нанокompозита. В настоящей работе мы обсуждаем и анализируем возможность того, что сильная связь двумерного листа графена с полимерной подложкой или с окружающей графен матрицей типа орторомбического полиэтилена приводит к появлению необычных изгибных поверхностных акустических волн (ИПАВ), которые не наблюдаются в известных системах тонкий слой – кристаллическая подложка. В таких волнах касательное к поверхности упругое смещение стремится к нулю (очень мало по сравнению с вертикальным смещением) на плоскости графена, что обусловлено очень высоким модулем Юнга листа графена по сравнению с модулем Юнга податливого полимера в подложке или в матрице, окружающей графен. Возможное смягчение ИПАВ, обусловленное сжатием листа графена выше критической деформации, приводит к сморщиванию листа в форме стоячей пространственно-периодической синусоидальной волны и к дальнейшей самолокализации такой волны в форме одной полупериодной складки с большой амплитудой вертикального смещения листа с ростом сжатия графена [1].

Анализ условий существования ИПАВ показывает, что дисперсионное уравнение может быть получено как из решения уравнений Кристоффеля в теории упругости с граничными условиями на касательные и вертикальные смещения на плоскости графена, так и предельным переходом к очень высокому значению модуля Юнга листа графена в дисперсионном уравнении общего вида [2]. Результаты двух подходов полностью согласуются, и высокое значение модуля Юнга графена не входит явно в дисперсионное уравнение изгибных поверхностных акустических волн в слоистой наноструктуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kosevich Yu. A. // Phys. Rev. B, 2022. Vol. 105. P. L121408.*
2. *Kosevich Yu. A., Syrkin E. S., Kossevich A. M. // Prog. Surf. Sci., 1997. Vol. 55. P. 59.*

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕГРАДАЦИИ БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АБИОТИЧЕСКИХ И БИОТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Масталыгина^{1,2} Е. Е., Пантюхов^{1,2} П. В., Ольхов^{1,3} А. А., Абушахманова^{1,2} З. Р.,
Анпилова^{1,2} А. Ю., Вайшбейн² Л. И., Селезнёва^{1,2} Л. Д., Попов^{1,2} А. А.

¹ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова», Москва

²ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

³ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-10

EDN: AFWUKT

Комплекс свойств полимерных материалов, в том числе способность к деградации, устойчивость к старению и поведение системы в той или иной среде, в значительной степени зависит не только от химического состава, строения, размеров и гибкости макромолекул, но и от надмолекулярной структуры полимерного материала [1]. Проведено комплексное исследование закономерностей влияния различных уровней надмолекулярной организации термопластичных гомополимеров и бинарных полимерных смесей на химическую, термическую и биологическую стойкость материалов по отношению к факторам окружающей среды. По результатам выявленных закономерностей разработан ряд подходов к направленному регулированию надмолекулярного дизайна полимерных систем для повышения способности к деградации под действием различных агрессивных факторов, а также, напротив, для придания стабильности и устойчивости к старению [2]. Проектирование заданной иерархической надмолекулярной структуры позволит разрабатывать полимерные материалы с заданными свойствами для применения в создании ускоренно деградирующих и сверхстойких полимерных изделий.

Объектами исследования являлись полимер-полимерные системы на основе термопластов в широком диапазоне составов с применением технологии смешения в расплаве: полиэтилен низкой плотности / изотактический полипропилен, полиэтилен низкой плотности / сополимер этилена и винилацетата, полиэтилен низкой плотности / поликапролактон, полимолочная кислота / сополимер этилена и винилацетата, полимолочная кислота / поликапролактон, полимолочная кислота / полибутиленадипат терефталат [3–7]. Основной целью работы являлось выявление закономерностей влияния соотношения полимеров на фазовую структуру, взаимодействие в межфазных границах, наличие и тип надмолекулярных образований в материале бинарных полимерных смесей с применением методов оптической и сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, испытаний физико-механических свойств.

Полученные научные результаты вносят вклад в понимание механизма влияния надмолекулярного дизайна бинарных полимерных смесей и характера взаимодействия полимеров на подверженность материалов старению и деграда-

ции, что ценно для области фундаментальной полимерной химии. Результаты работы имеют не только фундаментальную, но и практическую значимость. Во-первых, прогнозируемый срок службы материалов для различных применений позволит предупредить загрязнение окружающей среды отходами полимерных материалов и рационально использовать природные ресурсы, что является приоритетной задачей концепции устойчивого развития экономики России. Во-вторых, структурная модификация полимерных материалов является перспективным способом придания заданных свойств без применения дополнительных химических веществ, что является актуальным направлением развития химической промышленности РФ в условиях отсутствия ряда химических реагентов и сырьевых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов А. А., Зыкова А. К., Масталыгина Е. Е. // Хим. физика, 2020. № 6(39). С. 71-80.
2. Пантюхов П. В., Масталыгина Е. Е., Абушахманова З. Р., Купинский Н. Г., Попов А. А. // Плехановский научный бюллетень, 2023. № 2(24). С. 56–61.
3. Mastalygina E. E., Popov A. A., Kolesnikova N. N., Karpova S. G. // Int. J. Plastics Technology, 2015. Vol. 19. No. 1. P. 68–83.
4. Масталыгина Е. Е., Тюбаева П., М., Киселёв Н., В., Попов А., А. // Пластические массы, 2022. № 7-8. С. 27–29.
5. Пантюхов П. В., Зыкова А. К., Масталыгина Е. Е., Ананьев В. В., Попов А. А. // Плехановский научный бюллетень, 2018. № 1(13). С. 71–75.
6. Абушахманова З. Р., Масталыгина Е. Е., Пантюхов П. В., Ольхов А. А., Бровина С. Д., Гуйван М. Ю., Попов А. А. // Ж. физ. Химии, 2024. Т. 98. № 7. С. 3–12.
7. Olkhov A. A., Mastalygina E. E., Ovchinnikov V. A., Kurnosov A. S., Popov A. A., Iordanskii A. L. // Int. J. Mol. Sci., 2023. Vol. 24. No. 9. P. 7979.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН

Ольхов^{1,2} А. А., Бемов^{1,3} Д. Н., Зернова² Ю. Н., Кучеренко² Е. Л.,
Косенко² Р. Ю., Иорданский² А. Л.

¹Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва

²ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: aolkhov72@yandex.ru

³АО «Кимрская фабрика им. Горького», Кимры

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-11

EDN: GOESES

Одним из экономически целесообразных и технологичных методов формирования наноразмерных и ультратонких полимерных волокон является метод электроформования (ЭФ) [1]. К основным преимуществам ЭФ относятся сравнительно низкая стоимость аппаратуры и простота инструментального оснащения, вариабельность условий получения волокон, а также многообразие различных типов волокон и изделий на их основе [2]. Формование полимерных нановолокон в условиях электродинамических взаимодействий и вязкоэластичных деформаций позволяет варьировать их разнообразные структурно-морфологические характеристики, создавать высокую удельную поверхность, регулировать механические свойства и пористость, а также использовать широкий диапазон диффузионных параметров.

В работе использовали природный полиэфир — поли-(3-гидроксипропионат) (ПГБ) с молекулярной массой 460 кДа фирмы BIOMER (Германия) Тетрабутил-аммоний йодид $\{[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}]_4\text{I}\}$ применяли в процессе электроформования в качестве добавки для увеличения электропроводности формовочного раствора. Муравьиную кислоту (МК) добавляли для регулирования вязкости и электропроводности. Электроформование нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ осуществляли на опытной лабораторной установке ЭФВ-1 (Россия) при динамической вязкости раствора 9 Пз (0,9 Па·с), удельной объемной электропроводности $\sim 10^{-3}$ (Ом·м)⁻¹, объемном расходе формовочного раствора $(10-12) \cdot 10^{-5}$ г/с, напряжении электрического поля 15 кВ, расстоянии между электродами 18 см, диаметре капилляра 0,1 мм.

Распределение волокон из раствора ПГБ в ХФМ/МК (0,9:0,1) с тетрабутил-аммонием йодида (ТБАИ) по диаметрам исследовано методом световой микроскопии (оптический микроскоп МБИ-6). Теплофизические и термические (температуры начала термо- и термоокислительной деструкции) характеристики волокон на основе ПГБ получены с помощью дифференциально сканирующих калориметров ДСМ-2 (Россия) и Perkin Elmer Pyris 6 DSC (США).

Большое число факторов, ответственных за различные стадии ЭФ, ставит перед исследователями и технологами задачу выявления среди них наиболее значимых, доминирующих характеристик, изменение которых в наибольшей степени сказывается на структуре, морфологии, пористости и геометрии волокна [3]. Нами было изучено влияние электропроводности и вязкости на процесс ЭФ би-

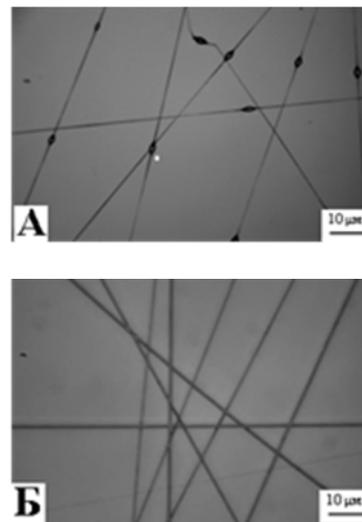
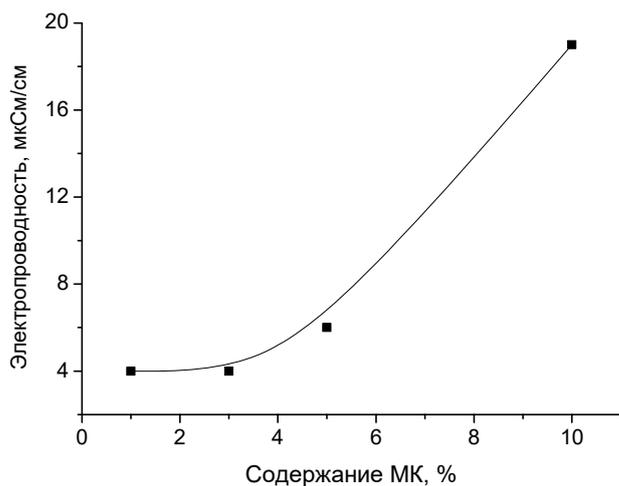


Рис. 1. Зависимость электропроводности раствора ПГБ в ХФМ от содержания МК. Оптические микрофотографии волокон ПГБ, полученных методом ЭФВП из 4 %(масс.) раствора полимера в ХФМ как в отсутствие (А), так и в присутствии ТБАИ (5 г/л) (Б)

нарного раствора ПГБ в хлороформе (ХФМ) [4]. В частности, было установлено, что низкая электропроводность раствора ПГБ препятствует образованию однородных по толщине волокон, что достаточно наглядно демонстрируется на рис. 1 (А и Б).

В связи с неоднородностью диаметра волокна и его характерными утолщениями, представляющими спорадически возникающие эллипсоподобные структуры, для увеличения электропроводности в полимерный раствор вводили соль ТБАИ, что позволило получить цилиндрические волокна без заметных узлов и утолщений. Однако высокое содержание электролита относительно концентрации полимера в растворе приводило к изменению свойств ПГБ и росту дефектности формируемых волокон ПГБ. Чтобы снизить концентрацию ТБАИ, в качестве дополнительной модифицирующей добавки в формовочный полимерный раствор была добавлена МК, что позволило снизить содержание соли в системе приблизительно в 5 раз. В данном случае введение МК как органического электролита приводило не только к возрастанию электропроводности раствора, но и создавало сольватирующий эффект, который усиливал диссоциацию соли и повышал электропроводность системы более чем на 400% (см. рис. 1).

Однако следует учесть, что введение кислоты как гидролитического агента в полимерный раствор приводит к развитию кислотного гидролиза ПГБ, разрыву основной цепи и, следовательно, к изменению его молекулярной массы. Для получения однородного по сечению волокна необходима оптимизация значений электропроводности путем подбора соответствующего электролита и его концентрации в формируемом растворе полимера, что было продемонстрировано нами на примере пары электролитов ТБАИ–МК.

На рис. 2 представлена зависимость диаметра волокна ПГБ от его электропроводности в ХФМ в присутствии электролита ТБАИ. В качестве агента, усиливающего электропроводность, использовалась МК. Для двух различных концен-

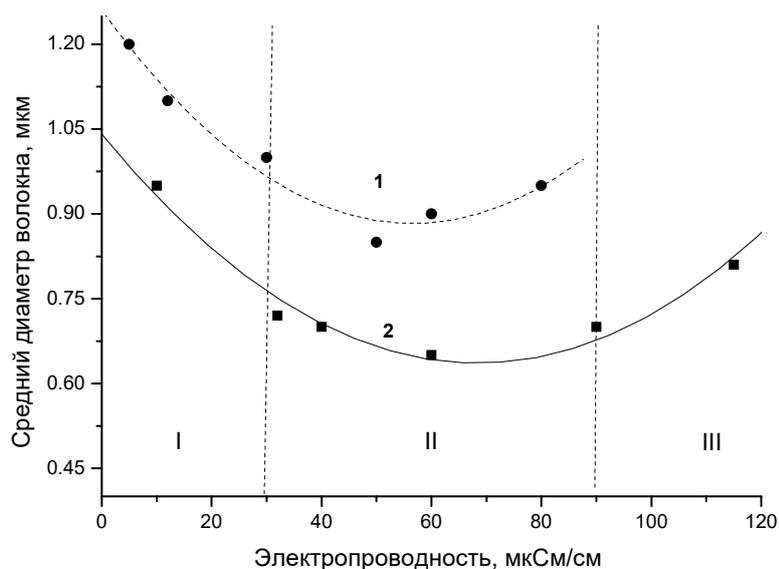


Рис. 2. Зависимость среднестатистического диаметра ультратонких волокон от электропроводности формовочного раствора ПГБ–хлороформ–электролит (ТБАИ) в присутствии МК: 1 — 3,2%; 2 — 5,3%

траций кислоты на кривых 1 и 2 наблюдаются минимумы зависимости среднего диаметра волокна от электропроводности, где наблюдается наиболее совершенная, цилиндрическая форма волокна с наименьшим диаметром.

Область значений электропроводности, расположенная слева от минимума < 30 мкСм/см (I), не позволяет получить строго цилиндрическую геометрию волокна, тогда как область значений этой характеристики справа от минимума > 90 мкСм/см (III) характеризуется формированием волокон ПГБ деформированного извилистого вида. Область значений электропроводности вблизи максимума для обеих кривых 50 и 70 мкСм/см (II), соответственно, обеспечивает формирование однородных по толщине волокон с минимальным количеством дефектов. Одной из ключевых характеристик процесса является вязкость формовочного раствора [5]. При низких значениях вязкости, в области концентраций ниже 4 %(масс.), в процессе ЭФ образовывалась смесь волокон и сферических частиц, тогда как повышение вязкости, соответствующей концентрации 10 %(масс.), приводило к прекращению процесса ЭФ. При использовании в качестве дополнительного электролита МК следует учитывать ее гидролитическое действие на ПГБ даже в условиях неводной среды, т. е. в органическом растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью. Кинетические кривые падения вязкости системы позволяют с учетом конечного времени получения волокна (от 30 до 45 мин) оценить падение средневязкостной молекулярной массы полимера при завершении процесса ЭФ, т. е. к моменту времени, когда ультратонкие волокна уже сформировались, а летучие компоненты, в том числе и гидролитический агент (МК), удалены в результате их испарения. Остаточное содержание ХФМ и МК в ультратонких волокнах составляло 0,011 и 0,014 %(масс.) соответственно.

Таким образом, характеристики полимерного раствора в значительной степени определяют геометрию и морфологию ультратонких волокон ПГБ, полученных методом ЭФ. Переход от каплеподобного продукта к фибриллярным структурам зависит от таких важных свойств формовочного раствора, как электропроводность и вязкость. Для получения цилиндрических волокон в раствор ПГБ в ХФМ вводили ряд модифицирующих низкомолекулярных добавок, таких как ТБАИ и МК, увеличивающих электропроводность системы. Кроме того, возрастание вязкости растворов путем увеличения концентрации и/или молекулярной массы полимера также приводит к улучшению однородности волокон по толщине и влияет на диаметр и ширину распределения ультратонких волокон по диаметру. Модификация растворов ионогенным электролитом (ТБАИ) и гидролитическим агентом (МК) снижает молекулярную массу полимера и приводит к возрастанию вязкости системы как отклик на гидролитический процесс. Полученные волокна рекомендованы для биомедицины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim I.-D.* // *Macromol. Mater. Eng.*, 2013. Vol. 298. P. 473.
2. *Ольхов А. А., Карпова С. Г., Иорданский А. Л., Староверова О. В., Rogovina С. З., Берлин А. А.* // *Химические волокна*, 2014. № 5. С. 50.
3. *Terada M., Marchessault R. H.* // *Int. J. Biol. Macromol.*, 1999. Vol. 25. P. 207.
4. *Ol'khov A. A., Staroverova O. V., Filatov Yu. N., et al.* // *Research progress in chemical physics and biochemical physics: Pure and applied science* / Eds. G. E. Zaikov, A. A. Berlin, K. Majewski, A. A. Pimerzin. — New York, NY, USA: Nova Science Publs., 2014. P. 319.
5. *Nezarati R. M., Eifert M. B., Cosgriff-Hernandez E.* // *Tissue Eng. Part C — Me.*, 2013. Vol. 19. No. 10. P. 810.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НА СЖАТИЕ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИ(МЕТ)АКРИЛОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Паламарчук А. А., Чистяков Е. М.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-12

EDN: FUCGNG

Полимербетоны представляют собой композиционные материалы, в которых отсутствует вода и вместо цементного теста используется полимерное связующее. В отличие от портландцементного бетона полимербетоны обладают более высокими прочностью на сжатие, изгиб, растяжение, ударной вязкостью, трещиностойкостью, морозостойкостью. Высокая прочность сцепления полимербетонов с обычным бетоном [1], быстрое отверждение делают перспективным их применение для ремонта строительных конструкций и взлетно-посадочных полос.

Эпокси(мет)акриловые связующие в полимербетонах характеризуются высокой скоростью набора прочности, высокой кислото- и щелочестойкостью и способны отверждаться в диапазоне температур от -25 до $+25$ °С, что позволит использовать материалы на их основе в суровых климатических условиях, условиях морского и тропического климата. Однако влияние состава эпоксидиановых эпокси(мет)акриловых смол и температуры отверждения на физико-механические свойства и показатели набора прочности, такие как время потери текучести и эффективная константа скорости набора прочности, до настоящего времени остались без внимания исследователей.

На первом этапе с использованием неразрушающего ударно-импульсного метода контроля прочности (ГОСТ 22690) было изучено влияние температуры отверждения ($+20$, $+6$ и -25 °С) на кинетику набора прочности при сжатии полимербетона на основе эпокси(мет)акриловых смол эпоксидианового типа, представляющей собой 60%-ный раствор метакрилированного эпоксидианового полимера в олигоэфиракрилатах.

В результате было установлено, что при понижении температуры от $+20$ до $+6$ °С эффективная константа скорости набора прочности снижается, а при -25 °С резко увеличивается при отверждении. В свою очередь предельная прочность на сжатие, напротив, сначала повышается от 47,4 до 62,8 МПа, а затем снижается до 58,9 МПа. Для снижения выраженного нежелательного влияния температуры на свойства полимербетона было предложено ввести в состав связующего метилметакрилат. Было показано, что при соотношении метилметакрилат/эпокси(мет)акриловая смола (%(масс.)), равном $(25-35)/(65-75)$, прочность на сжатие, близкая к предельной, достигается за 2–4 ч при любых температурах отверждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shiravi M. M., Eftekhar M. R. // Innovative Infrastructure Solutions, 2023. Vol. 8. P. 52.

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНЫХ БИОКОМПОЗИТОВ, НА ПРОЦЕССЫ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ

Пантюхов^{1,2} П. В., Ольхов^{1,3} А. А., Масталыгина^{1,2} Е. Е., Купинский¹ Н. Г.,
Абушахманова¹ З. Р., Анпилова^{1,2} А. Ю., Попов^{1,2} А. А.

¹ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва

²ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

³ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-13

EDN: CENONI

Биокомпозиционные полимерные материалы известны начиная с 1970-х гг. благодаря работам английского ученого Геральда Гриффина [1], предложившего добавлять крахмал в полиэтилен с целью повышения биоразлагаемости последнего. О том, что полиэтилен разлагается в естественных условиях крайне долго, было известно и до работ Гриффина, однако детальные научные исследования биодеструкции полиолефинов проводились уже в 1980-х гг. в Швеции профессором А. Альбертссон [2, 3]. А в 1994 г. исследователями из Японии впервые были изучены полимерные изделия, пролежавшие в окружающей среде более 32 лет [4]. Образцы не были изучены и специально подготовлены перед закладкой в грунт, однако была примерно известна дата, когда они оказались в окружающей среде. За 32 года образцы не претерпели значимых изменений в своей структуре, оставшись целыми и стабильными. Это лишний раз побудило ученых создавать материалы, способные разрушаться в окружающей среде быстрее, чем это происходит с обычными синтетическими полимерами. Очевидный вариант решения экологической проблемы — синтез новых биоразлагаемых полимеров — не принес ожидаемых результатов. Стоимость таких биоразлагаемых полимеров, как поликапролактон, полибутилен адипат терефталат, полибутилен адипат сукциннат, в несколько раз выше, чем у традиционных полиолефинов. Чуть более дешевый полилактид не разлагается при температуре ниже 60 °С, что позволяет судить о нем как о небiorазлагаемом в условиях Российского климата. Другим направлением работы является создание биокомпозиционных материалов, состоящих из полиолефиновой матрицы, наполненной биоразлагаемым наполнителем. В России такие материалы разрабатывались в научных организациях начиная с 2000-х гг. [5–11]. Несмотря на очевидную научную значимость этих работ, все же неясно, какие факторы структуры и состава в какой степени влияют на биоразлагаемость биокомпозитивов. В древнеиндийской притче «Слепые и слон» повествуется о слепых людях, которые трогают разные части тела слона, но при этом только какую-то одну из них, например бок, хобот или бивень, в результате начинают спорить друг с другом, поскольку каждый описывает слона по-разному. Примерно также обстоит дело с исследованием факторов, влияющих на деградацию биокомпозитивов. Актуальной является задача обобщения и сопоставления имеющейся информации, чтобы на первом

этапе всесторонне понимать механизм биодegradации, а на втором этапе уже управлять этой системой, добиваясь требуемой скорости биоразложения при сохранении оптимальных эксплуатационных характеристик материала [12].

Были подобраны факторы, способные оказывать влияние на процесс биодegradации, далее они были распределены на 6 групп. Факторы, влияющие на биоразлагаемость биокomпозитов на основе полиолефиновых матриц:

1. Строение макромолекул полиолефинов
 - Химическая структура основной цепи
 - Роль конформации (степень кристалличности)
 - Микротаkтичность
 - Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение
 - Доля инородных мономерных звеньев
2. Компатибилизаторы
 - Полимерные
 - Низкомолекулярные
3. Наполнители
 - Химический состав
 - Содержание (концентрация)
 - Размер
 - Форма
 - Модификация
4. Оксодобавки
5. Технология изготовления
 - Экструзия, литье под давлением, прессование, полив
 - Закалка и отжиг
6. Условия биоразложения
 - Предварительное фотоокисление
 - Климатическая зона
 - Внесение дополнительных биодеструкторов.

Влияние некоторых из данных факторов было изучено ранее. Например, в работе [8] изучалось влияние микротаkтичности на биоразлагаемость биокomпозитов. Добавление сополимера этилена с винилацетатом в полимерную матрицу, используемого в качестве компатибилизатора, привело к повышению биоразлагаемости биокomпозитов [13, 14]. В другой работе изучалось влияние формы и размера частиц наполнителей на биоразлагаемость [15]. Влиянию содержания наполнителя на биоразлагаемость посвящено множество работ [16], но вывод достаточно очевидный — чем больше биоразлагаемого наполнителя, тем более биоразлагаемым является биокomпозит [17]. При этом структура распределения фаз также имеет большое значение: при низком содержании наполнителя, когда он еще не начинает формировать собственную фазу, биоразлагаемость биокomпозита невысока. Как только образуется взаимопроникающая структура фаз, резко повышается биоразлагаемость всей системы [18]. Важную роль в процессе биоразложения полимерной матрицы влияет длина исходных макромолекул, которые микроорганизмам предстоит разрушать: очевидно, чем выше молекуляр-

ная масса полимера, тем хуже он будет разлагаться. Не исследовано пока влияние степени ориентации изделий из биокомпозитов на биоразлагаемость, а также влияние термической обработки. Особое внимание следует уделить оксодобавкам, которые ускоряют фрагментацию полимерной матрицы на первом этапе деструкции, однако затем могут подавлять почвенную микробиоту за счет присутствия тяжелых металлов. В недавней работе было показано, что скорость биоразложения биокомпозитов зависит от климатических условий; так, в Коста-Рике скорость биоразложения была почти в 10 раз выше, чем в России [19]. Предварительная абиотическая окислительная деструкция материала должна способствовать его скорейшему биоразложению [20]. Перспективной является идея внесения в почву дополнительных биодеструкторов, специфичных для биокомпозитов, однако исследования в этом направлении только предстоят.

Таким образом, обобщение факторов и выявление степени их влияния на биоразлагаемость является насущной проблемой, решение которой не может быть простым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Griffin G. J. L.* Biodegradable fillers in thermoplastics // *Fillers and reinforcements for plastics* / Eds. R. D. Deanin, R. N. Schott. — *Advances in chemistry ser.* — American Chemical Society, 1974. Vol. 134. P. 159–170.
2. *Albertsson A.-C., Andersson S. O., Karlsson S.* The mechanism of biodegradation of polyethylene // *Polym. Degrad. Stabil.*, 1987. Vol. 18. No. 1. P. 73–87.
3. *Albertsson A.-C., Karlsson S.* The three stages in degradation of polymers — polyethylene as a model substance // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988. Vol. 35. P. 1289–1302.
4. *Ohtake Y., Kobayashi T., Asabe H., Murakami N., Ono K.* Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995. Vol. 56. No. 13. P. 1789–1796.
5. *Сычугова О. В.* Структура и биодеградация микромицетами смесей сополимера этилен-винилацетат с термопластичным крахмалом: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2004.
6. *Шериева М. Л.* Биоразлагаемые композиции на основе полиэтилена высокой плотности и крахмала: Дис. ... канд. техн. наук. — Нальчик, 2005.
7. *Хватов А. В.* Структура, свойства и биодеструкция композиций на основе полиэтилена и природных добавок: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2009.
8. *Луканина Ю. К.* Роль химической структуры полипропиленов в биодеградации их композиций с целлюлозосодержащими материалами: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2011.
9. *Алексамян К. В.* Биоразлагаемые композиции на основе природных полисахаридов и их производных с синтетическими полимерами: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2012.
10. *Пантюхов П. В.* Особенности структуры и биодеградация композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2013.

11. *Масталыгина Е. Е.* Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций — полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2016.
12. *Пантюхов П. В., Масталыгина Е. Е., Абушахманова З. Р., Купинский Н. Г., Попов А. А.* Открытые вопросы в области биоразложения биокomпозиционных материалов // ПЛЕХАНОВСКИЙ НАУЧНЫЙ БЮЛЛЕТЕНЬ, 2023. № 2(24). С. 56–61.
13. *Пантюхов П. В., Монахова Т. В., Попов А. А.* Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей. Структура и свойства // БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ Ж., 2012. Т. 19. № 2. С. 111–117.
14. *Пантюхов П. В., Монахова Т. В., Попов А. А., Русанова С. Н.* Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей. Структура и свойства // ВЕСТНИК КАЗАНСКОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА, 2012. Т. 15. № 13. С. 177–182.
15. *Zykova A. K., Pantyukhov P. V., Popov A. A., Kolesnikova N. N., Monakhova T. V.* Influence of filler particle size on physical properties and biodegradation of biocomposites based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers // J. Polym. Environ., 2018. Vol. 26. No. 4. P. 1343–1354.
16. *Mastalygina E. E., Popov A. A., Pantyukhov P. V.* Effect of biobased fillers nature on biodeterioration of hybrid polyethylene composites by mold fungi // IOP Conf. Ser. — Mat. Sci., 2017. Vol. 213. P. 012011.
17. *Zykova A. K., Pantyukhov P. V., Popov A. A., Monakhova T. V.* Degradation kinetics of ethylene–octene copolymer / wood flour biocomposites in dependence to filler content // IOP Conf. Ser. — Mat. Sci., 2017. Vol. 213. P. 012012.
18. *Shelenkov P. G.; Pantyukhov P. V., Krivandin A. V., Popov A. A., Khaidarov B. B., Poletto M.* Biocomposites based on polyethylene/ethylene–vinyl acetate copolymer/cellulosic fillers // J. Composites Science, 2024. Vol. 8. P. 464.
19. *Zykova A. K., Pantyukhov P. V., Mastalygina E. E., Popov A. A., Chaverri-Ramos C., Nikolaeva S. G., Saavedra-Arias J. J., Wortman S. E., Poletto M.* Biocomposites of low-density polyethylene plus wood flour or flax straw: biodegradation kinetics across three environments // Polymers, 2021. Vol. 13. No. 13. P. 2138.
20. *Пантюхов П. В., Хватов А. В., Монахова Т. В., Попов А. А., Колесникова Н. Н.* Деструкция материалов на основе ПЭВД и природных наполнителей // ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ, 2012. Т. 2. С. 40–42.

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НЕНЬЮТОНОВСКОЙ ПСЕВДОПЛАСТИЧНОЙ КАПЛИ ПРИ ТЕЧЕНИИ ПРОСТОГО СДВИГА

Рошин¹ Д. Е., Патлажан^{1,2} С. А., Кравченко² И. В.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail roschin.d.e@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-14

EDN: CHYJXE

Изучение динамического поведения капель с различной реологией при различных типах течений является важной задачей как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения приложений. Среди процессов, важную роль в которых играет деформационное поведение капель, можно выделить создание эмульсий, формирование микроволокон, переработку полимеров. В последние десятилетия интерес к динамике микрокапель также обусловлен быстрым развитием капельной микрофлюидики, где контролируемое деформирование и разрыв капель являются обязательным условием для успешного создания микрожидкостных приборов. Большая часть жидкостей, с которыми приходится иметь дело в приложениях, являются неньютоновскими. Одним из важных классов таких сред являются псевдопластичные жидкости, вязкость которых падает с ростом скорости сдвига. К таким жидкостям, например, относятся разбавленные растворы полимеров жесткоцепных полимеров и ряд биологических жидкостей, в частности кровь. Данная работа посвящена изучению методами численного моделирования динамики деформации псевдопластичной капли при течении простого сдвига.

Рассматривается двумерная псевдопластичная капля начального радиуса R , которая вместе с несовместимой с ней Ньютонической сплошной средой помещена в зазор ширины w между параллельными плоскостями, движущимися в противоположные стороны со скоростью U . Параметр конфинмента $g = 2R/w$ принят равным 0,8.

Вязкость окружающей каплю жидкости оставалась постоянной и равной η_c , в то время как вязкость капли рассчитывалась с использованием соотношения Карро-Ясуда, которое успешно моделирует уменьшение вязкости псевдопластичной жидкости с увеличением скорости сдвига:

$$\eta_d(I_2) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (2\lambda I_2)^2]^{\frac{n-1}{2}}. \quad (1)$$

Поскольку при сдвиговом течении капли может формироваться сложное вихревое течение, то в формулу (1) вместо скорости сдвига подставлен второй инвариант $I_2 = \sum_{i,j} (2D_{ij}D_{ji})^{1/2}$ тензора скорости деформаций

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T].$$

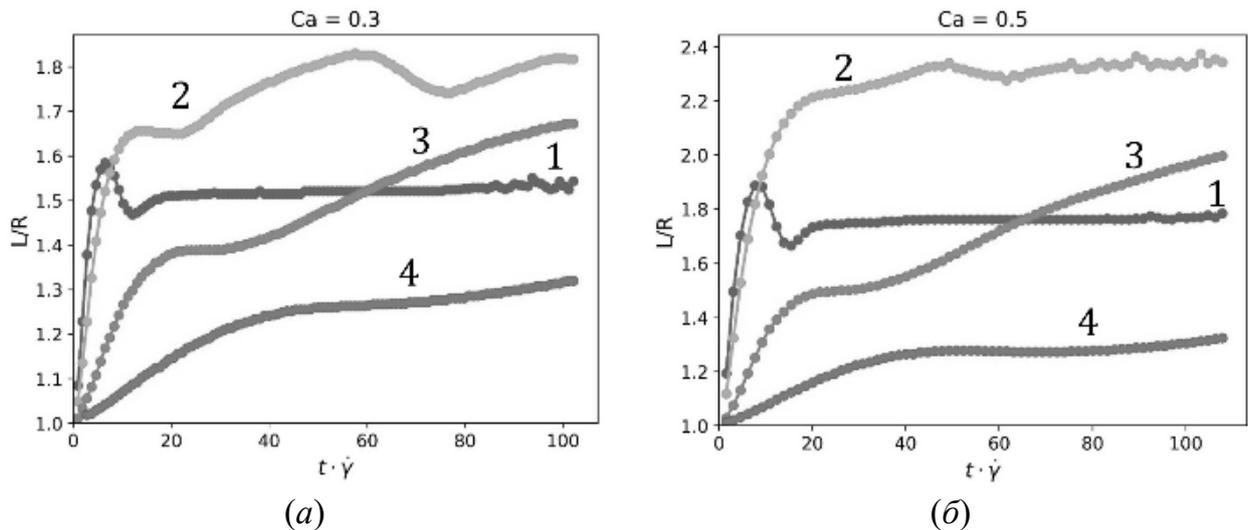


Рис. 1. Эволюция относительного удлинения псевдопластичных капель во времени для $Ca = 0,3$ (а) и $0,5$ (б): 1 — $n = 0,26$; 2 — $0,5$; 3 — $0,7$; 4 — $n = 0,9$

Параметры данного соотношения находили путем фитирования кривой вязкости, экспериментально измеренной в ИНХС РАН для 0,2%-ного водного раствора ксантановой камеди.

Динамическое поведение границы раздела фаз отслеживалось с помощью метода объема жидкости, а поля скоростей и давлений рассчитывались путем численного решения уравнений Навье-Стокса совместно с условием непрерывности для несжимаемой жидкости. Решение проводилось с использованием открытой вычислительной платформы OpenFoam, реализованной на базе метода конечных объемов. В работе варьировались капиллярное число

$$Ca = \frac{\eta_c \dot{\gamma} w}{2\sigma},$$

где $\dot{\gamma} = 2U/w$; интервал изменения капиллярного числа составил $0,1 < Ca < 0,5$. Различные псевдопластичные жидкости моделировались путем изменения показателя степени n в соотношении (1), значения которого варьировались от $n = 0,26$ до $0,9$. Наименьшее значение n соответствовало 0,2%-ному раствору ксантановой камеди.

На рис. 1 приведены зависимости относительного удлинения капли от времени для различных значений показателя n и капиллярных чисел $0,3$ (рис. 1, а) и $0,5$ (рис. 1, б). Видно, что изменение показателя степени n приводит к качественно различным типам динамическому поведению капли. Так, для $n = 0,26$ и $0,5$ наблюдаются затухающие колебания, в то время как для $n = 0,7$ и $0,9$ имеет место постепенное нарастание удлинения со временем. С ростом капиллярного числа качественные характеристики динамического поведения сохраняются. Однако происходит более быстрое затухание деформационных колебаний для $n = 0,26$ и $0,5$.

Угол ориентации различных псевдопластичных капель также по-разному изменяется во времени. Рисунок 2 показывает, что изменение капиллярного числа и показателя степени n не оказывают существенного влияния на стационарное значение угла ориентации капли. Однако от значений этих параметров существ-

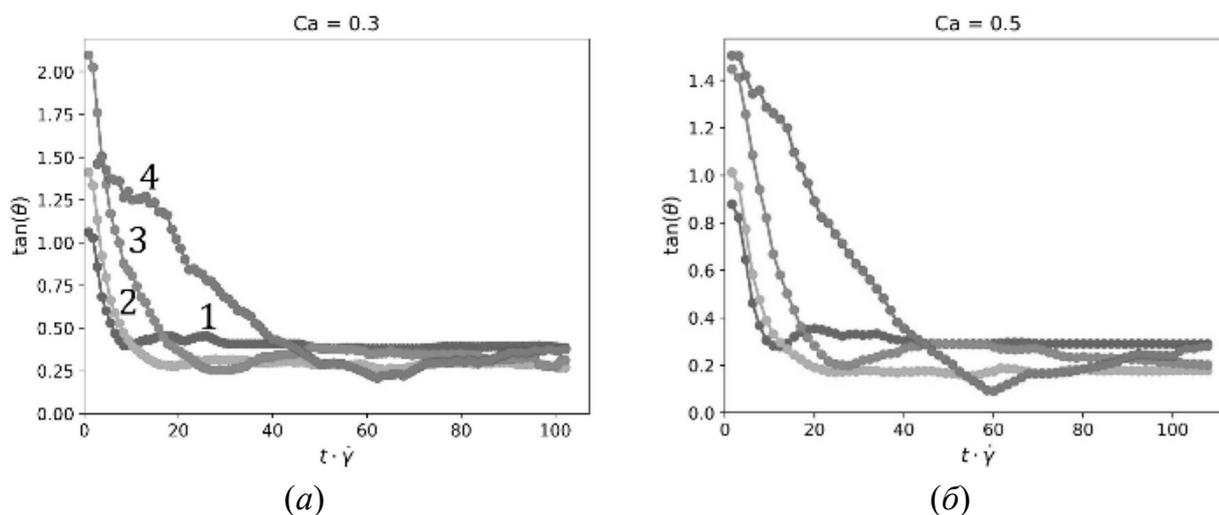


Рис. 2. Зависимость тангенса угла ориентации капли от времени для $Ca = 0,3$ (а) и $0,5$ (б): 1 — $n = 0,26$; 2 — $0,5$; 3 — $0,7$; 4 — $n = 0,9$

венно зависит динамическое поведение капель. Так, для больших значений n наблюдается более медленное уменьшение угла ориентации. Стоит также отметить, что положение минимума на зависимости угла ориентации от времени совпадает с положением плато на кривых удлинения при $n = 0,7$ и $0,9$ (см. рис. 1). Это говорит о наличии промежуточного неустойчивого состояния равновесия, выход из которого происходит путем небольшого поворота капли против часовой стрелки.

Наблюдаемые особенности динамики деформационного поведения псевдопластичной капли объясняются неоднородностью распределения вязкости внутри капли. Чтобы продемонстрировать это, были исследованы изменения во времени вязкостей усредненных как по объему, так и по тонкому слою вблизи границы рассматриваемых псевдопластичных капель. Усреднение вязкости капли в окрестности ее границы проводилось по причине того, что деформационное поведение капли связано с граничным условием непрерывности сдвиговых напряжений на границе раздела фаз, которые включают в себя как вязкость внешней жидкости, так и вязкость капли на межфазной границе. Показано, что существенное отличие поверхностной вязкости от объемной характерно только для псевдопластичной капли с наименьшим показателем степени модели Карро-Ясуда, $n = 0,26$, который соответствует $0,2\%$ -ному раствору ксантановой камеди. Это свидетельствует о сильно неоднородном распределении вязкости внутри капли. Стоит также заметить, что увеличение показателя степени n приводит к существенному увеличению отношения вязкости вне зависимости от метода усреднения. Это закономерно приводит к существенно меньшему значению относительного удлинения, наблюдаемому на рис. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-29-00411).

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Смыслов^{1,2} Р. Ю., Горшкова³ Ю. Е., Некрасова¹ Т. Н., Махаева⁴ Д.,
Ирмухаметова⁴ Г. С., Хуторянский⁵ В. В.

¹НИЦ «Курчатовский институт»—ПИЯФ—ИВС, Санкт-Петербург, Россия

²Петербургский институт ядерной физики, НИЦ КИ, Гатчина, Россия

³Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

⁴Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan

⁵Reading School of Pharmacy, University of Reading, United Kingdom

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-15

EDN: CICKLF

В последние десятилетия особый интерес исследователей направлен на изучение физико-химического поведения рН- и термочувствительных полимеров в процессе их взаимодействия с поликарбоновыми кислотами в водных растворах, сопровождающееся образованием интерполимерных комплексов (ИПК). Такие поликомплексы обладают рядом уникальных физико-химических свойств и перспективны для использования в различных областях фармацевтики, медицины, биотехнологии, мембранной технологии и др. [1–3].

Интерполимерные комплексы с участием поли-алкил-оксазолинов перспективны в качестве основы для доставки труднорастворимых низкомолекулярных лекарственных соединений. В качестве второго полимерного компонента можно предложить использовать гидрогели на основе редкосшитых акриловых полимеров (РАП). Полимеры акриловой кислоты, сшитые полиалкильными эфирами сахаров или спиртов (карбополы или карбомеры), способны образовать рыхлую надмолекулярную структуру гидрогеля, компактность которой можно контролировать с помощью сетки водородных связей с поли-алкил-оксазолиновой компонентой.

Линейные поли(2-метил-2-оксазолин) и поли(2-пропил-2-оксазолин) были синтезированы методом кислотного гидролиза (100 °С, 14 ч) коммерчески доступного поли(2-этил-2-оксазолина) до полиэтиленimina и последующим его ацилированием уксусным и масляным ангидридами (схема 1). Образование поли(2-метил-2-оксазолина) и поли(2-пропил-2-оксазолина) было подтверждено методами ¹Н-ЯМР и ИК-спектроскопии.

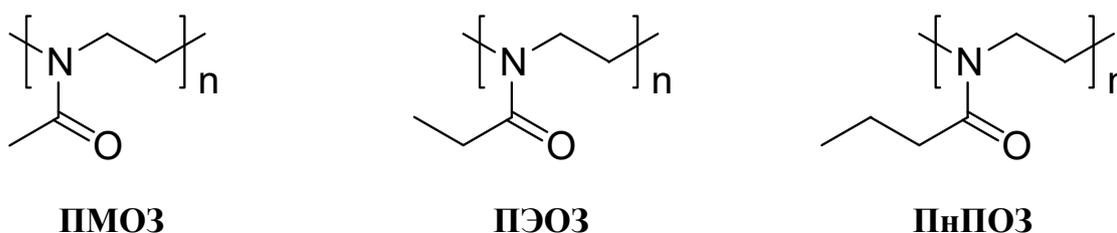


Схема 1. Химическая структура линейных поли-2-алкил-2-оксазолинов: поли-2-метил-2-оксазолина (ПМОЗ), поли-2-этил-2-оксазолина (ПЭОЗ) и поли-2-н-пропил-2-оксазолина (ПнПОЗ)

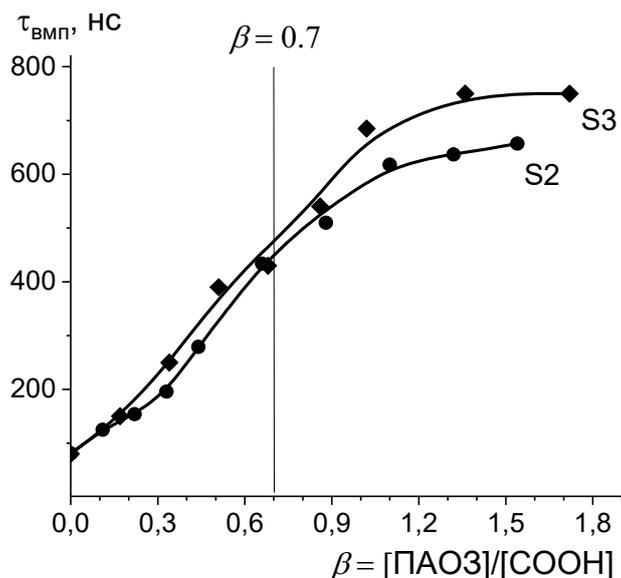


Рис.1. Времена релаксаций ИПК в воде для S2 и S3

Для выявления особенностей формирования, в частности определения времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность полиметакриловой кислоты, образующей ИПК в воде и метаноле, был использован метод поляризованной люминесценции (ПЛ). Методом ПЛ исследованы три типа ИПК: {ПМОЗ / ПМАК*} (S1), {ПЭОЗ / ПМАК*} (S2) и {ПнПОЗ / ПМАК*} (S3).

На рис. 1 приведены зависимости наносекундных времен релаксации, $\tau_{\text{ВМП}}$, макромолекул ПМАК* в воде при добавлении раствора поли-2-алкил-2-оксазолина с молекулярной массой *ca.* 505 кг/моль с разными боковыми группами: метильной и этильной при различных соотношениях взаимодействующих компонент (ср. кривые S2 и S3 соответственно). Как следует из приведенных на рис. 1 данных, добавление ПАОЗ к раствору поликислоты приводит к резкому возрастанию значений $\tau_{\text{ВМП}}$, т. е. уменьшению подвижности участков цепей поликислоты. Это указывает на взаимодействие с макромолекулами поли-2-алкил-оксазолина и формирование ИПК. Ключевым фактором в образовании ИПК между ПМАК* и ПАОЗ являются Н-связи между неионизованной протоно-донорной карбоксильной группой (COOH) и карбонильным кислородом ПАОЗ.

Выявлено критическое значение pH для формирования ИПК. Методами УФ-спектроскопии и капиллярной вискозиметрии определены значения $\text{pH}_{\text{крит}}$ для ИПК, образованных на основе водных растворов ПАОЗ и ПМАК с мольной концентрацией, c_{M} : 0,002, 0,01 и 0,05 М. Повышение концентрации полимеров в растворе приводит к сдвигу значений $\text{pH}_{\text{крит}}$, для ИПК на основе ПЭОЗ с увеличением величины c_{M} от 0,002 М до 0,05 М величина $\text{pH}_{\text{крит}}$ увеличивается от 4,4 до 5,5. А в ряду ИПК на основе ПМОЗ, ПЭОЗ и ППОЗ для $c_{\text{M}} = 0,05$ М величина $\text{pH}_{\text{крит}}$ растет так: $5,2 < 5,5 < 6,5$. Обнаруженная закономерность связана с изменением природы алкильного заместителя, т. е. в ряду: метил-, этил- и *n*-пропил происходит усиление гидрофобных взаимодействий.

Для водных растворов ИПК {ПАОЗ/ПМАК} методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) показано, что крупные полимерные надмолекулярные структуры (НМС) образуются из индивидуальных макромолекул (рис. 2). Интенсивность рассеяния в нулевой угол, $I(0)$, водных растворов ИПК {ПАОЗ/ПМАК} возрастает в ряду увеличения гидрофобности бокового звена: метил, этил и *n*-пропил. Этот эффект связан с наличием у мономерных звеньев ПМАК α -метильной группы, которая способствует гидрофобным взаимодействиям в ИПК {ПАОЗ/ПМАК}, стабилизирующим сеть водородных связей. Распределение по размерам рассеивающих частиц $P(r)$ указывает на то, что значения радиуса гирации (R_{gp}) и максимального размера (D) ИПК возрастают с увеличением длины алкильного радикала ПАОЗ. Образованные ИПК можно аппроксимировать с определенной степенью точности эллипсоидом вращения, в котором величина D_p — полярный диаметр; причем $D_p = D$.

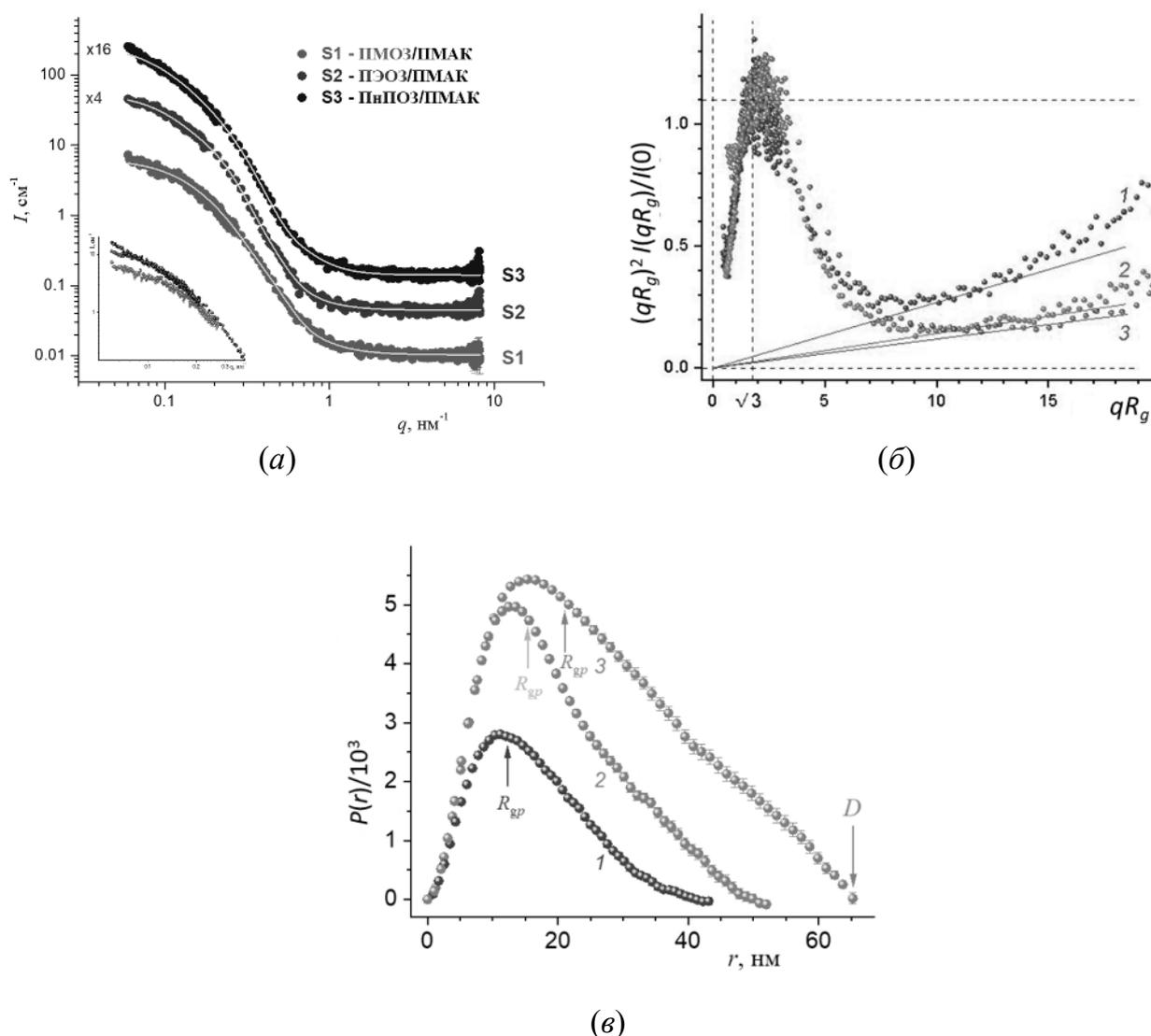


Рис. 2. Кривые МУРР в двойных логарифмических координатах (а) и в представлении Кратки (б), функция распределения по расстояниям (в) для S1 (1), S2 (2) и S3 (3). Сплошные линии — результат аппроксимации функцией Бокажа

Структурные параметры S1, S2 и S3, полученные на основе данных МУРР

Параметр	ПМОЗ/ПМАК	ПЭОЗ/ПМАК	ППОЗ/ПМАК
D_p (nm)	44 ± 1	53 ± 1	65 ± 1
D_{eq} (nm)	11,2	13,5	15,3
R_{gp} (nm)	$12,4 \pm 0,2$	$15,3 \pm 0,2$	$21,2 \pm 0,2$
R_{gG} (nm)	$11,1 \pm 0,1$	$13,7 \pm 0,6$	$16,0 \pm 2,3$
R_g (nm)	$12,1 \pm 0,1$	$15,3 \pm 0,2$	$16,5 \pm 0,2$
$n = 4 + 2\beta$	—	$4,7 \pm 0,03$	$4,31 \pm 0,03$
$n = 6 - d_s$	$3,986 \pm 0,003$	—	—

Максимальное значение диаметра в экваториальной плоскости, D_{eq} , можно оценить в первом приближении как величину r , при которой функция $P(r)$ принимает максимальное значение (см. рис. 2, *в*). Кроме того, системы S1–S3 обладают конформационной гибкостью, поскольку в представлении Кратки (см. рис. 2, *б*) наблюдается отклонение положения вершины пика от координат $(\sqrt{3}; 1,1)$, которое характерно для глобулярных частиц. Стоит отметить, что S1 имеет четкую границу с водой ($n = 4$), в то время как два других ИПК — диффузную поверхность ($n > 4$), что определено из аппроксимации кривых МУРР моделью Бокажа (сплошные линии на рис. 2а и данные в таблице).

Полиаксазолины могут быть также успешно использованы для получения разветвленных полимеров. Звездообразные восьмилучевые поли(2-алкил-2-оксазолин)ы с каликс[8]ареновым центром ветвления и различным порядком присоединения полиоксазолиновых лучей к каликсареновому макроциклу (рис. 3) были синтезированы с использованием подхода: «прививка от полифункционального инициатора» (grafting from) на основе каликсареновых инициаторов сульфонилахлоридного типа I и II.

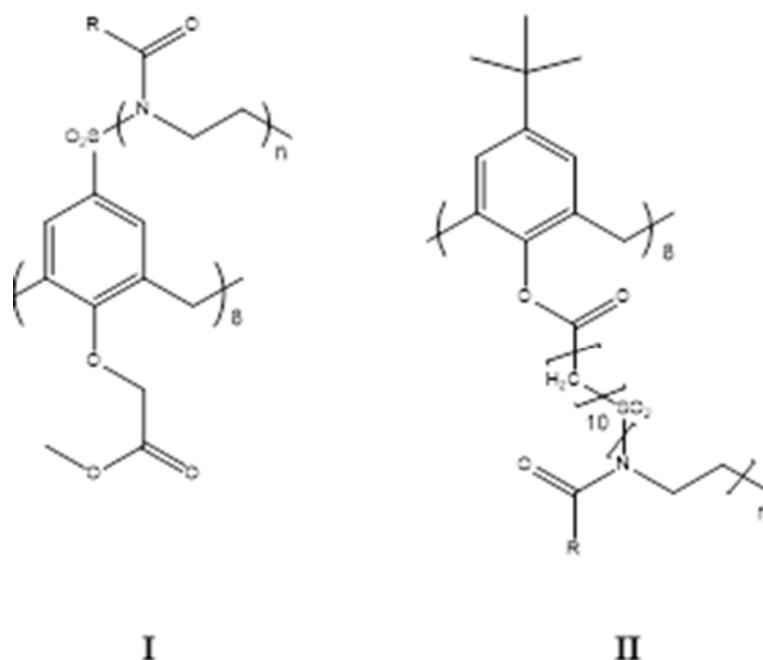
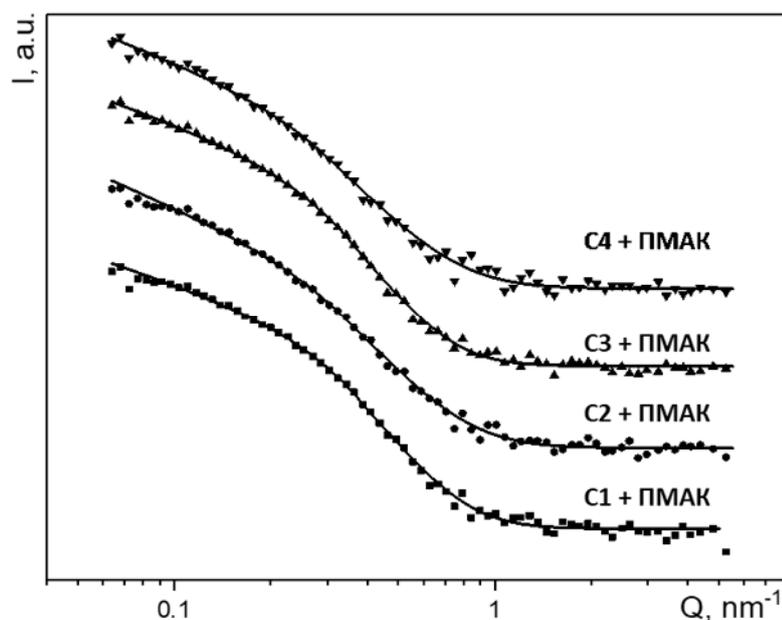


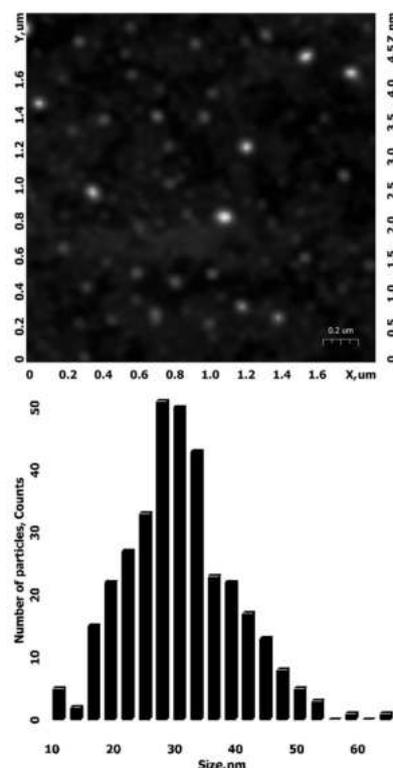
Рис. 3. Структуры формулы синтезированных каликсаренов

Полифункциональный инициатор для синтеза полимеров общей структуры I с сульфонилхлоридными иницирующими группами, введенными в верхний обод каликсаренового макроцикла, был синтезирован из коммерчески доступного трет-бутил-каликс[8]арена в ИВС группой проф. А. В. Теньковцева. Полифункциональный инициатор для синтеза полимеров общей структуры II с сульфонилхлоридными иницирующими группами, введенными в нижний обод каликсаренового макроцикла, был синтезирован в соответствии с принципиально новым подходом, предполагающим использование бифункционального алифатического спейсера. Молекулярные массы линейных поли(2-оксазолин)ов были определены методом гель-проникающей хроматографии, среднечисленные молекулярные массы лучей звездообразных полимеров были определены методом ^1H ЯМР спектроскопии.

Размерность ИПК каликсаренов (C1 — инициатор I с мономером 2-этил-2-оксазолин, C2 — инициатор I с мономером 2-изопропил-2-оксазолин, C3 — инициатор II с мономером 2-этил-2-оксазолин, C4 — инициатор II с мономером 2-изопропил-2-оксазолин) с ПМАК определена по данным малоуглового нейтронного рассеяния (МУРН) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 4). Наиболее компактным является ИПК C1 + ПМАК с радиусом гирации $R_g = 12$ нм. Для других комплексов значение R_g определено как 13 нм из аппроксимации кривых МУРН обобщенной моделью Гинье–Пород. Увеличение размеров ИПК подтверждается и определенным из АСМ средним диаметром из распределения по размерам: 31,8(11) нм для C1 + ПМАК, 33,0(8) нм для C2 + ПМАК, 35,5(11) нм для C3 + ПМАК и 34,8(11) нм для C4 + ПМАК.



(a)



(b)

Рис. 4. Кривые МУРН для ИПК каликсаренов C1–C4 с ПМАК (a), морфология поверхности и распределение по размерам для ИПК C1 + ПМАК (b)

Для подтверждения роли гидрофобных взаимодействий в формировании ИПК необходимо провести дальнейшее изучение взаимодействия с полиакриловой кислотой (ПАА), в мономерном звене которой отсутствуют α -метильные группы. Предыдущие исследования показали возможность образования комплексов ПАОЗ со слабосшитой полиакриловой кислотой (Carborol). Следовательно, в качестве второго полимерного компонента можно рассматривать гидрогели на основе редкосшитого акрилового полимера (РАР). Интерес к подобному исследованию связан с тем, что полиакриловая кислота, сшитая полиалкиловыми эфирами сахаров или спиртов (карбополами или карбомерами), способна формировать рыхлую НМС гидрогеля. Компактность такой НМС может регулироваться сетью водородных связей с ПАОЗ-компонентом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хуторянский В. В., Смыслов Р. Ю., Якиманский А. В. // Высокомолек. соед. Сер. А, 2018. Т. 60. № 5. С. 357–383. doi: 10.1134/S2308112018050085.
2. Nekrasova T., Nazarova O., Vlasova E., Fischer A., Zolotova Y., Bezrukova M., Panarin E. // Polymers, 2022. Vol. 14. P. 407. doi: 10.3390/polym14030407.
3. Khutoryanskaya O. V., Potgieter M., Khutoryanskiy V. V. // Soft Matter, 2010. Vol. 6. No. 3. P. 551–557. doi.org/10.1039/B918007A

БИОДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ АСКОМИЦЕТОВ-ДЕСТРУКТОРОВ

Тертышная¹ Ю. В., Позднякова² Н. Н.

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов — обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра «Саратовский научный центр Российской академии наук», Саратов

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-16

EDN: CLAPUA

Применение полимерных материалов (ПМ) в различных отраслях народного хозяйства постоянно увеличивается, что в итоге приводит к возникновению экологической проблемы — утилизации ПМ отходов. Основным источником пластиковых отходов — это упаковка, которую производят в основном из синтетических полимеров. К таким полимерам относится полиэтилентерефталат (ПЭТ), который широко используется в текстильном производстве, а также в индустрии пластиковой упаковки, в частности бутылок. Он плохо и долго разрушается в естественной среде, по разным оценкам до 250 лет, что создает угрозу экологической безопасности [1, 2].

Биодеградация — это процесс разрушения материала, катализатором которого являются ферменты и метаболиты микроорганизмов. Разнообразие и активность ферментных систем, а также их лабильность позволяют микроорганизмам использовать в качестве источников питания как природные, так и синтетические полимеры [3]. Например, показана возможность биодеградации полистирола при длительной инкубации с чистыми культурами бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes* и микромицетом *Aspergillus niger* [4]. Под действием ферментов микромицетов меняются свойства поверхности ПМ, их прочность и химическая структура. Биодеградация ПЭТ микромицетами под действием секретируемых ферментов — процесс, при котором определенные виды грибов способны использовать ПЭТ в качестве источника питания и расщеплять его макромолекулы с помощью гидролаз и оксигеназ. В результате гидролитического расщепления происходит образование более коротких фрагментов макроцепей ПЭТ, которые затем подвергаются полной трансформации микроорганизмами.

Цель данного исследования — изучить возможность биодеградации ПЭТ аскомицетами четырех различных видов при условии использования ПЭТ в качестве единственного источника углерода. Следует отметить, что *Lecanicillum aphanocladii* впервые исследуется в качестве биодеструктора ПЭТ.

Объектом исследования служил промышленный ПЭТ, образцы которого были вырезаны из бутылок и подвержены стерилизации этиловым спиртом в течение 60 мин. Толщина образцов составляла 350–400 мкм.

Для микробиологического исследования использовали штаммы аскомицетов (Коллекция ИБФРМ РАН): *Lecanicillum aphanocladii* Zare & W. Gams (IBPPM 542), *Fusarium oxysporum* (IBPPM 543), *Talaromyces sayulitensis* (IBPPM 664)

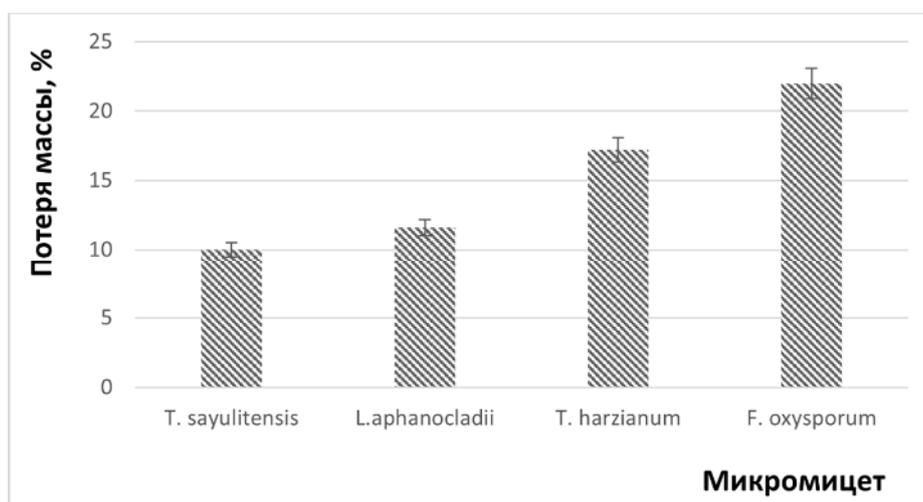


Рис. 1. Потеря массы образцами ПЭТ после микробиологического теста в течение 30 сут

и *Trichoderma harzianum* (Институт проблем экологии и эволюции РАН). Эксперимент был проведен при температуре 24 °С в течение 30 сут. После микробиологического теста были определены следующие характеристики: потеря массы ПЭТ, накопление биомассы, теплофизические свойства полимера, морфология поверхности образцов ПЭТ, химическая структура.

Весовым методом были получены результаты потери массы образцами ПЭТ (рис. 1) и накопления массы сухого мицелия. Определено, что все микромицеты, используемые в эксперименте, являются биодеструкторами ПЭТ. Однако степень трансформации ПЭТ зависит от штамма микромицета.

Наибольшая активность зафиксирована у *Fusarium oxysporum*: величина потери массы Δm составила 22 % (масс.) и накопление биомассы — 200 мг.

Теплофизические свойства ПЭТ изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Netzsch Polyma 214 (Германия). Термограммы плавления были получены при скорости сканирования 10 град/мин. Установлено, что температура плавления ПЭТ после микробиологического эксперимента повышается на 2,5 °С для всех образцов. Степень кристалличности ПЭТ почти не меняется, что вполне возможно, поскольку сначала разрушается аморфная фаза и за период эксперимента в основном происходит поверхностная эрозия полимерного материала.

Спектры ИК (нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)) исходного образца ПЭТ и образцов после биодеградации микромицетами были получены на приборе Lumos Bruker (Германия). Спектры всех образцов имеют характеристические полосы, соответствующие ПЭТ: область 1500–1000 см⁻¹, соответствующая эфирным связям в сложных эфирах; интенсивный пик 1720 см⁻¹, соответствующий колебаниям С=О связи; расщепленную полосу с пиками 2979, 2902 и 2850 см⁻¹, которые принадлежат валентным колебаниям СН-связей в алифатических СН₃- и СН₂-группах.

Следует отметить различный механизм разрушения микробиотой матрицы ПЭТ. Контаминация ПЭТ микромицетами *F. oxysporum* и *L. aphanocladii* приводит к уменьшению интенсивности пиков пространственных колебаний –С–О–

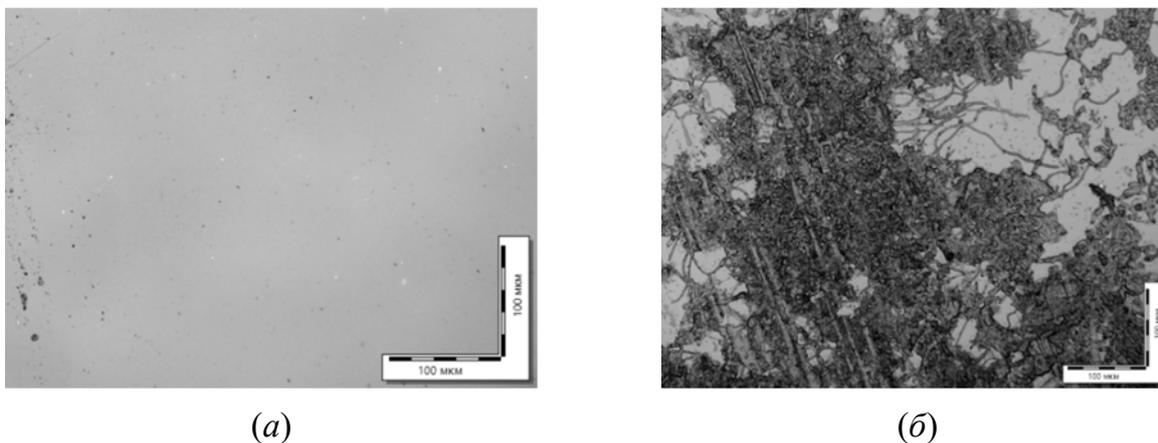


Рис. 2. Морфология исходного ПЭТ (а) и после действия *Lecanicillium aphanocladii* (б)

групп в области $1370\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и пика 1720 см^{-1} , что говорит о разрушении эфирных групп ПЭТ и об элиминации С=О-групп в процессе ферментативного гидролиза (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Биодеградация ПЭТ под действием четырех аскомицетов *F. oxysporum*, *T. harzianum*, *T. sayulitensis* и *L. Aphanocladii* была изучена при $T = 24\text{ °C}$. Наибольшая потеря массы образцами ПЭТ наблюдалась при контаминации *F. oxysporum* (22%) и *T. harzianum* (17%).

После культивирования аскомицетов физико-химическими методами установлено изменение химической структуры ПЭТ и его теплофизических характеристик. По совокупности данных ДСК и потери массы, можно говорить об активной деградации аморфной фазы ПЭТ посредством ферментативного гидролиза.

В результате проведенного исследования было показано, что изученные аскомицеты-биодеструкторы могут эффективно перерабатывать и разлагать ПЭТ, что открывает возможности для дальнейших исследований и применения в экологически чистых технологиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Awaja F., Pavel D. // Eur. Polym. J., 2005. Vol. 41. No. 7. P. 1453–1477.
2. Valkili M. H. // World Applied Sciences J., 2010. Vol. 8. P. 839–846.
3. Tertyshnaya Y. V., Podzorova M. V., Khramkova A. V., Ovchinnikov V. A., Krivandin A. V. // Polymers, 2023. Vol. 15. P. 1930.
4. Rojas-Parrales A., Orantes-Sibaja T., Redondo-Gómez C., Vega-Baudrit J. Biological degradation of plastics: polyethylene biodegradation by aspergillus and streptomyces species — a review // Integrated and sustainable environmental remediation / Eds. M. Cledón, S. K. Brar, R. Galvez, V. Oyanedel-Craver. — Washington, D.C., USA: American Chemical Society, 2018. Vol. 3. P. 69–79.

МЕТОД КОНТАКТНОГО СЛОЯ В АДГЕЗИИ И СМАЧИВАНИИ

Турусов Р. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: rob-turusov@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-17

EDN: CNXCXM

В настоящее время результаты опытов утверждают: без смачивания нет адгезии. Но методы измерения и оценки адгезионного взаимодействия и смачивания существенно различаются. Адгезионное взаимодействие исследуется, когда адгезив в составе адгезионного соединения уже твердый. В опытах на сдвиг или нормальный отрыв измеряют разрушающую адгезионное соединение силу и делят ее на площадь контакта. Получаемая величина, называемая теперь средней адгезионной прочностью на сдвиг или отрыв, оказывается зависимой от геометрических параметров адгезионного соединения. Причина такой зависимости заключается в неоднородном распределении напряжений по границе контакта адгезива с субстратом, т. е. требуется теория, описывающая это распределение напряжений. Но, например, точное решение по теории упругости привело к бесконечным величинам касательных напряжений в угловых точках адгезионного соединения и к невыполнению реальных нулевых значений напряжений (задача Коши не решена) и, как следствие, к невозможности применения реальных критериев разрушения адгезионного соединения. Для обхода этой проблемы иногда использовалось решение Баренблата для трещин [1, 2] в котором используются коэффициенты, характеризующие решение, но не имеющие явного физического смысла. Предлагаемый нами метод контактного слоя позволил решить эту проблему и создать теорию, названную адгезионной механикой [3]. Ныне оценка смачивания, т. е. процесса, когда формируются адгезионные связи, — это метод Юнга, состоящий в измерении углов смачивания. В результате отсутствует какой-либо прямой переход от смачивания к адгезии. В настоящей работе предлагается единый подход, по сути, к моделированию единого явления — установления и работы адгезионной связи от жидкости до твердого адгезива. Это метод контактного слоя. Будет показано преимущество этого подхода по сравнению с методом Юнга и изложены проблемы, решение которых необходимо для развития метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Салганик Р. Л.; Малышев Б. М.* // Докл. Акад. наук СССР, 1965. Т. 160. № 1. С. 91–93.
2. *Маневич Л. И., Павленко А. В.* Асимптотический метод в микромеханике композиционных материалов. — Киев: Вища школа, 1991. 132 с.
3. *Турусов Р. А.* Адгезионная механика. — М.: Изд-во НИУ МГСУ, 2016. 230 с.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ПОЛИГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНЕ

Худобин¹ Р. В., Балабаев² Н. К., Рыжих³ В. Е., Белов³ Н. А., Мазо⁴ М. А

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва

²Институт математических проблем биологии РАН — филиал
Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН, Пуцдино

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва

⁴Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-18

EDN: CYKYSE

Существенным параметрами, влияющими на диффузию пенетрантов в твердых полимерных матрицах, являются свободный объем в матрице (его величина и структура) и локальная подвижность полимерных звеньев [1]. Для описания зависимости диффузии от свободного объема обычно используют полученную из теории свободного объема формулу Коэна–Тарнбалла [2, 3]. Однако не ясно, в какой степени она применима к полимерным матрицам и какой механизм диффузии может лежать в ее основе. Перфторированные полимеры — перспективные материалы для газоразделительных мембран из-за их особенных свойств: термическая и химическая устойчивость, высокая проницаемость, уникальная селективность, отсутствие набухания в присутствии летучих газов [4]. Ранее, с использованием молекулярно-динамического (МД) моделирования, анализировали свободный объем ряда перфторированных полимеров [5]. В продолжение этой работы здесь приводятся результаты МД моделирования диффузии малых молекул в одном этих полимеров — аморфном полигексафторпропилене (PHFP) (рис. 1) при температурах от 300 до 450 К. Цель работы — оценить коэффициент диффузии различных газов в PHFP, его связь со свободным объемом и их зависимость от температуры.

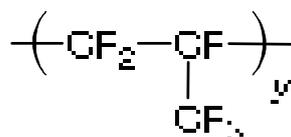


Рис. 1. Мономер полигексафторпропилена

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методика построения аморфных полимерных систем была подробно описана ранее [6]. Она состоит из следующих этапов: создание плотной газовой смеси из 1000 мономеров в ячейке в форме прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями; получение плотного расплава с плотностью 1,2 г/см³ при температуре 800 К с последующей случайной полимеризацией при высокой температуре, избегая образования циклических структур; охлаждение до температуры 300 К с сохранением плотности в течении 100 пс; релаксация в NPT ансамбле до температуры 300 К и атмосферного давления.

Размер ребер расчетной ячейки в течение всей процедуры мог варьироваться в пределах от 8,4 до 8,9 нм. Релаксация длилась около 1 нс перед получением траекторий для дальнейшего анализа. Анализ проводился на траекториях протяженностью 6 нс, которые записывались в отдельный файл с шагом 10 пс.

Было построено по 16 независимых систем для температур 300, 350, 400 и 450 К. Плотности систем при 300 К были близки к экспериментальным: 2,0 г/см³ по экспериментальным данным [7] и 2,176 ± 0,008 г/см³ по данным моделирования, а средняя длина цепочек — 113 ± 95 мономеров.

РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

В каждый из 32 ранее полученных равновесных образцов в случайное место были помещены 50 молекул пенетранта, и затем образцы релаксировали при высокой температуре. После медленного (на наших временных масштабах) охлаждения и выдержки в течение 1 нс было проведено МД моделирование в NPT ансамбле в течение ~6 нс. Траекторные файлы всех атомов записывали через 10 пс, а координаты пенетрантов — каждые 2 пс. Для оценки коэффициентов диффузии для каждого пенетранта рассчитывали среднеквадратичное отклонение MSD (mean squared displacement) от времени t :

$$\text{MSD}(t) = \langle [r(t + t_0) - r(t_0)]^2 \rangle,$$

где усреднение проводили по t_0 вдоль всей траектории, а затем для каждого образца эти траектории усредняли для всех 50 пенетрантов. Коэффициенты диффузии определяли по наклону усредненной MSD(t) на временах, когда она выходит на диффузионный режим.

Результаты расчетов и экспериментальные данные [7, 8] коэффициентов диффузии представлены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов диффузии для полимера PHFP при 300 К

Пенетрант	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
Эксперимент 10 ⁻⁸ см ² с ⁻¹	99 ^[7] 66 ^[8]	55 ^[7] 29 ^[8]	61 ^[7] 37 ^[8]	14 ^[7] 6,4 ^[8]
Моделирование 10 ⁻⁸ см ² с ⁻¹ (среднее по всем образцам)	153 ± 20	94 ± 20	117 ± 20	44 ± 5

Хотя полученные значения коэффициентов диффузии оказались в 1,5–2 раза выше экспериментальных, их соотношения для различных газов соответствуют экспериментальным ($D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$).

Полученные зависимости коэффициентов диффузии различных газов от температуры хорошо описываются законом Аррениуса [9]:

$$D = D_0 \exp(-E_A / RT),$$

где E_A — энергия активации; T — температура. По зависимостям $\text{Log}(D) \Sigma 1/(RT)$ была рассчитана энергия активации (табл. 2).

Таблица 2. Энергии активации диффузии E_D для различных газов в РНФР

Газ	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CF ₄
E_D , кДж/моль	23,1 ± 2	22,5 ± 2	20,4 ± 1	27,6 ± 2	28,7 ± 2	29,3 ± 2

ВЫЧИСЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

Для вычисления свободного объема использовали метод «фантомной сферы» [10]. На вычислительную ячейку накладывали сетку 100 × 100 × 100 ячеек. Если узел сетки попадал внутрь ван-дер-ваальсовой сферы атома полимера, то узел считался «занятым» и исключался из свободного объема. Аналогичным образом, используя кинетические радиусы молекул [11], рассчитывали и доступный объем для этих газов. Кинетические радиусы молекул приведены в табл. 3.

Таблица 3. Кинетические радиусы молекул, используемые для расчетов

Газ	Позитроний	He	H ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
Радиус, Å	0,53	0,89	1,07	1,445	1,51	1,59

Свободный объем был рассчитан для чистого РНФР и для систем с газом. В системах с газом плотность полимера была ниже, так как структура полимера перестраивалась вблизи молекул газа, особенно в случае крупных молекул, таких как CF₄ или C₂H₆, а свободный объем, т. е. объем, не занятый полимером, был выше. Значения свободного объема для чистого полимера и систем с газом представлены в табл. 4.

Таблица 4. Свободный объем РНФР в % для чистого полимера и полимерных систем с газом

T, K	Без газа	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	CF ₄	C ₂ H ₆
300	37,2	37,9	38,0	37,8	38,1	38,3	38,7
350	37,9	39,0	39,1	38,8	39,3	39,3	39,8
400	38,7	40,0	40,1	39,8	40,3	40,5	41,0
450	39,5	41,3	41,5	41,8	41,8	42,0	42,6

В теории свободного объема [2, 3, 9] обычно используется формула Коэна–Тарнбалла зависимости коэффициентов диффузии от величины свободного объема:

$$D = A \exp(-B / V_{FFV}),$$

где D — коэффициент диффузии; V_{FFV} — доля свободного объема. Для проверки теории свободного объема нами были построены графики зависимости $\text{Log}(D)$ от $1/V_{FFV}$. На рис. 2, а в качестве примера показана эта зависимость для молекул кислорода. Как оказалось, для всех пенетрантов эти зависимости близки к линейным, что говорит о применимости данной теории для анализа результатов.

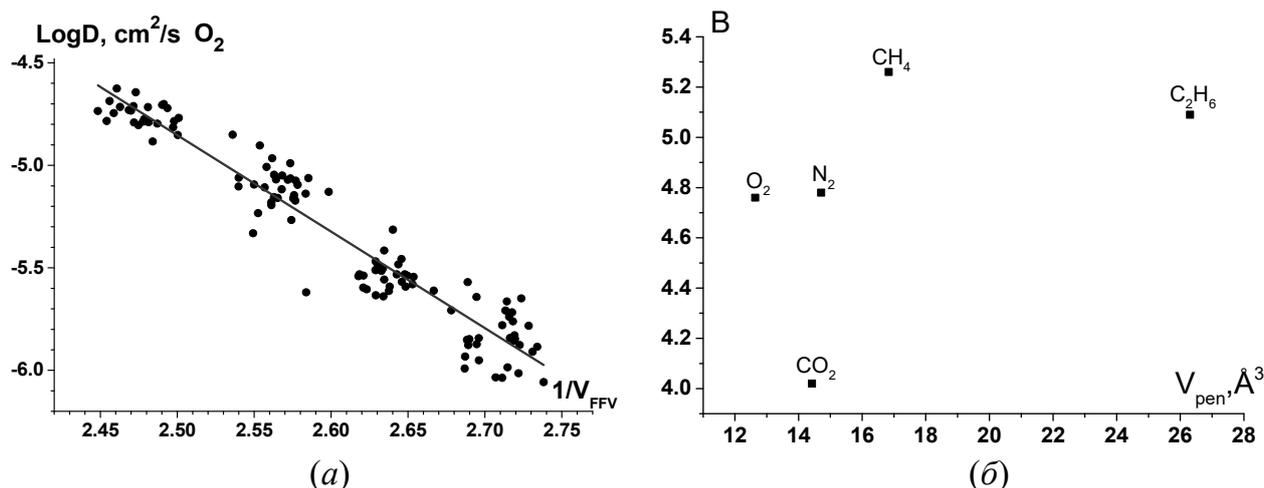


Рис. 2. Зависимости логарифма коэффициента диффузии молекул O_2 от обратной доли свободного объема (*a*) и параметра B формулы Коэна–Тарнбалла от объема молекулы газа пенетранта (*б*)

В теории свободного объема безразмерный параметр B формулы Коэна–Тарнбалла пропорционален объему молекул газа, точнее объему поры, необходимому для диффузионного скачка. На рис. 2, *б*, где представлена зависимость параметра B от объема молекулы газа V_{pen} , хорошо видна общая тенденция увеличения параметра B для более крупных пенетрантов, однако хорошей линейной зависимости не наблюдалось (коэффициент линейной корреляции Пирсона 0,47). Связано это, по-видимому, как с неопределенностью понятия «объем» для молекул сложной формы, так и с упрощениями формулы Коэна–Тарнбалла.

Построены МД модели аморфного полигексафторпропилена при температурах 300–450 К. Также были получены аналогичные модели с внедренными в них в малой концентрации молекулами газов O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и CF_4 . Для данных моделей был определен свободный объем и коэффициент диффузии. Зависимость от температуры коэффициента диффузии хорошо описывается законом Аррениуса, что позволило определить энергии активации для различных газов. Связь диффузии и свободного объема хорошо описывается формулой Коэна–Тарнбалла теории свободного объема. Параметр B аргумента экспоненциальной функции в среднем выше для более крупных молекул, но не пропорционален их объему, как ожидалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gusev A. A., Arizzi S., Suter U. W., Moll D. J. // J. Chem. Phys., 1993. Vol. 99. P. 2221–2227.
2. Cohen M. H., Turnbull D. // J. Chem. Phys., 1959. Vol. 31. No. 5. P. 1164–1169.
3. Neogi P. Diffusion in polymers. — Marcel Dekker, Inc., 1996. 318 p.
4. Materials science of membranes for gas and vapor separation / Eds. Y. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman. — John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 466 p.
5. Худобин П. В., Балабаев Н. К., Рыжих В. Е., Белов Н. А., Мазо М. А. // Сборник трудов XXV Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2024. С. 42–46.

6. *Mazo M., Khudobin R., Balabaev N., Belov N., Ryzhikh V., Nikiforov R., Chatterjee R., Banerjee S.* // *Polymer*, 2022. Vol. 258. P. 1253182.
7. *Belov N. A., Zharov A. A., Shashkin A. V., Shaikh M. Q., Raetzke K., Yampolskii Yu. P.* // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 383. P. 70–77.
8. *Nikiforov R., Belov N., Zharov A., Konovalova I., Shklyaruk B., Yampolskii Yu.* // *J. Membrane Sci.*, 2017. Vol. 540. P. 129–135.
9. *Ricci E., Minelli M., Angelis M.* // *Membranes*, 2022. Vol. 12. P. 857.
10. *Neyertz S.* Gas transport in dense polymeric membranes, molecular dynamic simulations, membrane separation and transport // *Encyclopedia of membrane science and sechnology* / Eds. E. M. V. Hoek, V. V. Tarabara. — John Wiley & Sons, Inc., 2013.
11. *Teplyakov V., Meares P.* // *Gas Sep. Purif.*, 1990. Vol. 4. No. 2. P. 66–74.

Работа выполнена в рамках госзаданий ФИЦ ХФ РАН, тема FFZE-2022-0009 (рег. № 122040500069-7), ИПМ им. М. В. Келдыша РАН, тема FFMN-2022-0011 (рег. № 122041100157-2) и ИНХС РАН.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ АВТОКОЛЕБАНИЙ ФРОНТА ШЕЙКИ В ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКЕ, РАСТЯГИВАЕМОЙ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ

Чеврычкина А. А., Корженевский А. Л.
Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-19

EDN: DCLWAB

Как известно, при одноосном растяжении полимерных пленок и волокон формируется шейка, на узком фронте которой во многих материалах обнаружено значительное возрастание температуры. При этом, несмотря на постоянство заданной скорости растяжения образца, наблюдаются периодические осцилляции скорости продвижения фронта, его температуры, а также упругого напряжения.

Для объяснения этих эффектов в работе [1] была предложена система уравнений, но ее сильная нелинейность вплоть до настоящего времени не давала возможности рассчитать динамику периодически осциллирующих величин аналитически. Поэтому приходилось находить их временные зависимости исключительно путем достаточно трудоемких численных расчетов [2, 3].

Чтобы прояснить общую причину возникновения автоколебаний и установить связь многочисленных экспериментальных параметров с их периодом и формой, в нашей работе был впервые разработан аналитический метод расчета нестационарной динамики фронта шейки полимерной пленки, растягиваемой с заданной средней скоростью.

В частности, мы показали, что в наиболее типичном случае, когда для возбуждения автоколебательного режима необходимо искусственно увеличивать податливость системы, динамику фронта можно описать решением обыкновенного дифференциального уравнения для нелинейного осциллятора, обладающего отрицательным трением:

$$M(h, \dot{h})\ddot{h} + F(h, \dot{h}) + h = 0,$$

где h — отклонение от стационарной скорости распространения фронта шейки; $M(h, \dot{h})$ и $F(h, \dot{h})$ — функции массы и силы трения, все коэффициенты которых выражены через экспериментально наблюдаемые параметры и параметры материала.

Анализ формы выведенного уравнения позволил выявить его тесную связь с решением задачи о нестационарной динамике фронта стекло–кристалл в процессе взрывной твердотельной кристаллизации, поддерживаемой продвижением теплового пятна лазера.

Обнаруженная аналогия открывает возможность взаимного использования методов исследования и сравнения экспериментальных результатов, полученных для фронтов в обеих задачах.

Результаты аналитических расчетов нестационарной динамики фронтов шейки могут быть использованы для создания полимерных материалов с заданной пространственно-временной структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bazhenov S.* Non-adiabatic heating of polymer films under drawing // *Int. J. Mechanical Materials Engineering*, 2014. Vol. 9. P. 1–9.
2. *Баженов С. Л., Родионова Ю. А., Кечекьян А. С.* и др. О роли теплопроводности при возникновении автоколебаний в полиэтилентерефталате // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2005. Т. 47. № 7. С. 1131–1139.
3. *Баженов С. Л., Ковальчук Е. П.* Теория автоколебательного распространения шейки в полимерах // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2008. Т. 50. № 3. С. 501–509.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ С АКТИВНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

Буглаков¹ А. В., Рудяк² В. Ю., Чертович¹ А. В.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: chertov@chph.ras.ru

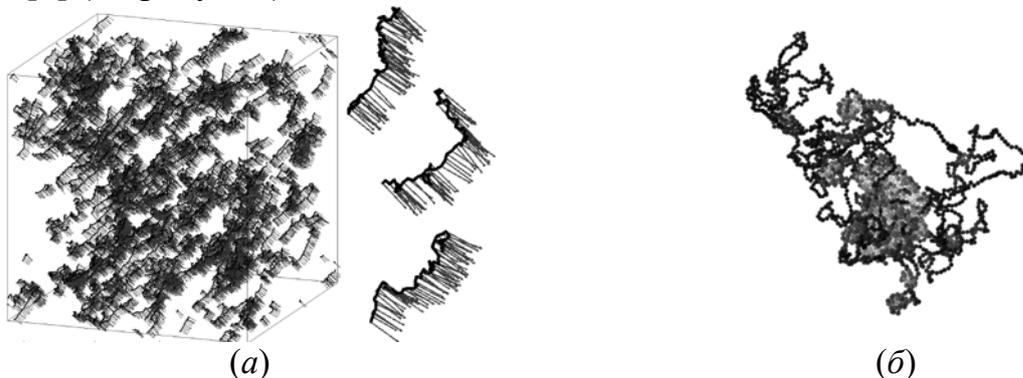
²Университет Тель-Авива, Израиль

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-19

EDN: DCLWAB

Активные среды (Active matter) — новое и бурно развивающееся направление химической физики, описывающее системы с активными агентами, которые способны преобразовывать энергию среды в собственное движение. В таких системах нет привычного термодинамического равновесия и могут наблюдаться необычные эффекты самоупорядочения и расслоения [1]. Подобные системы можно встретить на разных пространственно-временных масштабах, начиная от бактерий и молекулярных моторов и заканчивая стаями птиц и косяками рыб.

Но что будет, если активные агенты образуют полимерные цепочки? Полимеры бедны энтропией, а потому более склонны к самоупорядочению и структурированию по сравнению с низкомолекулярными системами. На примерах нескольких моделей полимеров с активными звеньями будут продемонстрированы их особенности и необычные свойства, в том числе способность к сонаправленному коллективному движению [2] и частичному коллапсу под влиянием активности [3] (см рисунок).



Примеры рассмотренных полимерных систем с активными звеньями: спонтанное одностороннее движение в растворе (а) и частичный коллапс в одиночной набухшей цепи (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popkin, G. The physics of life // Nature, 2016. Vol. 529. P. 16–18.
2. Rudyak V., Lopushenko A., Palyulin V., Chertovich A. Long-range ordering of velocity-aligned active polymers // J. Chem. Phys., 2024. Vol. 160. No. 4. P. 044905.
3. Buglakov A., Lelecova V., Chertovich A. Motility-induced collapse of active Brownian particle polymer chain // Phys. Chem. Chem. Phys., 2024. Vol. 27. No. 3. P. 1691–1700.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-00089.

ДЕГРАДАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА, ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Шеленков^{1,2} П. Г., Пантюхов^{1,2} П. В., Попов^{1,2} А. А., Кривандин¹ А. В.

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

²ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова»,
Москва, e-mail: shell1183@mail.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-21

EDN: DHJSPA

В работе было изучено качественное и количественное влияние добавки сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) в тройных смесях: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) / СЭВА / природный наполнитель — на процесс их деградации под воздействием различных факторов окружающей среды.

Насущной является проблема утилизации полимерных отходов, которые попадают в окружающую среду после того, как изделия из пластмассы отработали свой срок эксплуатации. За один год человек в России оставляет после себя 500 кг полимерных отходов [1]. Для решения проблемы полимерного мусора, начиная 1970-х гг. разрабатываются композиционные полимерные материалы на основе наиболее распространенных полиолефинов, наполненных природными наполнителями, такими как целлюлоза, крахмал и хитозан [2–4]. Однако данные биоконпозиты обладают невысокими эксплуатационными характеристиками, так как полярный природный наполнитель плохо совместим с неполярными полиолефинами. Для улучшения эксплуатационных характеристик биоконпозитов было принято решение вводить различные компатибилизаторы, вещества, которые способны связывать между собой полярный наполнитель и неполярную полимерную матрицу. Одним из потенциальных компатибилизаторов является СЭВА. В структуре его макромолекулы имеются как полярные звенья винилацетата, способные лучше взаимодействовать с полярным природным наполнителем, так и неполярные звенья полиэтилена (ПЭ), способные совмещаться с неполярными макромолекулами других полиолефинов. В предыдущих работах [5–7] было показано, что значительную роль на механические свойства материала оказывает величина показателя текучести расплава (ПТР) исходной полимерной матрицы (СЭВА) и содержание винилацетатных групп в ней.

Для приготовления композиций были взяты ПЭНП марки 10803-020 производства Уфаоргсинтез (Россия) и сополимер этилена с винилацетатом компании LG Chem, марки EA 28025 (Корея). В качестве наполнителей были использованы микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) марки M101, производства ПО «Прогресс» (Россия) и древесная мука (ДМ), представляющая собой смесь хвойных и лиственных деревьев. В предыдущей работе было показано, что ДМ в полимерной матрице защищает ее от термоокислительной деструкции при изготовлении изделий [8].

Для приготовления тройных композиций ПЭ / СЭВА / природный наполнитель вначале на смесительных обогреваемых вальцах UBL6175BL (Китай)

были приготовлены высоконаполненные композиции на основе СЭВА и природного полимерного наполнителя. Температура валков на вальцах при этом составляла 130 и 150 °С, скорость вращения 8 об/мин. Высоконаполненные композиции разбавлялись ПЭНП также на вальцах до содержания наполнителя 30 %(масс.) у всех композиций. Таким образом, были получены тройные композиции (ПЭНП / СЭВА / природный наполнитель), в которых содержание наполнителя одинаковое (30 %(масс.)), но разное соотношение ПЭНП и СЭВА в полимерной матрице. Затем данные композиции измельчались при помощи ножевой мельницы РМ 120 (Россия). Измельченные композиции подвергались прессованию на гидравлическом прессе Gotech *GT-7014-H* (Тайвань) при температуре 140 °С и усилии смыкания плит 15 т в течение 2 мин. Материал прессовался в рамке толщиной 200–250 мкм, затем охлаждался на воздухе. В результате были получены образцы пленок толщиной 250 мкм.

Для оценки биодеструкции образцов по изменению их массы использовали почвенный тест с восстановленным грунтом. Грунт готовили согласно ГОСТ 9.060-75 [9]. Грунт помещали в пластиковый контейнер, толщина слоя 25 ± 5 см. Влажность поддерживалась на уровне $60 \pm 5\%$.

Дифрактограммы были получены на отражение по рентгенооптической схеме Брэгга–Брентано на дифрактометре HZG4 “Freiberger Prisionsmechanik” (Германия) с графитовым монохроматором дифрагировавшего пучка (излучение $\text{CuK}\alpha$). Использовалась низкофоновая подложка из монокристаллического кремния.

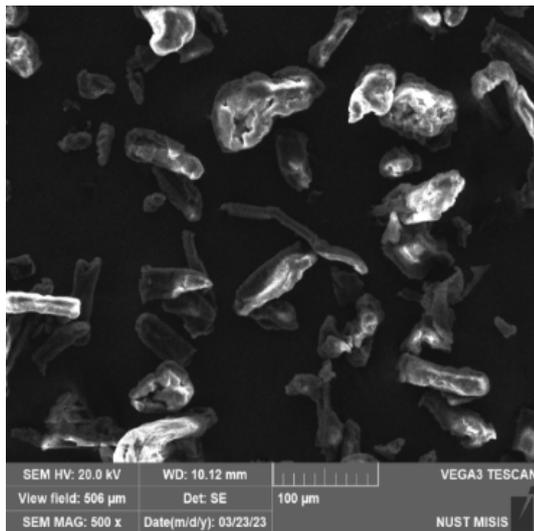
Использовался сканирующий электронный микроскоп Vega 3SB, производитель TESCAN GROUP (Чехия). Съемка велась при ускоряющем напряжении 20 кВ, интенсивность пучка — 6. Рабочее расстояние 9–10 мм. На поверхность образцов напыляли платину.

Для оценки влияния содержания СЭВА на скорость биодеструкции биокомполитов было проведено исследование зависимости потери массы от времени экспозиции образцов в лабораторном грунте. В табл. 1 приведены данные потери от количества добавки СЭВА в биокомполите.

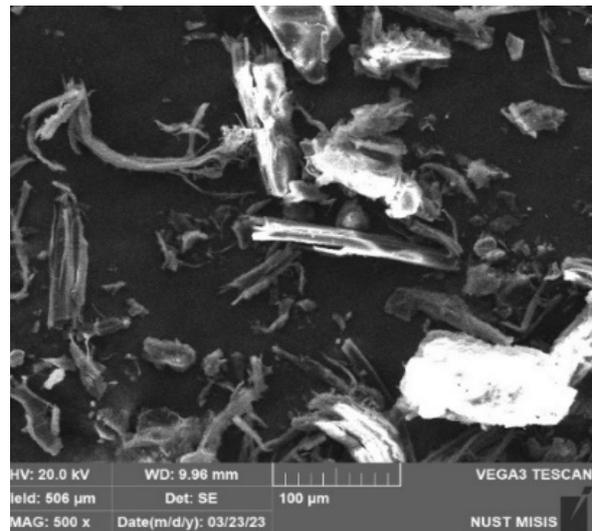
С увеличением содержания добавки СЭВА в биокомполите увеличивается и потеря массы образцов после их экспозиции в грунте. Исключением являются лишь две композиции с МКЦ: с содержанием СЭВА 13 и 20 %(масс.). Это можно

Таблица 1. Потеря массы биокомполитов в зависимости от содержания в них СЭВА (775 сут в лабораторном грунте)

Исследуемый параметр, %(масс.)	Содержание СЭВА в биокомполите, %(масс.)					
	0	13	20	30	35	70
Потеря массы образцов с МКЦ	9	8	7	12	13	16
Потеря массы образцов с ДМ	10	9	11	16	16	18



(a)



(б)

Фото частиц наполнителей МКЦ (a) и ДМ (б), полученных методом СЭМ

объяснить следующим: при введении СЭВА до 30 %(масс.) в ПЭ он образует в нем фазу включения, и тем самым наполнитель, который распределен главным образом в СЭВА, оказывается закапсулированным в матрице ПЭ, что препятствует доступу воды и микроорганизмов к наполнителю. Но данный эффект не наблюдается при наполнении ДМ. По-видимому, причина этого в том, что многие частицы ДМ имеют значительно большую длину (см. рисунок) и не могут быть полностью закапсулированы в СЭВА, благодаря чему в композите образуются контакты между частицами наполнителя, что позволяет микроорганизмам из внешней среды проникать в объем композита.

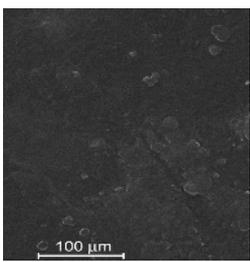
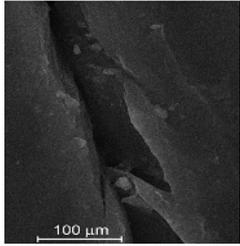
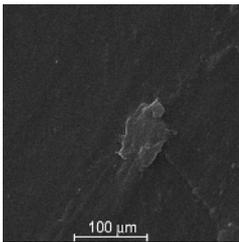
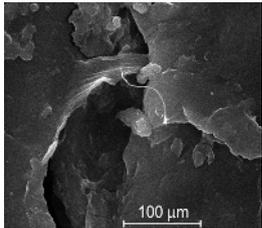
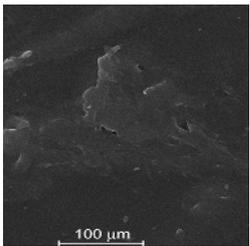
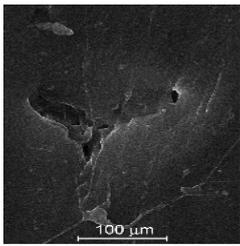
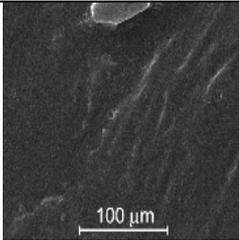
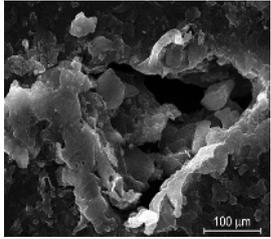
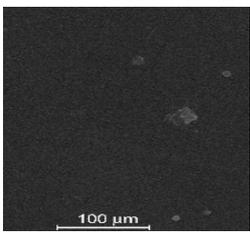
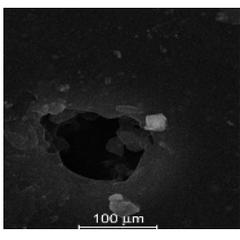
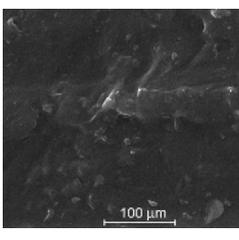
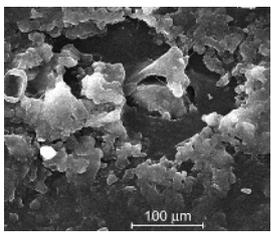
Полученная зависимость подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа (РСА). Дифрактограммы образцов без содержания добавки СЭВА в исходном состоянии и после экспозиции в грунте почти идентичны. Наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности вблизи угла $2\theta \approx 22,4^\circ$, соответствующего положению дифракционного пика целлюлозы. Дифрактограмма образца с содержанием СЭВА 20 %(масс.) после экспозиции в грунте заметно отличается от дифрактограммы такой пленки в исходном состоянии. Разностная дифрактограмма показывает, что основное различие заключается в существенном уменьшении вклада целлюлозы в дифракционную картину. Наибольшие изменения в дифрактограммах образцов после экспозиции в грунте наблюдаются для пленки чистого СЭВА, наполненного природным наполнителем. Разностная дифрактограмма для этих пленок почти идеально соответствует дифрактограмме целлюлозы. Следовательно, в пленке такого состава произошла биодеградация значительной части природного целлюлозосодержащего наполнителя. В табл. 2 приведены результаты расчета доли целлюлозы, деформируемой в образце, в сравнении с общей потерей массы образцов.

При исследовании поверхности образцов до и после грунта при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) также было замечено, что в об-

Таблица 2. Количество разрушенного наполнителя, определенное методами РСА и массовым методом до и после экспозиции в грунте

Наполнитель	Содержание СЭВА в биокompозите, %(масс.)	Количество разрушенного наполнителя, %(масс.) (данные РСА)	Потеря массы при экспозиции 775 сут в лабораторных условиях, %(масс.) (метод взвешивания)
МКЦ	0	менее ~5%	~10,5
	20	~12%	~7,2
	70	~20%	~19,3
ДМ	0	~11%	~14,0
	20	~18%	~16,9
	70	~20%	~19,0

Таблица 3. СЭМ изображения образцов до и после грунта

Содержание СЭВА в композиции, %(масс.)	МКЦ		ДМ	
	Исходный образец	Образец после грунта	Исходный образец	Образец после грунта
0				
20				
70				

разцах с большим содержанием СЭВА поверхность разрушает в более значительной степени по сравнению с образцами с меньшим содержанием добавки сополимера или совсем без нее (табл. 3).

Более подробно результаты исследований приведены в публикации [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сколько мусора производит 1 человек в год в России. 14.01.2025. <https://musorish.ru/skolko-musora-proizvodit-1-chelovek-v-god-v-rossii>.
2. *Griffin G. J. L.* Biodegradable fillers in thermoplastics // *Fillers and reinforcements for plastics* / Eds. R. D. Deanin, R. N Schott. — *Advances in chemistry ser.* — American Chemical Society, 1974. Vol. 134. P. 159–170.
3. *Westhoff R. P., Otey F. H., Mehlretter Ch. L., Russell Ch. R.* Starch-filled polyvinyl chloride plastics — preparation and evaluation // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1974. Vol. 13. No. 2. P. 123–125.
4. *Gerald J. L. Griffin.* Degradable plastics. U.S. Patent 4983651, 08/01/1991.
5. *Shelenkov P. G., Pantyukhov P. V., Popov A. A.* Highly filled biocomposites based on ethylene – vinyl acetate copolymer and wood flour // *IOP Conf. Ser. — Mat. Sci.*, 2018. Vol. 369. P. 012043.
6. *Shelenkov P. G., Pantyukhov P. V., Popov A. A.* Mechanical properties of super-concentrates based on ethylene-vinyl acetate copolymer and microcrystalline cellulose // *Mater. Sci. Forum*, 2020. Vol. 992. P. 306–310.
7. *Shelenkov P. G., Pantyukhov P. V., Poletto M., Popov A. A.* Influence of vinyl acetate content and melt flow index of ethylene-vinyl acetate copolymer on physico-mechanical and physico-chemical properties of highly filled biocomposites // *Polymers* 2023. Vol. 15. P. 2639.
8. *Shelenkov P. G., Pantyukhov P. V., Aleshinskaya S. V., Maltsev A. A., Abushakhmanova Z. R., Popov A. A., Saavedra-Arias J. J., Poletto M.* Thermal stability of highly filled cellulosic biocomposites based on ethylene – vinyl acetate copolymer // *Polymers*, 2024. Vol. 16. No. 15. P. 2103.
9. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению.
10. *Shelenkov P. G., Pantyukhov P. V., Krivandin A. V., Popov A. A., Khaidarov B. B., Poletto M.* Biocomposites based on polyethylene/ethylene – vinyl acetate copolymer/cellulosic fillers // *J. Composites Science*, 2024. Vol. 8. No. 11. P. 464.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ СШИВАНИЯ ПЛЕНОК И ГУБОК НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ, ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ЖЕЛАТИНА НА ИХ РАСТВОРИМОСТЬ И ВЫХОД ПЕНИЦИЛЛИНА

Яковский Д. С.

Пушчинский филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)», Пушкино

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, Пушкино,
e-mail: yackowsckay@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-22

EDN: DHKDIS

Создание композитных материалов на основе природных полимеров, обеспечивающих восстановление структуры тканей за счет стимуляции биосинтетической, пролиферативной и миграционной активности клеток, является одним из главных направлений в области регенеративной медицины [1]. Биостимулирующий эффект раневых покрытий из природных полимеров основан на деструкции соответствующего биоактивного полимера, за счет которой обеспечиваются условия для миграции клеток, роста сосудов и развития грануляционной ткани. Необходимо, чтобы разрабатываемый материал имел оптимальную скорость растворения, выполняя функции одновременно защитного барьера и поставщика «строительного материала» для внеклеточного матрикса. Однако для поддержания структуры раневого покрытия в течение определенного времени, необходимого для стимуляции процесса структурно-функционального восстановления ткани, важно применять сшивающие агенты, удаление которых из организма представляет большую сложность. Добавление в губки антибиотика расширяет спектр ее биомедицинского применения, при этом знание характера растворимости материала необходимо для регуляции кинетики выхода антибиотика.

Целью данной работы было исследование влияния способов сшивания пленок и губок на основе альгината натрия, поливинилпирролидона и желатина на их растворимости и выход пенициллина.

Для изготовления пленок 2%-ные гели, полученные из смеси альгината натрия, поливинилпирролидона и желатина в соотношении 4 : 6 : 1 по сухому веществу [2], по 75 мл разливали в центрифужные пробирки и помещали в ультразвуковую ванну на 10 мин для удаления пузырьков воздуха. Для создания части пленок к 75 мл геля добавляли 20 мл 0,1% CaCl₂. Далее их называли внутренне сшитыми. Затем гель разливали на полипропиленовые подложки 186 × 132 мм и высушивали на горизонтированной поверхности при комнатной температуре (22 °С) в течение 3 сут.

Для изготовления губок были взяты 2%-ный гель с добавлением 2,5% пенициллина по массе сухого вещества и гель того же состава без добавления антибиотика. Гели разливались по 15 мл в чашки Петри $d = 90$ мм, затем образцы помещали в лиофильную сушилку ЛС-1000 К на 2 сут.

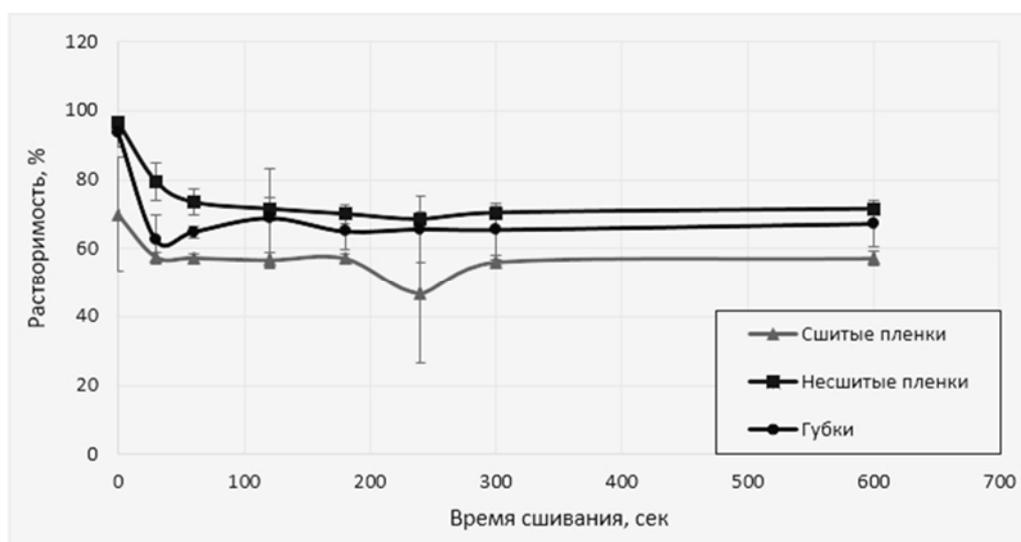


Рис. 1. Сравнительный анализ растворимости исследуемых материалов за 15 сут

Для исследования были взяты пленки и губки, имеющие одинаковый состав (4А/6ПВП/1Ж) и площадь (2×2 см), которые прежде выдерживали в 10 мл 1%-ного раствора CaCl_2 в течение 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300 или 600 с для индукции поперечного сшивания альгината при 25 °С. Полученные гелевые материалы после сшивания промывали деионизированной водой для удаления непрореагировавших ионов с поверхности и повторно высушивали. Данная процедура далее обозначается как внешнее сшивание материала.

Пленки, внутренне сшитые на стадии приготовления геля 20 мл 0,1% CaCl_2 , пленки без внутреннего сшивания и губки с одинаковым составом после внешнего сшивания, описанного ранее, были взвешены и помещены в 10 мл дистиллированной воды на 15 сут, после истечения которых растворы сливались, а образцы были высушены и повторно взвешены на аналитических весах.

Было установлено, что пленки, полученные с введением в раствор 0,1% CaCl_2 на стадии приготовления геля (внутренним сшиванием), в течение 15 сут теряют около 55%–58% первоначальной массы, независимо от времени сшивания, в то время как пленки без предварительного внутреннего сшивания теряют в течение 15 сут около 70%–75% первоначальной массы (рис. 1).

Губки, сшитые путем погружения в 1% CaCl_2 на срок более 30 с (внешнее сшивание), за 15 сут теряли около % массы. Кроме того, увеличение времени сшивания выше 60 с не уменьшает скорость растворения. Это говорит о том, что за 60 с во всех доступных сайтах связывания альгината ионы натрия замещаются ионами кальция. При этом растворимость пленок и губок, не прошедших процедуру сшивания (внутреннего), на 15-е сутки превышала 94%, что означало почти полное их растворение в дистиллированной воде.

Для определения выхода пенициллина из губок и пленок были приготовлены образцы, содержащие 2,5% пенициллина по массе сухого вещества.

Для определения модельного антибиотика был построен калибровочный график при длине волны 325 нм [3] для нахождения математической зависимости оптической плотности от концентрации пенициллина в пробе.

В алгебраическом виде зависимость выражена уравнением:

$$A = 0,0541C + 0,0815.$$

После подстановки в найденное уравнение результатов измерений оптической плотности пленок и губок получились зависимости, представленные на рис. 2 и 3 соответственно.

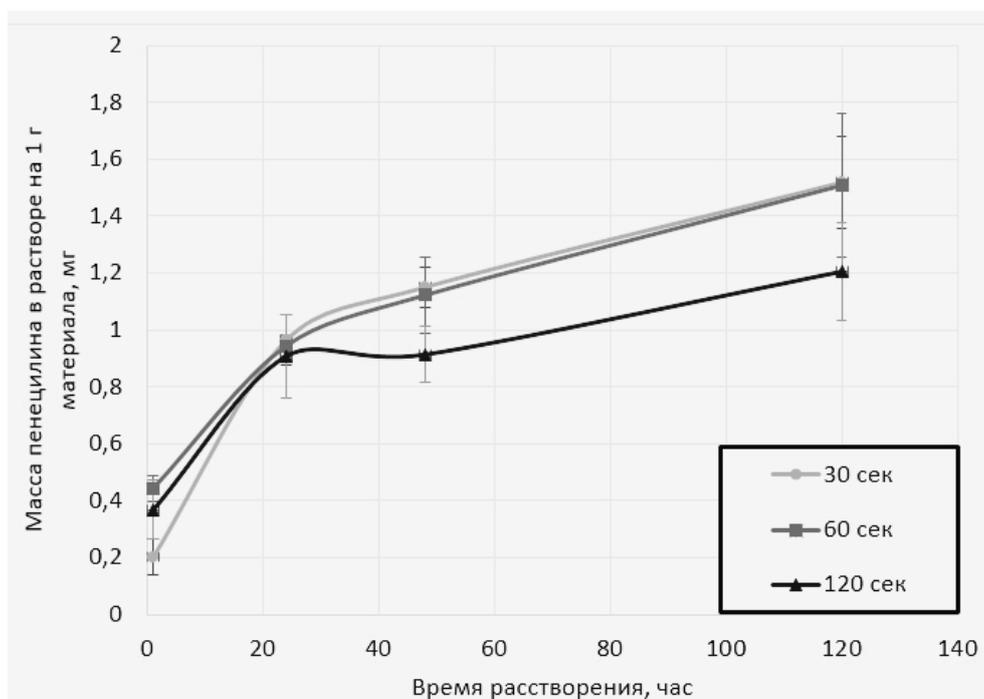


Рис. 2. Зависимость массы высвобожденного пенициллина в растворе от времени сшивания пленок

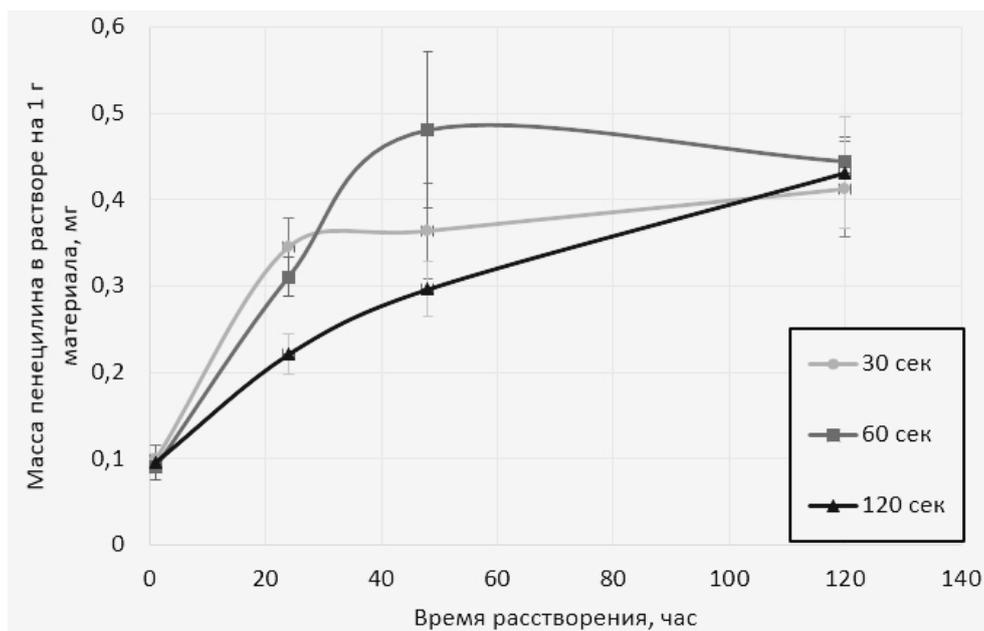


Рис. 3. Зависимость массы высвобожденного пенициллина в растворе от времени сшивания пленок

Таким образом, была определена зависимость времени выхода антибиотика из пленок от времени сшивания. Для пленок, сшитых в течение 30 с, выход пенициллина происходит в первые сутки, в сшитых в течение 60 с пленках антибиотик выходит в течение 48 ч, сшивание в течение двух и более минут позволило образцам пленок лучше удерживать пенициллин и высвободить его более равномерно в течение всего времени исследования (120 ч). Количество высвобожденного пенициллина у губок оказалось в 2 раза меньше и достигало максимальной скорости лишь через 48 ч.

Таким образом, показано, что различие растворимости пленок и губок на основе альгината натрия, поливинилпирролидона и желатина зависит от типа сшивания (внутреннего или внешнего), а скорость выхода пенициллина из них зависит от времени внешнего сшивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фрэнсис Л., Греко К. В., Боккаччини А. Р., Розер Дж. Дж., Инглиш Н. Р., Хуанг Х., Плозг Р., Ансари Т.* Разработка нового гибридного биоактивного гидрогеля для будущих клинических применений // *Ж. применения биоматериалов*, 2018. Т. 33. № 3. С. 447–465.
2. *Яковский Д. С., Проскурин В. А., Давыдова Г. А.* Исследование гелей на основе альгината натрия и поливинилпирролидона // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2024»*, секция «Химия», 2024. С. 216.
3. ФС.2.1.0064.18. Фармакопейная статья. Бензилпенициллин калия (утв. и введена в действие Приказом Минздрава России от 31.10.2018 № 749). — Государственная фармакопея Российской Федерации. — 14-е изд.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОПОЛИАРИЛЕНДИФТАЛИДОВ ДИФЕНИЛОКСИДНОГО И ДИФЕНИЛСУЛЬФИДНОГО РЯДА

Янгиров Т. А., Юмагулова Р. Х., Аюпова А. Р., Гилева Н. Г.,
Фатыхов А. А., Крайкин В. А.

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, e-mail: tagiryangirov@gmail.com

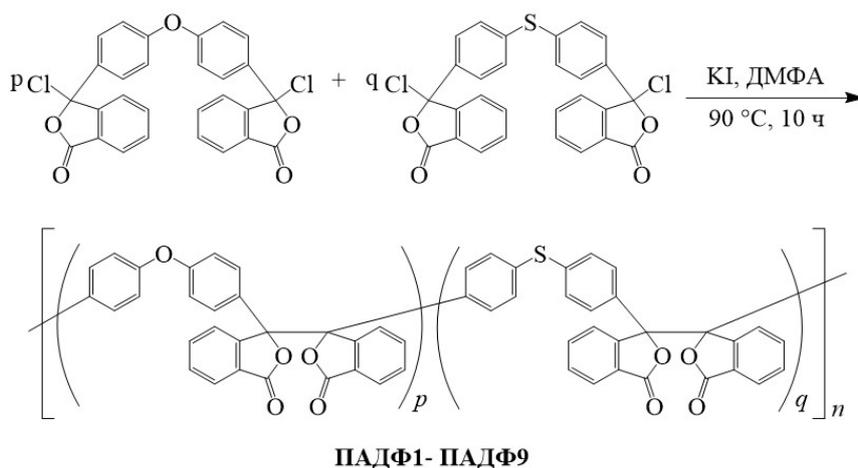
DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-23

EDN: DJOILF

Полигетероарилены, содержащие в основной цепи фталидные и дифталдные группы, характеризуются интересными термическими, физико-механическими и оптическими свойствами и перспективны для применения в качестве конструкционных материалов, а также при разработке микроэлектронных устройств [1, 2]. В этой связи, актуальной задачей является разработка методов синтеза фталидсодержащих сополимеров с регулируемыми физико-химическими характеристиками.

В настоящей работе осуществлен синтез серии (со)полиарилендифталидов с заданным соотношением дифенилоксидных и дифенилсульфидных фрагментов в основной цепи, содержащие склонные к поляризации электроотрицательные атомы кислорода и серы. Контролируемое введение дифенилокси- и дифенилтиодифталидных звеньев открывает путь к регулированию теплофизических свойств сополимеров, а присутствие атомов кислорода и серы — к управлению показателем преломления, что чрезвычайно важно для решения задач оптоэлектроники.

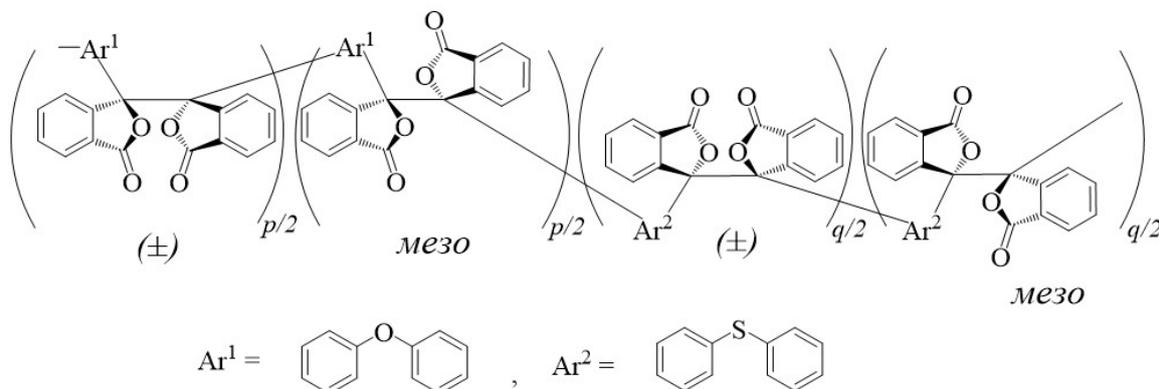
Синтез (со)полиарилендифталидов (ПАДФ1-ПАДФ9) проводили совместной поликонденсацией по реакции дегалогенирования по Батту [3] псевдодихлорангидридов 4,4'-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида и 4,4'-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфида и их смесей, взятых в различном мольном соотношении:



$$p:q = 0:1; 1:3; 1:2; 1:1.5; 1:1; 1.5:1; 2:1; 3:1; 1:0$$

Молекулярные массы полимеров ПАДФ1-ПАДФ9 практически не зависят от соотношения $p : q$ в исходных мономерных смесях и изменяются в пределах $(12,6-64,0) \cdot 10^3$.

В образующихся (со)полиарилendifталидах дифениленоксидные Ar^1 и дифениленсульфидные Ar^2 фрагменты статистически чередуются с дифталидными группами хиральной (\pm) и мезоконфигураций:



На основании данных ЯМР ^{13}C показано, что макромолекулы синтезированных сополиарилendifталидов содержат как гомодиады $O_{YY}O$ и $S_{YY}S$ (где O — дифениленоксидный, S — дифениленсульфидный фрагменты, YY — дифталидная группа), так и гетеродиады $O_{YY}S$. Установлено, что соотношение дифенилоксидных и дифенилсульфидных фрагментов в сополимерах точно соответствует составу исходной мономерной смеси.

Термическая деструкция (со)полиарилendifталидов начинается при температуре ≈ 350 °С. Начало термодеструкции полимеров связано с экзотермическими процессами распада фталидных циклов. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии, по мере уменьшения содержания в полимерах дифенилоксидных и групп увеличения содержания дифенилсульфидных групп экзотермический эффект изменяется от -74 до -26 Дж/г.

Полимеры ПАДФ1-ПАДФ9 растворяются в концентрированной серной кислоте с образованием окрашенных растворов, цвет которых зависит от соотношения дифенилоксидных и дифенилсульфидных фрагментов. Появление окраски обусловлено генерированием триарилметановых карбокатионов вследствие ионизации фталидных групп под действием H_2SO_4 . Показано, что метод УФ-спектроскопии сернокислотных растворов позволяет анализировать содержание дифенилокси- и дифенилтиодифталидных звеньев в (со)полиарилendifталидах, а также в полученных на их основе сополимерах со стиролом и метилметакрилатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. N., Gileva N. G., Kraikin V. A., Lachinov A. N. // Polym. Sci. Ser. A, 2008. Vol. 50. P. 243–259.
2. Kraikin V. A., Yangirov T. A., Fatykhov A. A., Ivanova V. P., Sedova E. A., Gileva N. G., Ionova I. A. // High Perform. Polym., 2017. Vol. 29. P. 677–690.
3. Bhatt M. V., Kamath K. M., Ravindranathan M. // J. Chem. Soc. C, 1971. P. 3344–3347.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ, проект № 23-13-20024.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

ВОЗДЕЙСТВИЕ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ H₂O/ДМСО НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Баранникова Л. В., Колосова О. Ю., Лозинский В. И.
Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, e-mail: barlada2000@gmail.com

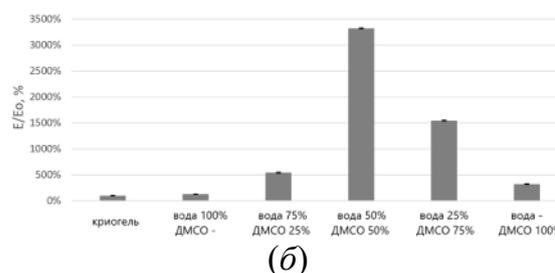
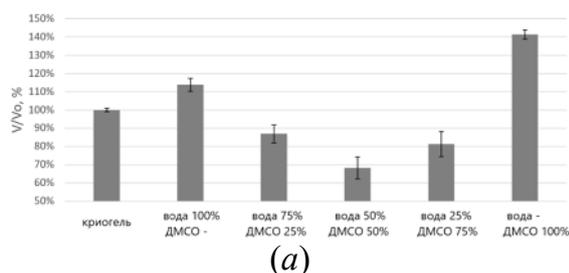
DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-24

EDN: DMFMGX

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) — макропористые гетерофазные студни, которые получают в процессе замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и размораживания раствора поливинилового спирта (ПВС) [1]. Криогели ПВС находят применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности и других отраслях. Сравнительно недавно криогели ПВС начали использовать для реставрационной очистки произведений искусства. Сейчас водные криогели ПВС являются материалами для удаления гидрофильных загрязнений с поверхности картин [2]. Однако в некоторых случаях, например для удаления копоти и потемневшей олифы с икон, требуется применение органических растворителей, таких как диметилсульфоксид (ДМСО).

В работе были сформированы водные КГПВС с концентрациями полимера от 10 до 14 г/дл. Далее образцы были насыщены смешанными растворителями состава вода/ДМСО в варьируемых соотношениях. У полученных «вторичных» КГПВС были оценены геометрические размеры, модули упругости E и температура плавления (см. рисунок). Показано, что наибольшие значения модуля Юнга достигаются у образцов, насыщенных в смеси растворителей при их соотношении 1 : 1.

Предварительные исследования реставраторов показали, что эти гелевые материалы могут применяться для очистки произведений искусства.



Зависимости объема (а) и модуля Юнга (б) от соотношения H₂O/ДМСО для КГПВС, полученных из водного 10%-ного раствора полимера

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В. И. // Успехи химии, 2002. Т. 71. № 6. С. 559–585.
2. Bandelli D., Mastrangelo R., Poggi G., Chelazzi D., Baglioni P. // Chem. Sci., 2024. Vol. 15. P. 2443–2455.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ХАРАКТЕРИСТИКА И ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

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

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

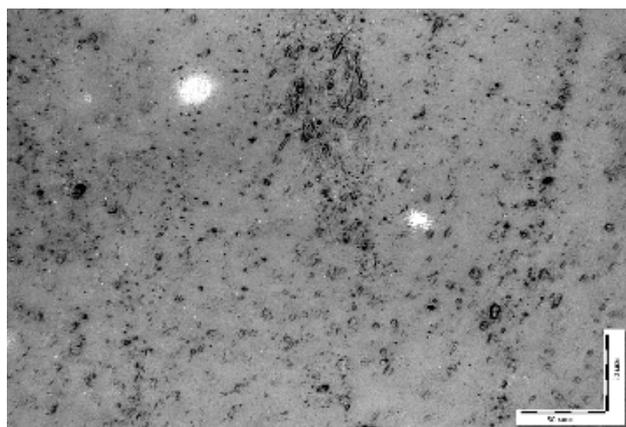
²Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-25

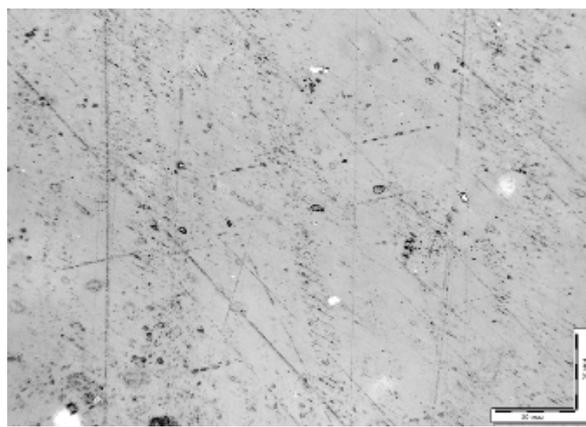
EDN: EFHZUE

Биоразлагаемые полимеры представляют собой перспективное направление в борьбе с пластиковым загрязнением. Однако, несмотря на свои преимущества, они требуют внимательного рассмотрения в вопросах производства, применения и утилизации, чтобы максимально реализовать свой потенциал и минимизировать негативное воздействие на окружающую среду [1].

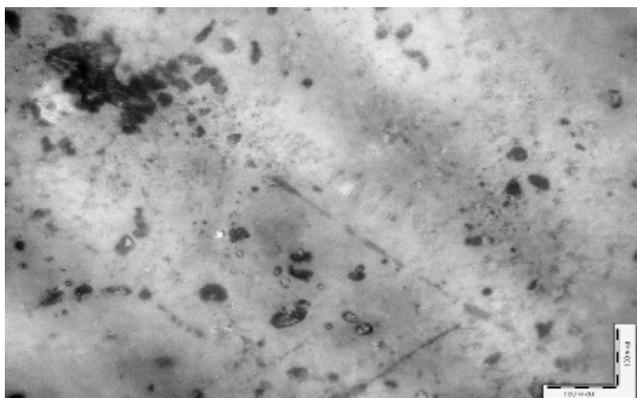
Такие материалы должны разлагаться под воздействием естественных процессов, таких как действие микроорганизмов, света и кислорода.



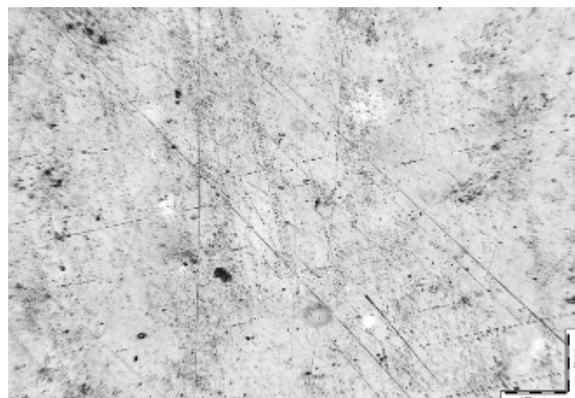
(a)



(б)



(в)



(г)

Микрофотографии исходных образцов: (a) ПЭНП/НК 50/50 x50, поверхность; (б) ПЭНП/НК 50/50 + 10 SiO₂ x50, поверхность; (в) ПЭНП/НК 50/50 x200, поверхность; (г) ПЭНП/НК 50/50 + 10 SiO₂ x200, поверхность

Объектами исследования были тройные композиции на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП, марка 15803-020 ОАО «Нефтехимсэвилен», Россия) с добавлением 50 %(масс.) натурального каучука (НК, марка SVR-3L, Вьетнам) и 5–10 %(масс.) дисперсного наполнителя. В качестве дисперсного наполнителя были выбраны две добавки: наполнитель диоксид кремния SiO₂ марки БС-100 и осажденный кремнеземный наполнитель «Экстрасил» марка 150 МГ.

Цель работы заключается в разработке и изучении пленочных биоразлагаемых тройных композиций на основе ПЭНП с натуральным каучуком, а также с добавлением дисперсного наполнителя и оценка роли данного наполнителя на структуру и свойства материала.

Представляло большой интерес изучение характера распределения частиц каучука в матрице ПЭНП при добавлении дисперсного наполнителя. Исследование структуры материала, а также определение степени равномерности распределения фазы натурального каучука в полиэтиленовой матрице и роли масштабного фактора дисперсного наполнителя проводили с использованием оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении 50х, 200х в проходящем и отраженном свете. На рисунке показаны микрофотографии исходных образцов поверхности образцов при различном увеличении.

Несмотря на существующие вызовы, биоразлагаемые полимеры представляют собой важный шаг к созданию более устойчивой экономики. При правильном подходе к их производству, использованию и утилизации они могут значительно уменьшить загрязнение окружающей среды и способствовать переходу к более экологически чистым материалам. В будущем биоразлагаемые полимеры могут стать ключевым компонентом в сокращении воздействия человеческой деятельности на природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alanis R., Kennedy J.* // Carbohydr. Polym., 2005. Vol. 62. No. 3. P. 301–302.

РАЗРАБОТКА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ β -ФАЗЫ И ОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Воронцов П. А., Савин В. В., Сальников В. Д., Ершов П. А.,
Омельянчик А. С., Родионова В. В.

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград,
e-mail: PAVorontsov@kantiana.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-26

EDN: EIWQUF

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — широко распространенный полимер, который привлекает большое внимание в различных областях благодаря своей высокой термической стабильности, химической стойкости, ферро- и пьезоэлектрическим свойствам, которые позволяют использовать материал в различных областях, таких как электроника, биомедицина и т. д. [1–3].

Опираясь на свойства, присущие ПВДФ, исследователи изучают возможность расширения его возможностей за счет включения других материалов. Одним из наиболее заметных подходов является включение в качестве наполнителя магнитных наночастиц (МНЧ) феррита кобальта (CoFe_2O_4). В результате такого сочетания получается композит на основе ПВДФ, который проявляет как пьезоэлектрические, так и магнитные свойства, создавая мультиферроичный материал. Такие композиты расширили область применения ПВДФ, сделав его пригодным для использования в датчиках магнитного поля, преобразователях, многоступенчатых запоминающих устройствах и фильтрах [4].

Поливинилиденфторид — полукристаллический полимер, который может существовать как минимум в четырех кристаллических формах (α , β , γ и δ), образование которых обусловлено различным пространственным расположением групп CH_2 и CF_2 [5, 6]. Среди них β - и γ -фазы обладают наиболее сильными пьезоэлектрическими свойствами [7, 8]. Фазовый состав ПВДФ можно контролировать с помощью различных методов обработки, включая термообработку, скорость охлаждения и добавление нуклеирующих агентов, таких как неорганические наночастицы [9, 10].

В данной работе изучаются магнитоэлектрические композиты, описывается их синтез и исследуются их характеристики. Композитный материал, представленный в данной работе, состоит из пьезоэлектрического полимера ПВДФ и наночастиц феррита кобальта, встроенных в его полимерную матрицу.

Для реализации данной работы был исследован и оптимизирован протокол синтеза магнитоэлектрических композитов с учетом таких факторов, как подготовка ПВДФ и CoFe_2O_4 , толщина магнитоэлектрических композитов, температура сушки, распределение МНЧ в полимерной матрице и механическая деформация композитов. Характеристики синтезированных образцов были охарактеризованы с помощью таких методов, как сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, вибрационная магнитометрия, ИК-спектро-

скопия с преобразованием Фурье, метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Также были исследованы диэлектрические и магнитоэлектрические свойства изготовленных образцов.

Установлено, что более тонкие пленки содержат больше β -фазы (42%) в сравнении с толстыми пленками. Кроме того, было обнаружено, что диэлектрические свойства улучшаются в более тонких пленках, содержащих больше β -фазы и меньшее количество пор по сравнению с более толстыми композитными пленками.

Благодаря модификации поверхности МНЧ CoFe_2O_4 олеиновой кислотой были достигнуты высокая степень дисперсии и отсутствие крупных агломератов МНЧ в полимерной матрице. За счет однородного распределения МНЧ в полимерной матрице было получено высокое для данного вида материала значение магнитоэлектрического коэффициента — $\alpha_{\text{МЭ}} = 24,5$ мВ/(см·Э).

Установлено, что при одноосном растяжении композитов ПВДФ– CoFe_2O_4 на 300% происходит максимальное увеличение доли β -фазы с 1% для нерастянутого образца до 91%, при этом электроактивная фаза увеличивается с 74% до 92%.

Таким образом, данная работа призвана внести вклад в развивающуюся область исследований функциональных материалов, а именно: в применение магнитоэлектрических композитов. Благодаря модернизации протоколов синтеза, морфоструктурного анализа и биомедицинских исследований мы стремимся раскрыть многогранный потенциал композитов ПВДФ– CoFe_2O_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zapsas G., Patil Y., Gnanou Y., Ameduri B., Hadjichristidis N.* // Prog. Polym. Sci., 2020. Vol. 104. P. 101231.
2. *Shirinov A. V., Schomburg W. K.* // Sensor. Actuat. A — Phys., 2008. Vol. 142. P. 48–55.
3. *Toda M., Thompson M. L.* // IEEE Sens. J., 2006. Vol. 6. P. 1170–1177.
4. *Koç M., Dönmez Ç. E. D., Paralı L., Sarı A., Aktürk S.* // J. Mater. Sci. — Mater. El., 2022. Vol. 33. P. 8048–8064.
5. *Liu F., Hashim N. A., Liu Y., Abed M. R. M., Li K.* // J. Membrane Sci., 2011. Vol. 375. No. 1-2. P. 1–27.
6. *Tan X. M., Rodrigue D.* // Polymers — Basel 2019. Vol. 11. No. 8. P. 1310.
7. *Zhou H., Wang H., Liu Z., Yang H., Yuan C., Wang Y.* // Polymer (Guildf.), 2021. Vol. 220. P. 123564.
8. *Kalimuldina G., Turdakyn N., Abay I., Medeubayev A., Nurpeissova A., Adair D., Bakenov Z.* // Sensors, 2020. Vol. 20. P. 1–42.
9. *Luanda C. L., Sébastien L., Manuel M., Jannick D., Jean-François G.* // Eur. Polym. J., 2018. Vol. 107. P. 236–248.
10. *Silva M. P., Sencadas V., Botelho G., Machado A. V., Rolo A. G., Rocha J. G., Lanceros-Mendez S.* // Mater. Chem. Phys., 2010. Vol. 122. P. 87–92.

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ, НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АЭРОГРАФИИ

Гирина^{1,2} С. А., Шиянова¹ К. А., Иштеев¹ А. Р., Бойченко¹ Е. А., Чмутин³ И. А.,
Комова³ Н. Н., Шаповалова¹ О. В.

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,
Москва

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «МИРЭА — Российский технологический университет», Москва
e-mail: girina.s.a@mail.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-27

EDN: EJOKDN

В современном мире технологии и промышленность постоянно нуждаются в тонких проводящих покрытиях, обладающих разнообразными оптическими и электрофизическими характеристиками. Углеродные наноматериалы становятся основным элементом таких покрытий. Покрытия черного цвета, созданные на базе углеродных нанотрубок, широко применяются в оптоэлектронной промышленности благодаря своей высокой электропроводности. Эти покрытия играют ключевую роль в таких сферах, как сбор энергии, оптическая электроника, защита от электромагнитного излучения и снижение видимости объектов для радаров. По сравнению с обычными черными красками и покрытиями на основе графита покрытия из углеродных нанотрубок обладают значительно лучшими показателями и стали неотъемлемой частью передовых оптических и электронных технологий. Несмотря на значительные успехи в разработке и применении тонких функциональных покрытий на основе углеродных наноматериалов, остаются нерешенными некоторые проблемы, связанные с простотой нанесения и сохранения характеристик покрытий. Таким образом, дальнейшее изучение и совершенствование методов нанесения и характеристик тонких функциональных покрытий представляет собой важную задачу.

На сегодняшний день существует проблема нанесения проводящих покрытий на основе углеродных наноматериалов, в основном это связано с размерами и геометрией поверхности. Одним из решений существующих проблем является создание спрея, облегчающего нанесение. Спрей легок в нанесении на различные геометрически сложные поверхности за короткий промежуток времени, а также его можно использовать в полевых условиях.

В связи с этим целью данной работы являлась разработка дисперсии на основе поливинилбутираля и углеродных наноматериалов (многостенных (МУНТ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и восстановленного оксида графена (ВОГ)) для создания оптических и проводящих покрытий.

В рамках работы были получены устойчивые и равномерные дисперсии разного состава. В состав первых двух входит поливинилбутираль, изопропиловый спирт, ОУНТ или МУНТ, а также некоторые дисперсии содержали оксид графена. Данные дисперсии были нанесены с помощью метода аэрографии на алюминиевую фольгу и полиимид. Морфология и структура полученных покрытий были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Для полученных покрытий было измерено удельное электрическое сопротивление образцов при постоянном токе. Самое низкое сопротивление было установлено для образца, содержащего ОУНТ и ВОГ, и составляло $5,183 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Для всех покрытий были получены зависимости коэффициентов отражения, поглощения и пропускания от длины волны в диапазоне 250–2500 нм. В результате было установлено, что для покрытия, содержащего ОУНТ, коэффициент отражения составил не более 13%, у покрытия, содержащего ОУНТ и ВОГ, — не более 8%. У образцов, содержащих МУНТ, коэффициенты отражения незначительно отличаются друг от друга и находятся в диапазоне 1,25%–1,5%.

Также была рассмотрена возможность использования полученных покрытий для защиты от электромагнитных волн в сверхвысокочастотном диапазоне. При толщине менее 1 мм для покрытий на основе ОУНТ достигается полное отсутствие пропускания электромагнитных волн. В данном случае было отмечено, что введение в дисперсию оксида графена не оказывает значительного влияния на результат.

Полученные результаты приводят к формированию новых научных основ, которые позволяют разработать более усовершенствованное покрытие для оптических, энергетических и защитных применений.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Горбатова В. Н., Дударева Т. В., Гордеева И. В., Красоткина И. А.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: vik21477677@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-28

EDN: EKYHNSN

При работе с порошковыми материалами необходимо учитывать условия хранения, дозировки и транспортировки. Возникающие проблемы могут быть достаточно обширны, начиная от проблем, связанных с невозможностью разгрузить бункеры хранения из-за образования монолитного слоя внутри при хранении и транспортировке, и до неправильной конструкции бункера, что приводит к образованию арок внутри или быстрой выгрузке образцов при дозировке. Лабораторные испытания позволяют предсказать поведение сыпучих материалов, что помогает оптимизировать характеристики материала.

В работе были исследованы образцы исходной резиновой крошки (РК), получаемой механическим измельчением на валках, а также порошковые эластомерные модификаторы (ПЭМ), получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), разработанного в ФИЦ ХФ РАН. Образцы ПЭМ включали в себя активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР), а также активный резинополимерный продукт (АРПП), представляющий собой смесь из РК с добавлением СБС (стирол–бутадиен–стирол). Предельный размер частиц порошка не превышал 0,8 мм. Целью работы было определение параметров, характеризующих сдвиговое течение порошков, которые были бы чувствительны к структуре резинового порошка, полученного различными способами измельчения.

Испытания проводили на модульном реометре фирмы Anton Paar 702e с использованием порошковой ячейки сдвига Powder Shear Cell. В ходе испытания в ячейку объемом 18,9 мл засыпался образец, затем поверхность выравнивалась скребком для получения однородных условий испытания. Проводили серию уплотнений при нормальном напряжении 3, 6 и 9 кПа и три цикла разрушений при сдвиге до начала течения в каждой серии (рис. 1).

Для обработки экспериментальных данных использовалась модель Кулона–Мора [1], описывающая зависимость касательных напряжений (τ) от величины приложенных нормальных напряжений (σ):

$$\tau = \sigma \cdot \operatorname{tg}\varphi + C, \quad (1)$$

где C — удельное сцепление (когезия); φ — угол внутреннего трения. Полученные пары значений τ и σ использовались для построения диаграммы Кулона–Мора.

Предел текучести уплотненного порошка определяется непосредственно после уплотнения и называется локусом текучести. Для каждого локуса теку-

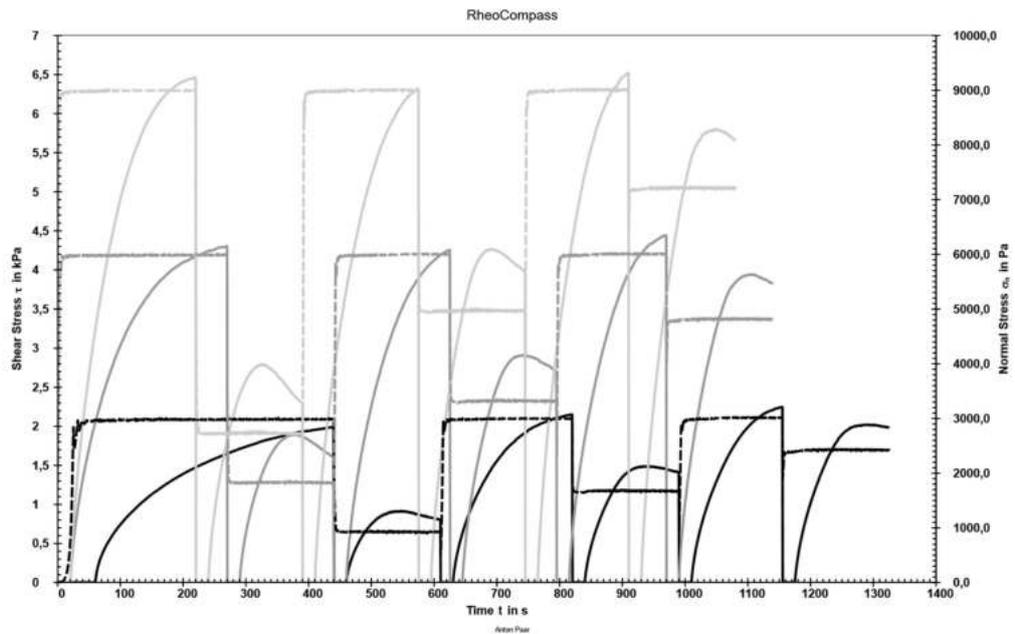


Рис. 1. Типичный вид графиков зависимости нормального напряжения (σ , штриховые линии) и напряжения сдвига (τ , сплошные линии) от времени для серий уплотнений образцов при $\sigma = 3$ (черные кривые), 6 (темно-серые кривые) и 9 кПа (светло-серые кривые)

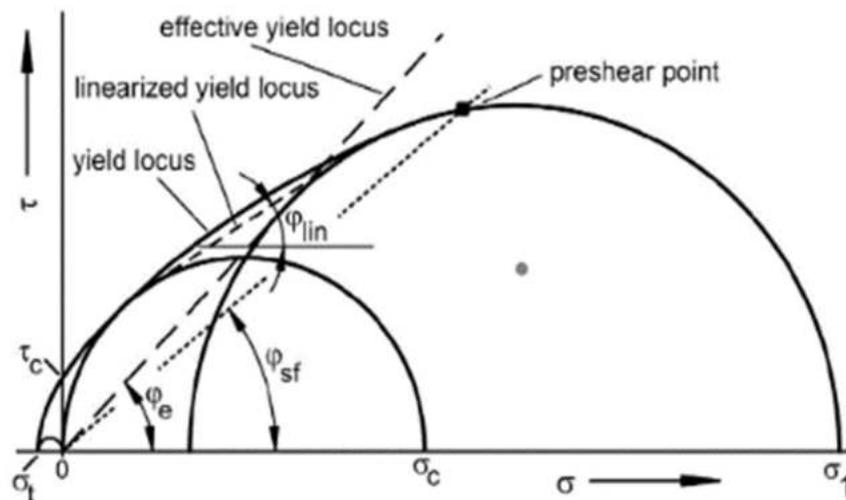


Рис. 2. Круг напряжений Мора и параметры текучести

можно построить круг напряжений Мора, который отражает напряженное состояние при установившемся потоке, достигнутом в конце предварительного сдвига (рис. 2). Из данной диаграммы можно определить следующие наиболее интересные для характеристики структуры порошка параметры:

- угол наклона линейризованного графика текучести (linearized yield locus), φ_{lin} ;
- эффективный угол внутреннего трения (effective yield locus, φ_e (наклон эффективного графика текучести));
- угол внутреннего трения при установившемся течении, φ_{sf} ;
- функция течения (flow function), ff_c ;
- когезия τ_c , Па.

В ходе работы были исследованы более 20 образцов:

- РК — 11, в том числе с высоким содержанием текстильного корда (РК-корд), с химической модификацией поверхности (РК-ХМ);
- ПЭМ, полученные методом ВСИ, — 11, в том числе АПДДР — 8, АРПП с содержанием СБС от 5% до 30% — 3;
- АПДДР с противослеживающим агентом — миволлом с размером волокон до 20 мкм.

В работе был проведен анализ данных, полученных на порошковой ячейке сдвига, для образцов исходной РК, полученных путем измельчения на валках, и для образцов, полученных путем измельчения методом ВСИ. По параметру когезии τ_c наиболее высокое значение показали образцы химически модифицированной РК, при этом параметр функции течения ff_c у них самый низкий, что связано с девулканизацией молекул резины на поверхности частиц. Значения когезии для ПЭМ лежат между значениями для РК и химически модифицированной РК. Из полученных данных наибольший интерес представляет параметр угла линейаризованного локуса текучести ϕ_{lin} , который, по-видимому, отражает глубину переработки резиновых частиц, связанную как с их размером, так и с объемной микроблочной структурой с внутренними порами, наиболее эффективно образующейся в случае достижения оптимальных режимов высокотемпературного сдвигового измельчения. Этот параметр ϕ_{lin} после набора статистических данных предполагается использовать для замены показателя «индекс агломерации», используемого в ГОСТ 55419 для оценки слеживаемости модификаторов на основе субъективных факторов (раздавливание пальцем предварительно уплотненного блока материала).

Для образцов АПДДР в зависимости от режима переработки значения параметра ϕ_{lin} лежат в интервале 30° – 33° . Данные, полученные для РК, лежат в диапазоне от 34° до 39° , причем удается различить образцы РК с кордом и химически модифицированные РК. Добавление противослеживающего агента в АПДДР позволяет получить продукт с более низкой когезией и повышенной функцией течения ff_c (более чем в 2 раза), при этом этот параметр ϕ_{lin} остается на уровне остальных образцов, полученных методом ВСИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schulze D. Powders and Bulk solids: Behavior, characterization, storage and flow.* — 2nd ed. — Springer Cham, 2021. 642 p.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДВУХСЛОЙНЫМ ПОКРЫТИЕМ СВМПЭ/ПЭ НА ЧАСТИЦАХ НАПОЛНИТЕЛЯ

Гусаров С. С., Кудинова О. И., Маклакова И. А., Жигач А. Н., Горшков А. В.,
Ладыгина Т. А., Новокшенова Л. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: serezhagusarow@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-29

EDN: KZWRGP

Методом полимеризационного наполнения были получены композиты, в которых частицы Al_2O_3 имели двухслойное покрытие сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) / полиэтилен (ПЭ) с соотношением СВМПЭ/ПЭ $\approx 50/50$, полученное в процессе двухстадийного синтеза, а также покрытия из СВМПЭ и ПЭ высокой плотности (далее ПЭ). Содержание Al_2O_3 в композитах составляло около 13 %(об.) (40 %(масс.)). В тех же условиях были синтезированы полимеры аналогичного состава (СВМПЭ, СВМПЭ/ПЭ и ПЭ). Молекулярную массу (ММ) ПЭ регулировали введением водорода.

В работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеновского широкоугольного рассеяния определяли структурные параметры полимеров и полимерных матриц композитов, а также исследовали их влияние на деформационно-прочностные свойства материалов. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при 160 °С в среде 1,2,4-трихлорбензола. Вязкостную ММ определяли в среде декалина при температуре 135 °С и рассчитывали по уравнению Марголиса:

$$M_v = 5,37 \cdot 10^4 [\eta]^{1,49}.$$

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, у СВМПЭ наблюдается довольно узкое молекулярно-массовое распределение (ММР) — соотношение $M_w/M_n = 4,9$. У ПЭ это соотношение составило 15,8, а ММР полимерной реакторной смеси СВМПЭ/ПЭ (50/50 %(масс.)) оказалось самым широким: $M_w/M_n = 22,5$.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики СВМПЭ, СВМПЭ/ПЭ и ПЭ

Название	Доля СВМПЭ, %	ГПХ				Вискозиметрия
		M_n	M_v	M_w	M_w/M_n	M_v
СВМПЭ	100	1 330 000	5 000 000	6 500 000	4,9	4 900 000
СВМПЭ/ПЭ	50	206 000	3 200 000	4 600 000	22,5	2 600 000
ПЭ	0	45 000	420 000	708 000	15,8	350 000

Таблица 2. Степень кристалличности и параметры надмолекулярной структуры полимеров и композитов, рассчитанных по данным ДСК

Название	Содержание Al_2O_3 , %(масс.)	Доля СВМПЭ, %	ΔH , Дж/г	X_c , %	T_{onset} , ° °C	L_c , нм	L_p , нм	L_a , нм
СВМПЭ	0	100	151,6	51,8	131,9	15,7	30,3	14,6
СВМПЭ/ПЭ	0	50	182,9	62,4	124,4	9,9	15,9	6,0
ПЭ	0	0	217,9	74,4	126,9	11,3	15,2	3,9
Al_2O_3 /СВМПЭ	38,4	100	137,1	47,7	124,5	10,0	21,0	11,0
Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ	37,2	54	179,1	62,2	124,9	10,2	16,4	6,2
Al_2O_3 /ПЭ	43,9	0	218,5	75,8	128,0	12,1	15,9	3,8

Структурные характеристики, теплофизические и физико-механические свойства полимеров и композитов исследовались на образцах, полученных методом горячего прессования.

По данным ДСК были определены кристалличность полимеров и полимерной матрицы композитов, параметры ламелей рассчитаны по уравнению Томсона–Гиббса. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, снижение ММ ПЭ ожидаемо привело к повышению степени кристалличности и изменению надмолекулярной структуры как полимеров, так и матрицы композитов. Самая большая величина большого периода (L_p) кристаллитов у СВМПЭ как в ненаполненном полимере, так и в матрице композита. L_p уменьшился у полимеров с более низкой ММ, причем в основном за счет снижения толщины неупорядоченного межкристаллического пространства (L_a). На толщину аморфного межкристаллического слоя влияет способность к упорядоченной укладке макромолекул в кристаллиты. У СВМПЭ с его сверхдлинными цепями она наименьшая, а L_a имеет самое высокое значение.

Параметры кристаллитов синтезированных материалов также определяли методом рентгеновского рассеяния в широких углах. Рассчитанные по методу Шеррера величины приведены в табл. 3.

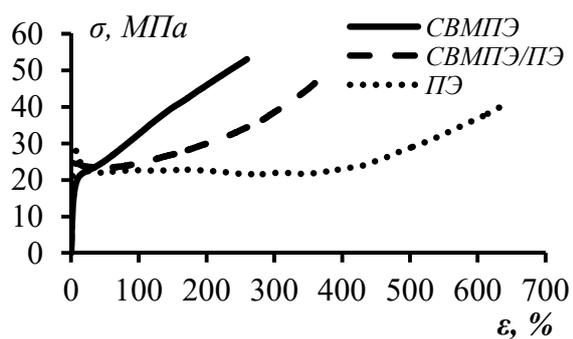
Из данных табл. 3, как и ДСК анализа, видно влияние состава полимеров и введение в них наполнителя на кристалличность и параметры кристаллических решеток. Кристалличность полиэтиленов возрастает при снижении ММ, а при кристаллизации на поверхности наполнителя, которая является дополнительным центром нуклеации, степень кристалличности полимеров повышается. Величина поперечного размера кристаллического сердечника (D_{110}), рассчитанная по плоскости (110) орторомбической решетки, возрастает со снижением ММ полимера. В присутствии частиц Al_2O_3 толщина поперечного размера кристаллита увеличивается в среднем на 4 нм, а толщина моноклинного кристалла D_{001} , перпендикулярная плоскости (001), примерно на 9 нм для всех представленных типов композитов. Доля моноклинной фазы не зависит от присутствия наполнителя и уменьшается с понижением ММ.

Таблица 3. Параметры толщин кристаллитов полимеров, полученных методом широкоугольного рентгеновского рассеяния

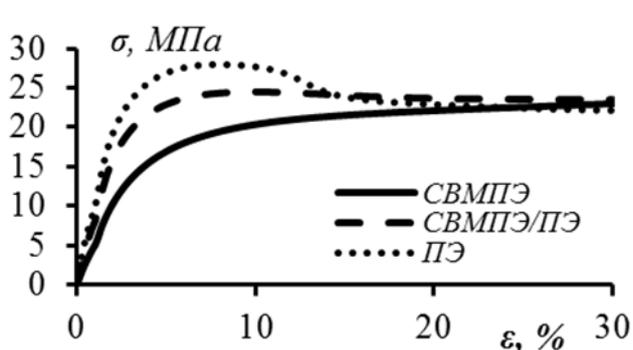
Название	Содержание Al_2O_3 , %(об.)	Доля СВМПЭ, %	X_c , %	Орторомбическая решетка, нм		Моноклинная решетка, нм	Доля моноклинной фазы, %
				D_{110}	D_{200}	D_{001}	
СВМПЭ	0	100	56,4	31,9	31,3	21,2	1,4
СВМПЭ/ПЭ	0	50	64,0	33,8	32,6	28,8	0,5
ПЭ	0	0	68,1	35,4	27,1	31,8	0,3
Al_2O_3 /СВМПЭ	12,9	100	63,9	36,1	27,5	31,0	1,2
Al_2O_3 /СВМПЭ/ПЭ	12,3	54	67,9	38,6	29,5	30,6	0,7
Al_2O_3 /ПЭ	15,6	0	70,0	40,2	30,0	40,6	0,5

Таблица 4. Физико-механические характеристики при одноосном растяжении прессованных образцов полимеров и композитов

Состав композита	Содержание Al_2O_3 , %(об.)	Доля СВМПЭ, %	E , МПа	$\sigma_{тр}$, МПа	$\sigma_{рр}$, МПа	$\epsilon_{р.р.}$, %
СВМПЭ	—	100	672±39	нет	50,8±3,3	257±11
СВМПЭ/ПЭ	—	50	1079±31	24,5±0,2	46,4±3,6	369±17
ПЭ	—	—	1343±33	28,0±0,4	39,9±2,2	631±22
Al_2O_3 +СВМПЭ	12,9	100	1014±29	нет	37,5±1,1	254±10
Al_2O_3 +СВМПЭ/ПЭ	12,3	54	1388±36	20,6±0,1	33,0±1,0	347±5
Al_2O_3 +ПЭ	15,6	0	1705±55	22,0±0,3	23,1±0,8	458±13



(а)



(б)

Рис. 1. Кривые деформации при одноосном растяжении полимеров (а) и область зуба текучести (б)

Результаты исследования физико-механических свойств при одноосном растяжении синтезированных полимеров и композитов с полимерной матрицей аналогичного состава приведены в табл. 4. Кривые деформации представлены на рис. 1 и 2.

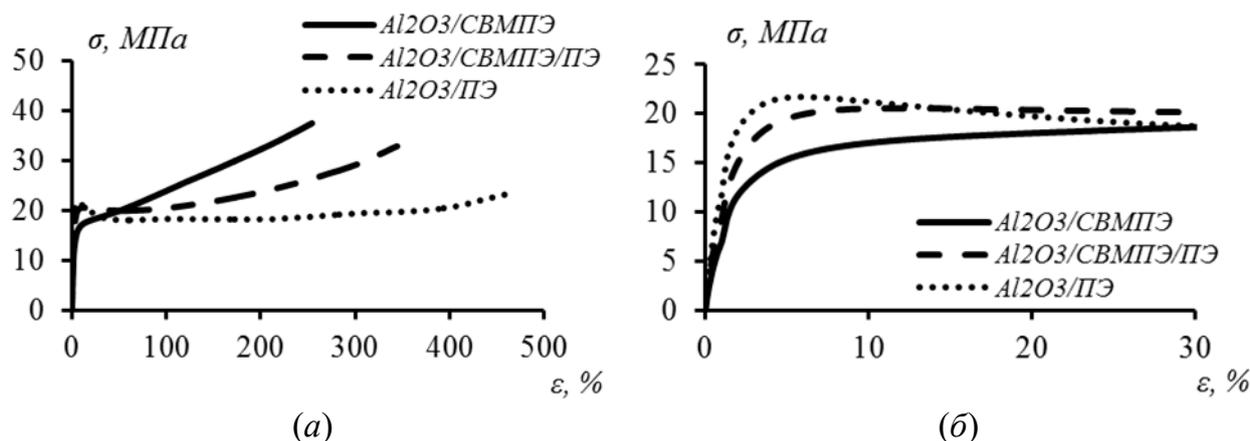


Рис. 2. Кривые деформации при одноосном растяжении композитов (а) и область зуба текучести (б)

На кривых растяжения SVMPE и композита $Al_2O_3/SVMPE$, в которых самая большая толщина L_a , отсутствует предел текучести (см. рис. 1 и 2). SVMPE характеризуется большим количеством запутанностей, зацеплений и проходных цепей в аморфном межкристаллическом пространстве, которые, являясь элементами передачи напряжения, способствуют равномерному распределению сдвиговых напряжений по всему материалу.

Величина напряжения в зубе текучести синтезированных полимеров и композитов коррелирует с толщиной кристаллитов и с плотностью сетки зацеплений. Так, у ПЭ с $M_v = 3,5 \cdot 10^5$, имеющего наибольшую поперечную длину кристаллита 35,4 нм (см. табл. 3) и наименьшую толщину аморфного межкристаллического пространства 3,9 нм (см. табл. 2) среди синтезированных полимеров, значение предела текучести составляет 28,0 МПа (см. табл. 4). При введении в ПЭ наполнителя поперечный размер кристаллита увеличился до 40,2 нм, толщина аморфного межкристаллического слоя не изменилась, а величина предела текучести композита Al_2O_3/PE составила всего 22,0 МПа. Можно предположить, что при деформации композитов к сдвиговым напряжениям в полимерной матрице добавилось отслоение и порообразование на границе полимер–наполнитель.

В ряду SVMPE, SVMPE/PE и PE наблюдается уменьшение прочности и повышение пластичности при растяжении, которое связано со снижением доли высокомолекулярной фракции и, следовательно, плотности запутанностей макромолекул в аморфной фазе, что повысило подвижность полимерных цепей.

Предельные удлинения полимеров SVMPE и SVMPE/PE (257% и 369%) и композитов с аналогичной матрицей $Al_2O_3/SVMPE$ и $Al_2O_3/SVMPE/PE$ (254% и 347%) практически не отличаются. Такой разницы в $\varepsilon_{p.p}$ не наблюдается для пары PE и Al_2O_3/PE , у которых значения деформации составляют 631% и 458% соответственно. Причиной этого может быть разница в величине механической составляющей адгезии на границе полимер–наполнитель.

Работа выполнена по Государственному заданию ФИЦ ХФ РАН.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬГИНАТНЫХ ГЕЛЕЙ И УСЛОВИЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО НА КИНЕТИКУ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ В ВОДНЫЕ СРЕДЫ

Каплин¹ В. С., Копылов^{1,2} А. С., Черкасова А. В.¹, Шершнева И. В.¹,
Савко М. А.¹, Зархина Т. С.¹, Аксенова^{1,3} Н. А., Тимашев^{1,3} П. С.,
Соловьева А. Б.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: piroklas@gmail.com

²Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова,
Российский технологический университет, Москва

³Институт регенеративной медицины, Сеченовский университет, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-30

EDN: LRGARO

Осуществлена иммобилизация метиленового синего (МС), красителя с фотосенсибилизирующими свойствами, на твердые гели альгината натрия (АН), в том числе ксерогели АН, полученные сушкой соответствующих гидрогелей на воздухе при комнатной температуре, и аэрогели АН, полученные сушкой в сверхкритическом диоксиде углерода. Установлена функциональная роль процесса получения альгинатной матрицы и условий иммобилизации МС как активного агента формируемых биоразлагаемых фотосенсибилизирующих (ФС) систем на кинетику высвобождения МС в водные среды с различным рН.

Показано, что, меняя природу гелирующего агента (соляная кислота, хлорид кальция), метод введения красителя (в процессе гелеобразования или при введении в сшитый гель) и тип твердого геля (аэрогель, ксерогель), можно варьировать прочность закрепления красителя в гелевой матрице АН, а следовательно, и скорость выхода его во внешнюю среду (от 30 мин до нескольких суток). Показано, что краситель (в зависимости от метода введения) может локализоваться в матрице как фиксируемый противоион при карбоксильных группах полисахарида или как подвижный противоион в среде с преимущественной реализацией донорно-акцепторных взаимодействий. В последнем случае облегчен его выход во внешнюю среду. При локализации красителя в матрице как фиксируемого противоиона, МС может выделяться только в солевые растворы. В то же время введенный в гели АН в присутствии поливинилпирролидона краситель не взаимодействует с анионными группами полисахарида и сохраняет способность выделяться в воду. Наибольшая скорость выделения МС (до 30 мин) характерна для аэрогельных матриц АН, что, возможно, связано с их высокой пористостью (отсутствующей у ксерогелей), облегчающей выход красителя из пор геля во внешнюю среду.

Альгинатные гели с иммобилизованным МС могут быть использованы в антимикробной фотодинамической терапии при лечении труднозаживающих гнойных ран в качестве фотосенсибилизирующей системы с контролируемым высвобождением ФС в патогенную область.

Работа выполнена при поддержке РФ (Грант 24-43-00084).

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Кириллов В. Е., Юрков Г. Ю., Солодилов В. И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Российской академии наук, Москва, e-mail: kirillovladislav@gmail.com

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-31

EDN: IZZMSO

Полипропиленовые волокна востребованы во многих отраслях. В связи с возрастающими требованиями к свойствам материалов растет интерес к получению модифицированных волокон. Наиболее перспективными с точки зрения функциональности и качества получаемых материалов являются модификаторы на основе наночастиц. Однако традиционные методы совмещения волокон и модифицирующих добавок неэффективны в случае наноразмерных объектов. Проблемы агрегации наночастиц и их связи с полимерным волокном можно преодолеть при помощи второго полимера, выступающего в качестве стабилизатора наночастиц. Создаваемые таким подходом композитные волокна отличаются прочностью, эластичностью, электропроводностью, биоцидностью и улучшенными трибологическими характеристиками [1]. Такие нити подходят для производства упаковок, геотекстиля, медицинских изделий и других изделий, устойчивых к распространению микроорганизмов.

В работе получены и исследованы полипропиленовые нити с покрытием на основе полиэтилена или политетрафторэтилена, модифицированных металлсодержащими наночастицами.

Использование Mn-содержащих модификаторов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) при создании нитей из расплава полипропилена (ПП) позволяет существенно улучшить их эксплуатационные характеристики. Благодаря этим материалам увеличивается прочность нитей при разрыве, что особенно заметно при использовании ПЭНП в малых концентрациях (до 7,5 %(масс.)). Высокая равномерность распределения наночастиц обеспечивает стабильность физико-механических и функциональных свойств по всей длине нити. Малые добавки ПЭНП также способствуют увеличению степени кристалличности ПП и уменьшению размеров его кристаллитов.

Наночастицы марганца придают полипропиленовым нитям антимикробные свойства, делая их эффективными против ряда патогенных микроорганизмов, включая грамположительные бактерии и патогенные грибки (табл. 1).

В отличие от ПЭНП, использование нанокomпозиционных материалов с матрицей из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) приводит к снижению прочности нити. Это связано с образованием гель-частиц, представляющих собой «непроплавленные» остатки ПЭВП, которые вызывают значительное повышение неравномерности структуры нити и увеличивают вероятность обрыва при ориентационном вытягивании (рис. 1).

Таблица 1. Влияние концентрации Mn-содержащих наночастиц на ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов

Концентрация Mn-содержащих наночастиц, %(масс.)	Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов, %		
	Escherichia coli	Staphylococcus aureus	Candida albicans
0	39	46	41
0,35	51	96	91
0,5	49	96	92
0,6	51	97	94

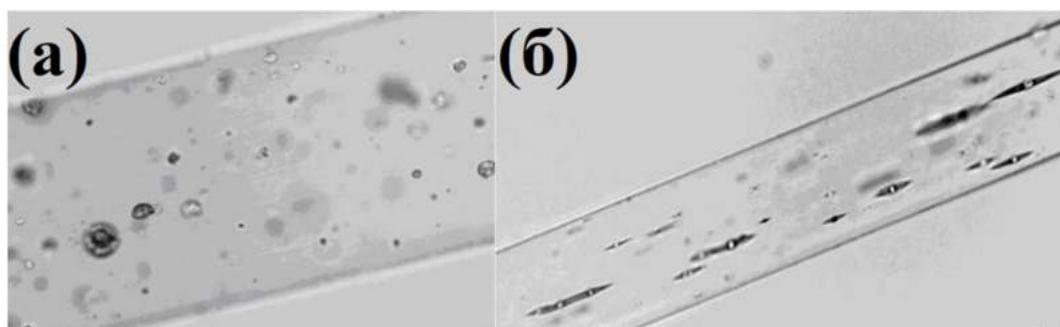


Рис. 1. Гель-частицы ПЭВП до (а) и после (б) ориентационной вытяжки нити

Использование нанокompозитов на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) и сульфида цинка ZnS для модификации полипропиленовых волокон приводит к улучшению их механических свойств. Наблюдается увеличение модуля упругости на 17% по сравнению с исходными нитями, а также рост прочности при разрыве (табл. 2). Такое улучшение связано с устранением дефектов на поверхности нитей после нанесения полимерного модификатора (рис. 2). Важно отметить, что данный процесс не влияет на степень кристалличности полипропиленовых волокон, что сохраняет их физико-химические свойства.

Таблица 2. Механические характеристики исходных и модифицированных волокон (ϵ_{\max} — предельное удлинение; σ_p — прочность; d — диаметр; E — модуль упругости)

Вид нити	ϵ_{\max} , %	σ_p , МПа	d , мкм	E , ГПа
Без модифицирования	23 ± 2	572 ± 50	44 ± 7	$6,6 \pm 0,7$
Объемное модифицирование	25 ± 1	553 ± 40	44 ± 6	$6,8 \pm 0,5$
Фторопластовое покрытие, содержащее 0,2 %(масс.) нанокompозита	24 ± 3	581 ± 62	44 ± 6	$7,3 \pm 0,9$
Фторопластовое покрытие, содержащее 0,2 %(масс.) нанокompозита, сформированное после ультразвуковой обработки композиции	21 ± 2	620 ± 57	43 ± 7	$7,7 \pm 0,7$

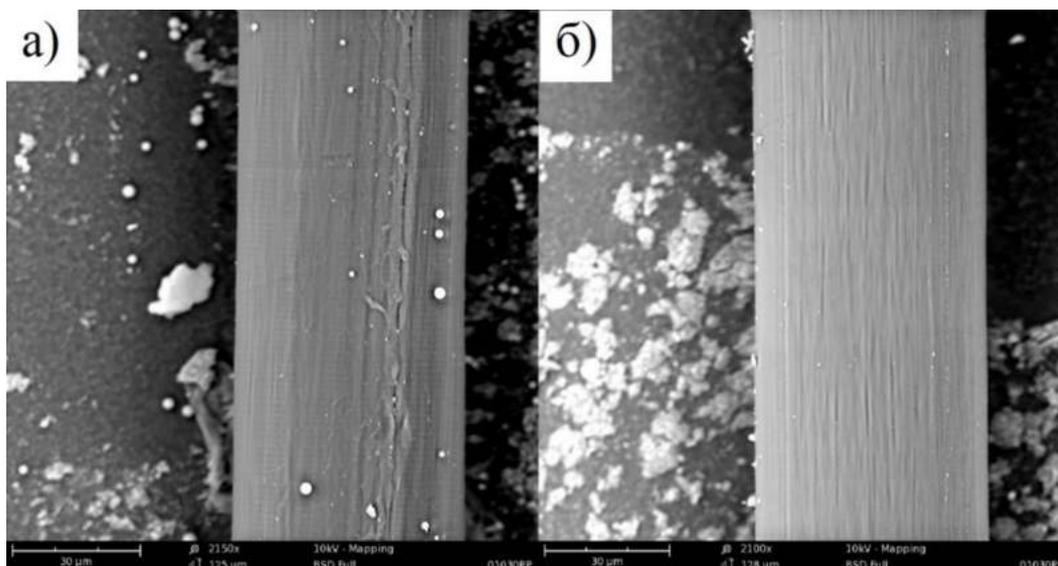


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии исходного ПП волокна (а) и волокна, модифицированного нанокompозитом УППФЭ + ZnS (б)

Таким образом, применение покрытий на основе полиэтилена или политетрафторэтилена, модифицированных металлсодержащими наночастицами при производстве нитей из ПП, позволяет создать материалы с уникальным комплексом улучшенных и новых свойств, что делает их востребованными в различных отраслях промышленности.

Важным преимуществом данного метода модификации является его простота и экономичность по сравнению с традиционными методами объемного наполнения, так как не требует предварительной активации поверхности или травления волокна. Также модифицирующее покрытие служит защитой нитей от повреждений при дальнейшей переработке и придает ей биоцидные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yurkov G., Prorokova N., Kozinkin A., Vavilova S., Solodilov V., Maksimova A., Vlasenko V., Kirillov V., Buznik V. Polypropylene filaments modified with manganese-containing nanoparticles // *Mech. Compos. Mater.*, 2022. Vol. 58. No. 5. P. 705.

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ЧЕРНИЛА, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II, III) И УГЛЕРОДЫ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ НА ВОДНО-СПИРТОВОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ПЕЧАТИ МЕТОДОМ DIW (DIRECT INK WRITING)

Киселев А. Г., Мельников В. П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: agkis@rambler.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-32

EDN: JDCGLW

Наночастицы магнетита (Fe_3O_4) являются привлекательными наноматериалами в области материаловедения, химии и физики благодаря своим ценным свойствам, таким как мягкий ферромагнетизм, полуметалличность, биосовместимость и электронная проводимость [1]. Fe_3O_4 — это ферромагнитный материал с высокой намагниченностью насыщения (M_s) и низкой коэрцитивной силой (H_c), благодаря антиферромагнитно связанным катионам Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических узлах его кристаллической структуры. Иногда термин «ферромагнитные свойства» или «ферромагнетизм» также используется для обозначения Fe_3O_4 , что указывает на то, что он проявляет магнитные свойства в отсутствие магнитного поля.

Различные углеродсодержащие нанонаполнители, такие как технический углерод (сажа), фуллерен, углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, в значительной степени расширяют функциональные возможности полимеров, начиная с традиционных характеристик: легкий вес, экономичность, простота формования и заканчивая новыми, включая электрическую и теплопроводность, электромагнитную защиту [2].

Прямая печать чернилами (DIW) — это специализированный метод печати, который имеет большие перспективы. DIW обладает рядом преимуществ, которые делают его особенно подходящим для печати гидрогелем. Во-первых, DIW позволяет точно контролировать нанесение чернил. Такое управление обусловлено цифровым характером процесса, что позволяет с высокой точностью настраивать шаблоны печати. Во-вторых, низкий расход чернил и эффективное использование материалов хорошо согласуются с ресурсосберегающей природой 3D-печати. Кроме того, гибкость DIW в изменении рисунков печати упрощает процесс создания сложных структур, что делает его идеальным выбором для создания гибкой печатной электроники [3].

В настоящей работе были синтезированы наночастицы магнетита, измерены их размеры, также созданы токопроводящие композитные чернила $\text{C@Fe}_3\text{O}_4$ на двух основах — водно-спиртовой и органической с двумя разными полимерами в качестве связующих (для водно-спиртовой — Kollicoat IR, для органической — разработан сополимер стирола с различными метакрилатами), напечатаны методом DIW проводящие дорожки, измерена электропроводность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nguyen M. D., Tran H.-V., Xu S., Randall Lee T. // Appl. Sci. — Basel, 2021. Vol. 11. No. 53.
2. Li Y., Huang X., Zeng L., et al. // J. Mater. Sci., 2019. Vol. 54. P. 1036–1076.
3. Baniyadi H., Abidnejad R., Fazeli M., et al. // Adv. Colloid Interfac., 2024. Vol. 324.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЫ ВЧЕ РАЗРЯДА Пониженного Давления на аппретированные СВМПЭ-волокна и композиционные материалы на их основе

Некрасов¹ И. К., Абдуллин² И. Ш., Корнеева³ Н. В., Сагитова Ф. Р.⁴

¹Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань

²ООО «Плазма-ВСТ»

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва

⁴Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-33

EDN: JJBRKV

Волокнистые материалы на основе полиэтилена находят все большее применение в различных отраслях промышленности. Особенно выделяются волокнистые материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обладающие высокими удельными прочностными характеристиками. Главным недостатком волокнистых материалов на основе СВМПЭ является низкая поверхностная энергия, которая ответственна за низкую адгезию волокон к связующим. Существуют различные методы модификации волокнистых материалов на основе СВМПЭ с целью увеличения адгезии СВМПЭ-волокон к связующему. Большинство методов основаны на химическом травлении поверхности СВМПЭ-волокна, тем самым увеличивая площадь контакта между волокном и связующим. Однако большим минусом данных методов является ухудшение прочностных характеристик СВМПЭ-волокна.

В связи с отсутствием производства на территории Российской Федерации и западными санкциями на российском рынке доступна лишь ткань китайского производства. Однако поставляемая из Китая ткань СВМПЭ ряда фирм обладает лиофильностью, что говорит о наличии на поверхности СВМПЭ какого-либо связующего агента. Широко распространенной технологией обработки тканей является аппретирование. Аппрет может наноситься с различными целями: для защиты оборудования или самой ткани и ее волокон, для антистатического, гидрофобного или гидрофильного эффектов и т. д. Аппрет может выступать в качестве дополнительного связующего агента.

В результате нанесения аппрета на СВМПЭ-ткань композиционный материал на ее основе теряет свои высокие удельные прочностные характеристики. Благодаря плазменному воздействию высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления удастся не только восстановить, но и улучшить прочностные характеристики композиционных материалов на основе СВМПЭ. Плазменное воздействие сводится к следующим процессам: удалению пленки-аппрета, осажденной в результате химической обработки, устранению дефектов физической структуры СВМПЭ-волокон, а также присоединение полярных функциональных групп, ответственных за увеличение смачиваемости СВМПЭ волокнистых материалов.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНОМАЛЬНО НИЗКОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ И ВЫСОКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Новиков^{1,2} В. А., Стегно¹ Е. В., Грачев¹ А. В., Шаулов¹ А. Ю., Берлин¹ А. А.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: ajushaulov@yandex.ru

²Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-34

EDN: KJNGYU

Рассматривается новый подход в получении негорючих полимерных материалов введением антипиренов, обладающих термопластичными свойствами, методом экструзионного смешения. С этой целью выбраны полиоксиды фосфора и бора с температурами текучести расплава, близкими к органическим полимерам. В качестве органического компонента выбраны полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и сополимер этилена и винилацетата (СЭВА).

Традиционно снижение горючести полиуглеводородов достигается введением антипиренов в виде гетерогенных добавок. При этом концентрация кислорода, при которой происходит горение (кислородный индекс, КИ) составляет $\leq 35\%$. Вместе с тем введение антипиренов как дисперсного наполнителя сопровождается уменьшением деформации материала и, как следствие, уменьшением статической и динамической прочности.

Гибридные смеси получены экструзионным смешением линейного полиоксида фосфора — соли полифосфорной кислоты (полифосфат аммония, ПФА) с СЭВА и полиоксида бора, образующегося в процессе смешения с ПЭВД в результате поликонденсации борной кислоты.

Изучены термомеханические, термические, механические свойства и КИ полученных композиций.

1. Термомеханические свойства. Проанализированы термомеханические свойства продуктов смешения композиций и проведены сравнения с исходными компонентами, полученными при тех же условиях. В результате получены полимерные смеси с полиоксидами фосфора (рис. 1, а) и бора (рис. 1, б) с низкими температурами размягчения.

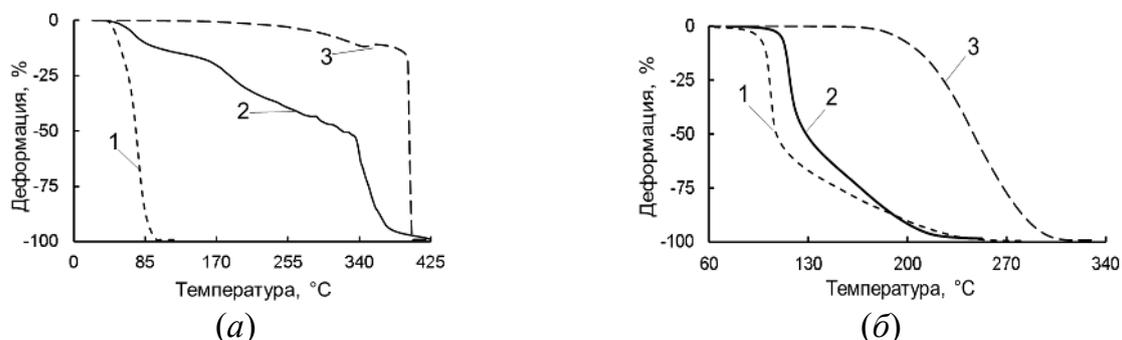


Рис. 1. Термомеханические свойства компонентов и смесей, полученных экструзионным смешением: 1 — органический полимер СЭВА (а) и ПЭВД (б); 2 — гибридная смесь; 3 — полиоксид фосфора (а) и бора (б)

2. Процесс ингибирования окисления. Известно, что использование антипиренов влияет на окислительные процессы при нагреве. С целью определения влияния и механизма процесса ингибирования определены тепловые эффекты окисления кокса как продукта термического превращения органического полимера и обнаружено уменьшение теплового эффекта для полиоксида фосфора с 917 до 296 кДж (в 3,1 раз) в интервале температур от 400 до 500 °С (рис. 2, *a*) и для смесей с полиоксидом бора с 4078 до 64 кДж (в 25 раз) в интервале температур от 300 до 400 °С (рис. 2, *б*) в пересчете на органический полимер.

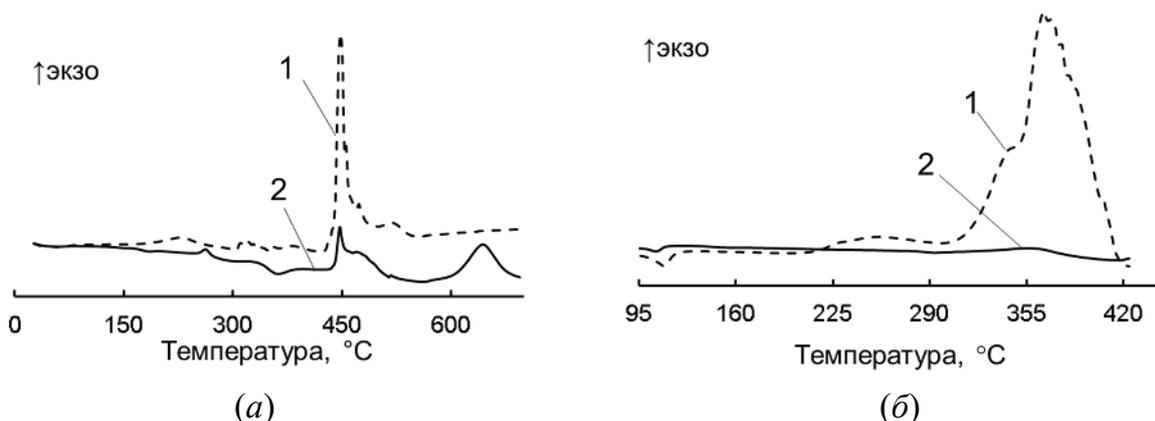


Рис. 2. Тепловые эффекты окисления: 1 — органический полимер СЭВА (*a*) и ПЭВД (*б*); 2 — гибридная смеси с полиоксидом фосфора (*a*) и бора (*б*)

Известно, что механизм действия полифосфатов одновалентных элементов состоит в образовании барьерного слоя, препятствующего диффузии кислорода к органической фазе. Можно предположить, что в случае смеси ПФА/СЭВА происходит термическое превращение СЭВА, окисление которого сопровождается экзотермическим тепловым эффектом, тогда как для смеси полиоксида бора (ПОБ) / ПЭВД наблюдается глубокое превращение ПЭВД в коксовый остаток, окисление которого наблюдается при более высоких температурах.

3. Механические свойства и кислородный индекс смесей. Проведено сравнение горючести и деформационных свойств образцов, полученных методом вальцевания смеси СЭВА/ $Al(OH)_3$ (см. таблицу) как наиболее эффективного неорганического антипирена (рис. 3, кривые 1 и 2), и образцов, полученных нами методом экструзии ПФА/СЭВА (см. рис. 3, кривые 3 и 4). Показаны интервалы концентраций антипирена и КИ, превышающие значения, приведенные в литературе.

Упругие свойства при растяжении литевых образцов и КИ смесей

Состав 80/20 %(масс.)	КИ	ε_p , %	σ_p , МПа	E , МПа
ПОБ/ПЭВД	45	7,2	26,4	883,0
ПФА _{НМ} /СЭВА	55	213,1	1,8	60,0
ПФА _{ВМ} /СЭВА	95	28,4	2,4	101,3

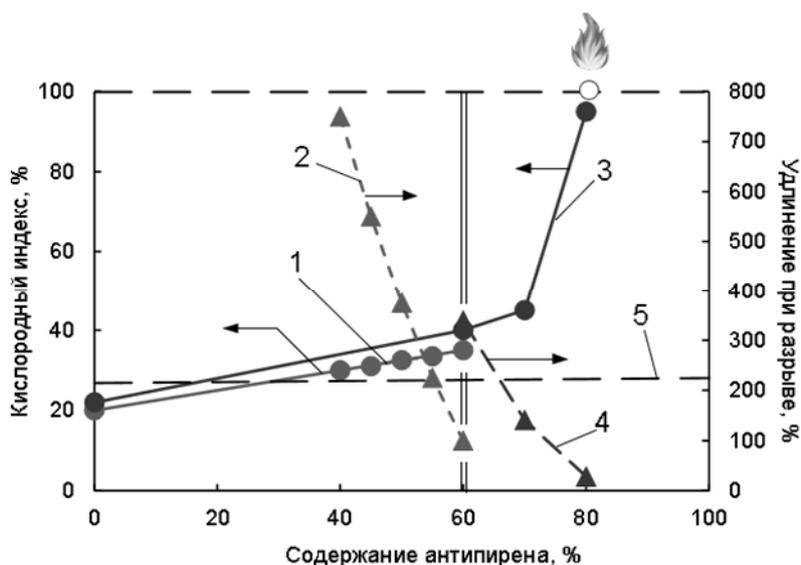
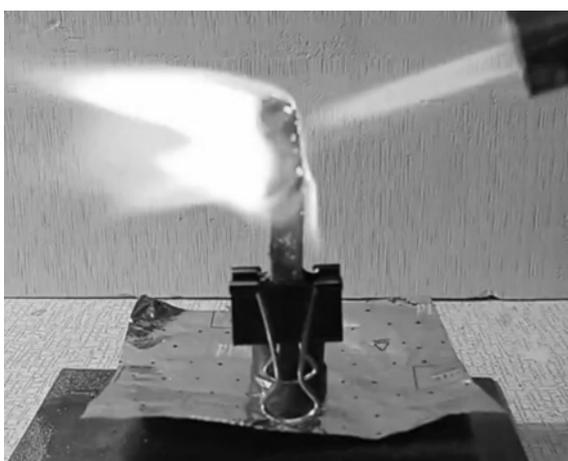


Рис. 3. Горючесть и деформационные свойства композиций, полученные разными способами: 1 — КИ с $\text{Al}(\text{OH})_3$ [1]; 2 — удлинение с $\text{Al}(\text{OH})_3$ [1]; 3 — КИ с ПФА; 4 — удлинение с ПФА; 5 — прямая, соответствующая КИ 27% (самозатухание)



(a)



(б)

Рис. 4. Огнестойкость образцов в пламени газовой горелки в течении 10 с (a) и вид образца после удаления огня (б)

Показано, что применение антипирена как термопластичного полимера позволяет получать anomalно высокие значения КИ и деформации при его высоком содержании, достигающем 80 %(масс.) (рис. 4.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chulieieva O.* Effect of flame retardant fillers on the fire resistance and physical-mechanical properties of polymeric compositions // Eastern-European J. Enterprise Technologies, 2017. doi: 10.15587/1729-4061.2017.112003.

ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Новосадов¹ Н. И., Гудков¹ М. В., Рабчинский² М. К., Кириленко¹ Д. А.,
Савельев² С. Д., Мельников¹ В. П.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: nicknovosadov@yandex.ru

²Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-35

EDN: KNRUBP

Изучение процесса восстановления окисленных форм одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) является очень актуальной задачей. Этот процесс интересен с точки зрения потенциальных применений. При восстановлении происходит удаление кислородсодержащих групп с поверхности окисленных ОУНТ, что приводит к изменению в химическом составе ОУНТ, восстанавливается система π - π сопряжения, изменяется их электропроводность.

В данной работе изучены морфологические особенности, химический состав, удельная площадь поверхности, продукты газовой выделенной химически (в парах гидразин гидрата) и термически восстановленных ОУНТ, предварительно подвергшихся глубокому окислению. Проведено сравнение химического состава восстановленных и окисленных ОУНТ. В ходе работы выяснено, что в процессе термического восстановления выделяются CO_2 , H_2O и CO , при этом CO_2 и H_2O наиболее активно выделяются при 200 и 400 °С, а CO активно выделяется при температуре свыше 600 °С. Анализ сканирующей электронной микроскопии показал, что при восстановлении меняется морфология ОУНТ по сравнению с окисленными ОУНТ. Измерена удельная площадь поверхности химически и термически восстановленных ОУНТ. Определен химический состав химически и термически восстановленных ОУНТ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты показали наличие гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп в каждой серии образцов. В образцах, восстановленных гидразин гидратом, обнаружен азот, причем его количество с увеличением доли окислителя в реакционной смеси увеличивается от 2 до 7,57 % (ат.). В сравнении с окисленными ОУНТ химический состав восстановленных ОУНТ меняется: количество карбоксильных групп при восстановлении практически не изменяется, карбонильные группы как при химическом, так при термическом восстановлении практически полностью удаляются, количество гидроксильных групп снижается на 30% по сравнению с окисленными образцами ОУНТ. Полученные данные говорят о том, что процесс восстановления глубоко окисленных ОУНТ не является тривиальным и сильно отличается от аналогичных процессов, глубоко исследованных для оксида графена. Однако становится понятно, что необходимо глубоко исследовать структуру окисленных и восстановленных ОУНТ, чтобы приблизиться к пониманию механизмов протекающих процессов.

НОВЫЕ ФУРАН-УРЕТАНОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Пономарева П. Ф., Локьяева З. А., Платонова Е. О.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: ponomareva.p.f@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-36

EDN: IQHNLG

С каждым годом становится все больше исследований, посвященных созданию самовосстанавливающихся полимеров. Самовосстановление — это способность материалов восстанавливать свою целостность и свойства после физического повреждения. Для создания таких полимеров используются как физические, так и химические подходы. Примерами процессов физического самовосстановления являются межцепная диффузия, структура с разделением фаз и эффект памяти формы. Химические процессы включают в себя внедрение ковалентных, свободнорадикальных или супрамолекулярных динамических связей. Так, одним из широко используемых способов придания свойств самовосстановления полиуретанам (ПУ) является введение в их структуру термически обратимой реакции Дильса–Альдера (ДА). Как правило, реакция ДА протекает между фурановыми и малеимидными группами. При проведении процесса заживания могут, однако, наблюдаться некоторые затруднения, которые, предположительно, связаны как с низким массопереносом, так и с концентрированием фурановых групп в жестких доменах ПУ и трудностью проникновения в них малеимида [1].

Путем решения этой проблемы может стать принцип «подобное в подобном». Для увеличения сродства мономера к преформу следует использовать соединения на основе изоцианатов, которые могут легко образовывать смеси с жесткими блоками в преполимере и способствовать большей доступности фурановых и малеимидных групп для реакции ДА. Данный подход может способствовать не только росту эффективности самовосстановления, но и дополнительному упрочнению материала за счет образования водородных связей между жесткими сегментами преформа и уретановыми фрагментами мономера.

В большинстве работ по синтезу самовосстанавливающихся ПУ, как правило, используются различные фуран-изоцианатные эластомеры и коммерчески доступный бисмалеимид (ВМІ) [2]. Обратный подход — использование малеимидсодержащего преформа и фуранового мономера — применяется не столь широко. В данной работе нами получен ряд ди- и тетрафурановых производных наиболее часто используемых изоцианатов: MDI (метилендифенилдиизоцианат), TDI (толуол-2,4-диизоцианат) и HDI (гексаметилендиизоцианат). Также синтезированы полиуретаны из преформа, терминированного НЕМІ (N-(2-гидроксиэтил) малеимид), и всех полученных мономеров. Исследованы свойства и строение этих материалов, а также их способность к самозалечиванию. В дополнение проведено сравнение полученных ПУ с классическими полимерами на основе ДА-реакции.

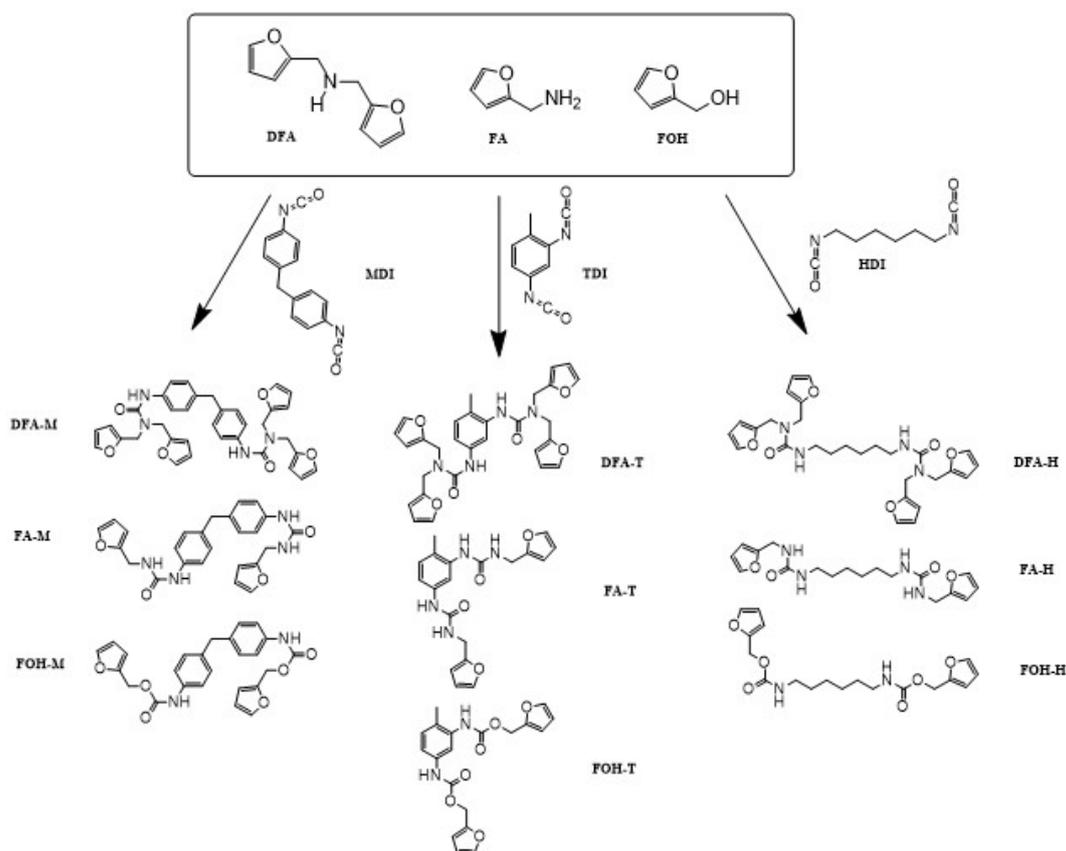


Рис. 1. Схема синтеза фуран-уретановых мономеров

Основной синтетический подход, использованный для получения фурановых мономеров, показан на рис. 1. Дифурфуриламмин (DFA), фурфуриламмин (FA) и фурфуриловый спирт (FOH) вступали во взаимодействие с соответствующими изоцианатами: HDI, TDI и MDI — и давали искомые соединения Н-, Т- и М-серии соответственно. Все полученные мономеры представляли собой белый или желтоватый порошок, выходы реакций составили более 80%.

Все реакции проводились в атмосфере аргона. Мономеры на основе TDI и MDI с DFA и FA синтезировались путем добавления фурановых соединений к охлажденным изоцианатам. Спиртовые фуран-изоцианаты получали в присутствии диметилформаида (ДМФА), реакции пересаждали из системы дихлорметан/гексан и сушили на воздухе. Мономеры из HDI с DFA и FA получали в присутствии $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при комнатной температуре. Для получения Н-FOH реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в дихлорэтано в течение 2 ч. Все полученные аддукты очищали перекристаллизацией из системы дихлорметан / петролейный эфир и промывали диэтиловым эфиром. Все реакции контролировались с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии по исчезновению полосы диизоцианатной группы. Все полученные мономеры были охарактеризованы методами ядерного магнитного резонанса и ИК-спектроскопии.

Для получения полиуретанов предложенным модифицированным методом (PU-DA-modified на рис. 2, а) использовался обычный двухстадийный метод синтеза, на первом этапе из полипропиленгликоля (PPG-2000) и TDI получали преполимер с концевыми изоцианатами, по которым затем вели присоединение

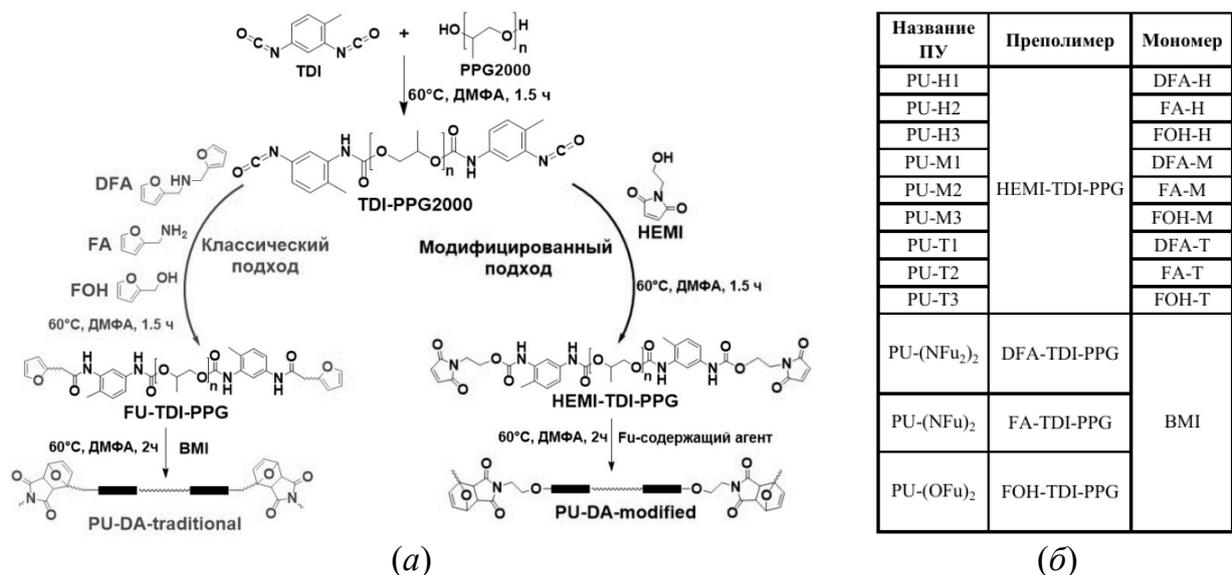


Рис. 2. Синтез самовосстанавливающихся полимеров (а) и номенклатура ПУ (б)

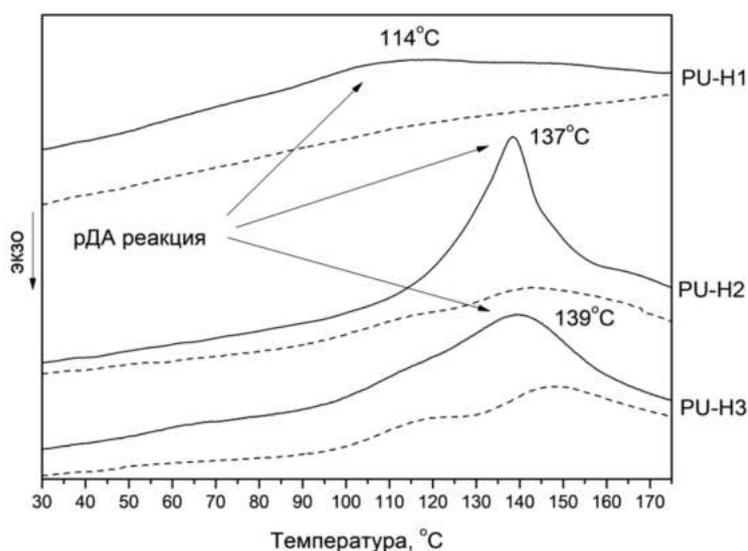


Рис. 3. ДСК-кривые образцов PU-H: сплошные линии — первый нагрев; штриховые линии — второй нагрев

HEMI (см. рис. 2, а). Затем к полученному преполлимеру добавляли растворы соответствующих фурансодержащих агентов Н-, Т- и М-серии и перемешивали в течение 2 ч при 60 °С. После этого раствор выливали в чашу Петри и выдерживали при 60 °С 48 ч. Так были получены девять полиуретанов, номенклатура которых представлена на рис. 2, б.

Термическая стабильность самозалечивающихся полиуретанов была исследована с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Образцы ПУ Н-, Т- и М-серии устойчивы в диапазоне температур от 207 до 278 °С, а максимальная скорость разложения более термостойкой структуры преформа соответствует температурному диапазону 226–382 °С.

Далее полученные образцы исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ДСК для всех образцов имели схожий вид, на рис. 3 приведен пример кривых для образцов PU-H. Температуры

стеклования гибкого сегмента образцов находились в температурном диапазоне от -52 до -38 °С, что указывает на то, что данные материалы находятся в высокоэластичном состоянии при комнатной температуре.

Для всех образцов ПУ на кривой первого нагрева (см. рис. 3, сплошные линии) заметны характеристические пики, которые можно отнести к протеканию перекрывающихся реакций обратной реакции ДА (рДА) и диссоциации прочных Н-связей; однако только для образцов PU-T-1,2,3 на кривой первого нагрева наблюдаются два ярко выраженных эндотермических эффекта, характерных для эндо- и экзо-изомеров. Показательным был тот факт, что для ПУ на основе производных дифурфуриламина прослеживался одинаковый характер протекания рДА-реакции: на ДСК-кривых второго нагрева наблюдалось полное исчезновение уширенного пика. Это может быть объяснено меньшим количеством ДА-связей в образце. Для ПУ Н-, Т- и М-серии на основе производных фурфурил-амина и фурфурилового спирта на кривой второго нагрева (штриховые линии) наблюдались два эндотермических эффекта, характерных для эндо- и экзо-изомеров, что может быть объяснено неполным протеканием рДА-реакции за время проведения измерения: на кривых охлаждения не прослеживалось протекание ДА-реакции. Таким образом, температура протекания обратной реакции ДА для всех испытанных образцов находилась в температурном диапазоне от 106 до 155 °С.

Для сравнения механических свойств были также синтезированы «классические» самовосстанавливающиеся полиуретаны (PU-DA-traditional на рис. 2, а). Для этого к растворам фуран-терминированных преполимеров DFA-TDI-PPG, FA-TDI-PPG и FON-TDI-PPG добавляли раствор ВМІ в ДМФА (см. рис. 2, а). Реакционную смесь перемешивали при температуре 60 °С в течение 2 ч, затем заливали в чаши Петри и выдерживали при 60 °С 48 ч.

Испытания на одноосное растяжение проводились для всех образцов, за исключением полиуретанов, полученных на основе фурфурилового спирта, поскольку образцы пленок были липкими и непригодными для испытаний. Физико-механические свойства и эффективность самовосстановления у классических образцов были ниже, чем у модифицированных ПУ: эффективность восстановления модуля упругости (η_E) и эффективность восстановления предела прочности (η_σ) классических образцов составили 68% и 67% для образца PU-(NFu)₂ и 50% и 50% для PU-(NFu)₂ соответственно. Для образцов PU-Н-серии после залечивания наблюдалась положительная динамика: образец PU-Н1 продемонстрировал небольшое упрочнение ($\eta_\sigma = 121\%$) и удовлетворительную степень восстановления модуля Юнга ($\eta_E = 64\%$), что, вероятно, связано с более полным протеканием ДА-реакции. Интересно, что образцы PU-Н2 и PU-T2 показали примерно одинаковую эффективность самовосстановления модуля упругости (106% и 107%) и близкие значения η_σ (82% и 80%), что можно объяснить образованием одинакового количества ДА-связей и физических сшивок после залечивания образцов. Образцы PU-М1 ($\eta_E = 41\%$ и $\eta_\sigma = 53\%$) и PU-М2 ($\eta_E = 71\%$ и $\eta_\sigma = 63\%$) отличались малой сегментальной подвижностью в силу пониженной гибкости цепи, сильным межмолекулярным взаимодействием, приводящим к низкой сте-

Результаты испытаний на растяжение образцов ПУ

ПУ	E_o , МПа	E_h , МПа	η_E , %	σ_o , МПа	σ_h , МПа	η_σ , %
PU-H1	42 ± 4	27 ± 4	64	14 ± 1	17 ± 2	121
PU-H2	52 ± 6	55 ± 9	106	11 ± 1	9 ± 2	82
PU-M1	95 ± 7	39 ± 6	41	19 ± 4	10 ± 5	53
PU-M2	24 ± 2	17 ± 3	71	11 ± 2	7 ± 2	63
PU-T1	99 ± 20	85 ± 17	86	8 ± 0,2	9 ± 0,2	118
PU-T2	55 ± 3	59 ± 17	107	10 ± 1	8 ± 1	80
PU-(NFu ₂) ₂	40 ± 4	27 ± 7	68	3 ± 0,3	2 ± 0,3	67
PU-(NFu) ₂	14 ± 4	7 ± 1	50	2 ± 0,3	1 ± 0,1	50

пени протекания ДА- и рДА-реакций и агломерации физических сшивок, являющихся концентраторами напряжений в образце. Результаты механических испытаний представлены в таблице.

Среди модифицированных ПУ образцы PU-T-серии продемонстрировали высокую степень эффективности самовосстановления. Так, образец PU-T1 обладал наибольшей эффективностью самовосстановления ($\eta_E = 86\%$ и $\eta_\sigma = 118\%$), что указывает на умеренную сегментальную подвижность и гибкость цепей. Данный результат объясняется высоким сродством фуран-содержащих агентов Т-серии к «жесткому» блоку полученных ПУ, не приводящим к резкому снижению подвижности макромолекул и, как следствие, к достижению высоких значений эффективности самовосстановления, что подтверждает справедливость выбранного нами подхода.

Таким образом, было показано, что предложенный нами дизайн самовосстанавливающихся ПУ на основе фурансодержащих агентов Н-, Т- и М-серии позволил достичь повышения эффективности самовосстановления за счет большей доступности фурановых и малеимидных групп для ДА-реакции и дополнительно упрочнить полученные материалы благодаря образованию плотной физической сетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen X., Wudl F., Mal A. K., Shen H., Nutt S .R.* // *Macromolecules*, 2003. Vol. 36. P. 1802–1807.
2. *Platonova E., Chechenov I., Pavlov A., Solodilov V., Afanasyev E., Shapagin A., Polezhaev A.* // *Polymers*, 2021. Vol. 13. No. 12. P. 1935.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 24-29-00848.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

Разакова^{1,2} Р.-Р. В., Турусов² Р. А.

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

²Московский энергетический институт, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-37

EDN: ISTEMT

Были проведены исследования акустических и термоупругих параметров слоистых композиционных структур с полимерной составляющей. Для теоретических исследований был выбран метод контактного слоя (метод Р. А. Турусова). Данный метод предполагает наличие некоторого слоя между субстратом и полимером, представляющего собой систему тонких коротких стерженьков — связей между адгезивом и субстратом, воспринимающих напряжения сдвига σ_{yx} , σ_{zy} и σ_{xz} и нормальные напряжения σ_y . При этом стерженьки не соприкасаются друг с другом, а нормальные напряжения σ_x и σ_z отсутствуют. При расчете напряженно-деформированного состояния слоистой структуры данным методом получаются конечные напряжения вблизи угловых точек склейки и выполняются граничные условия, а именно: равенство нулю касательных напряжений, т. е. решается задача Коши. Таким образом решается проблема сингулярности. Полученные методом контактного слоя выражения для расчета модуля упругости и коэффициента линейного теплового расширения слоистого композита были внедрены в программу «FUSION 1.0». В качестве объектов исследования были выбраны образцы, состоящие из слоев латуни, соединенных между собой полимерным адгезивом. С помощью программы «FUSION 1.0» был проведен анализ влияния некоторых параметров (размер стороны сечения образца; коэффициент Пуассона и модуль упругости полимера) на эффективный модуль упругости и скорость звука слоистого стержня некоторых параметров. В результате было определено, что при увеличении коэффициента Пуассона, модуля упругости полимера и длины склейки модуль упругости (Юнга) композита повышается. Теоретические результаты были подтверждены физическими экспериментами. Результаты исследований были обработаны и зарегистрированы в ФИПС как база данных. Поскольку тема о влиянии температуры на полимерный композит остается невероятно актуальной, авторами была составлена система дифференциальных уравнений, позволяющая производить расчет температурных напряжений в слоистых стержнях. Для моделирования неупругого поведения полимера было задействовано обобщенное нелинейное уравнение Максвелла, учитывающее наличие дискретного спектра времен релаксации. С применением разработанной на платформе Matlab программы проведены исследования кинетики температурных напряжений в слоистых стержнях.

ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА АКТИВНОСТЬ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО, ВВЕДЕННОГО В КСЕРО- И АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО $^1\text{O}_2$ КИСЛОРОДА

Рачев^{1,2} С. М., Шершнеv¹ И. В., Копылов^{1,2} А. С., Глаголев¹ Н. Н.,
Черкасова¹ А. В., Соловьева¹ А. Б.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: shershnev.i@chph.ras.ru

²Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова,
Российский технологический университет, Москва, e-mail: rokser76@gmail.com

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-38

EDN: GYSAYW

Из-за наблюдаемого роста антибиотикорезистентности патогенных микроорганизмов возрастает интерес к альтернативным методам лечения инфекционных заболеваний. В частности, в последнее время активно развивается антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ) локальных инфекционных процессов (гнойных ран, трофических язв). Метод АФДТ основан на способности фотосенсибилизатора (ФС), введенного в патогенную область, при воздействии света (с длиной волны, соответствующей полосе поглощения ФС) генерировать активные формы кислорода, в первую очередь синглетный $^1\text{O}_2$ кислород, способный разрушать клеточные структуры патогенных микроорганизмов.

Ранее было показано [1, 2], что эффективность заживления модельных ран у лабораторных животных при АФДТ процедурах с антраценовыми красителями повышается при использовании совместно с ФС амфифильных полимеров (поливинилпироллидона (ПВП), плуроников) и полисахаридов, в частности альгината натрия (АН).

Целью данной работы является получение ксеро- и аэрогелей на основе альгината натрия, содержащих метиленовый синий (МС) в качестве ФС, и изучение влияния матрицы на активность получаемых композиций в генерации синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода.

В качестве гелей были использованы альгиновая кислота и альгинат кальция. Метиленовый синий вводился в ксеро- и аэрогели либо на стадии получения (замешивания, сшивки) или «выдерживанием» предварительного сшитого геля в растворе красителя. Для получения образцов методом «замешивания» использовались водные растворы МС ($C_{\text{МС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М) и МС с ПВП ($C_{\text{МС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{ПВП}} = 5 \cdot 10^4$ М), в каждом из которых растворяли АН ($C_{\text{АН}} = 2$ %(масс.)). Растворы обрабатывали соляной кислотой (0,1 М), или 5 %(масс.) водным раствором хлорида кальция. В полученных растворах в течение суток формировался гидрогель, который затем промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре до прекращения изменения массы образцов. В процессе сушки формировались пленки ксерогелей (толщиной 50–200 мкм), содержащие МС.

Для введения МС в ксерогели методом «выдерживания» 2 %(масс.) водный раствор АН обрабатывали соляной кислотой (0,1 М), или 5 %(масс.) водным раствором хлорида кальция. В обработанных растворах в течение суток формирова-

лись гидрогели (в виде пленок толщиной ~ 200–500 мкм), которые затем промывали водой. Полученные пленки гидрогелей загружали на сутки в растворы МС или МС с ПВП, затем сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы образцов, получая соответствующие ксерогели в виде пленок (50–200 мкм). Полученные гидрогели были использованы для получения аэрогелей (АЭГ) методом сверхкритической сушки с предварительной заменой растворителя (воды) на изопропиловый спирт.

Активность полученных систем в генерации синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода на воздухе определяли по интенсивности люминесценции синглетного кислорода ($\lambda = 1267\text{ нм}$). Люминесценцию фиксировали с помощью спектрофлюориметра Horiba Fluoromax Plus (США) с детектором DSS-IGA020L. Образцы с линейными размерами 2×1 см и толщиной 50–200 мкм возбуждали светом с длиной волны 570 нм для образцов альгината кальция и 675 нм для образцов альгиновой кислоты. Значение интенсивности люминесценции на длине волны 1267 нм рассчитывали как среднее значение по 5 измерениям на образце, погрешность составляла 10%–20%.

Для оценки эффективности получаемых систем в генерации $^1\text{O}_2$ рассчитывали эффективную «приведенную» люминесценцию синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода ($I_{\text{эфф}}$):

$$I_{\text{эфф}} = \frac{I}{C[\text{моль/г}]},$$

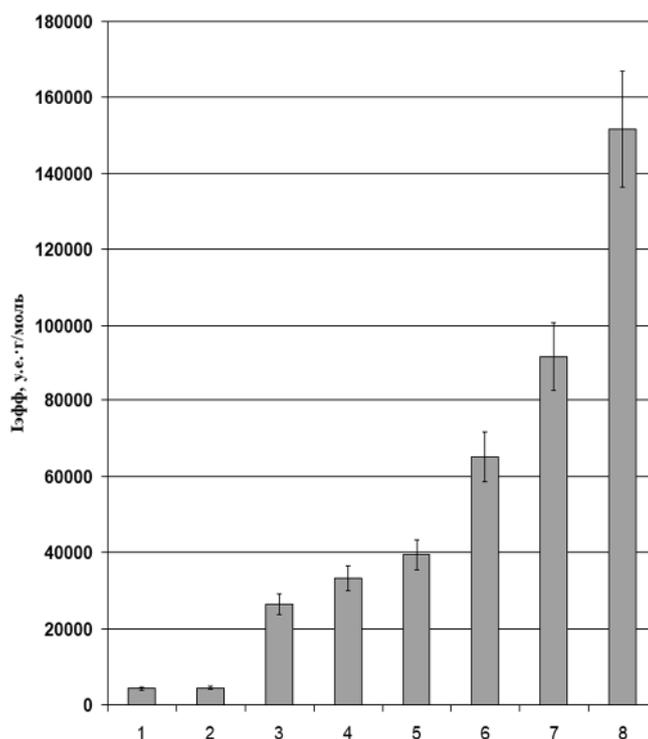


Рис 1. Значения $I_{\text{эфф}}$ для ксерогелей альгиновой кислоты (АН/Н) и альгината кальция (АН/Са) полученных методом «выдерживания» (выдерж., образцы 1–4) и «замешивания» (замеш., образцы 5–8), в том числе при добавлении ПВП (образцы 3, 4, 7 и 8); содержание МС ~ $1 \cdot 10^{-6}$ моль/г: 1 — АН/Н выдерж; 2 — АН/Са выдерж; 3 — АН/Н + ПВП выдерж; 4 — АН/Са + ПВП выдерж; 5 — АН/Н замеш; 6 — АН/Са замеш; 7 — АН/Н + ПВП замеш; 8 — АН/Са + ПВП замеш

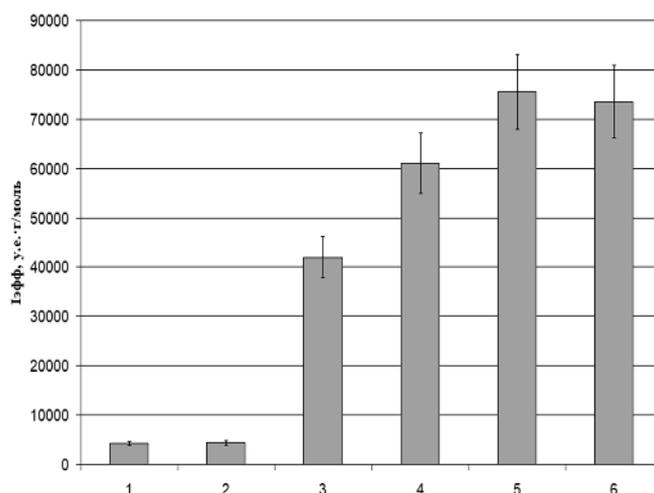


Рис 2. Значения $I_{\text{эфф}}$ для ксерогелей (1 и 2) и АЭГ (3–6) альгиновой кислоты (АН/Н) или альгината кальция (АН/Са); содержание МС $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г: 1 — ксерогель АН/Н выдерж; 2 — ксерогель АН/Са выдерж; 3 — АЭГ АН/Н; 4 — АЭГ АН/Са; 5 — АЭГ АН/Н+ПВП; 6 — АЭГ АН/Са+ПВП

где I — интенсивность люминесценции $^1\text{O}_2$ ($\lambda=1267\text{nm}$); C — содержание метиленового синего в исследуемом образце.

На рис. 1 представлены полученные значения $I_{\text{эфф}}$ для изучаемых ксерогелей альгиновой кислоты и альгината кальция с введенными разными методами МС ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г) и ПВП (0,01 %(масс.)). Показано, что ксерогели на основе альгината кальция, полученные методом замешивания, наиболее активны в генерации синглетного кислорода, причем добавление ПВП повышало активность генерации синглетного кислорода.

На рис. 2 представлены полученные значения $I_{\text{эфф}}$ для ксерогелей и АЭГ альгиновой кислоты и альгината кальция с введенными МС ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ моль/г). Интересно отметить, что, как следует из рис.1 и 2, получаемые АЭГ менее активны в процессах генерации $^1\text{O}_2$, чем ксерогели, несмотря на существенно большую площадь поверхности получаемых АЭГ ($\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ для альгиновой кислоты и $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ для альгината кальция) и присутствие ПВП (образцы 5 и 6 на рис. 2). Очевидно, это связано с тем, что АЭГ формируются только из ксерогелей, полученных методом выдерживания, их активность всегда будет меньше, чем у образцов, в которые МС вводили на стадии смешения. Это связано с процессами агрегирования молекул красителя в растворах, используемых для введения МС в пленки альгинатных гелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuryanova A. S., Kardumyan V. V., Kaplin V. S., Aksenova N. A., Chernyak A. V., Timofeeva V. A., Glagolev N. N., Timashev P. S. Solovieva A. B. // Laser Phys., 2023. Vol. 33. No. 095601. P. 1–10.
2. Kardumyan V. V., Kuryanova A. S., Fayzullin A. L., Krivandin A. V., Mekhtiev A. R., Aksenova N. A., Shatalova O. V., Timoshenko O. S., Dalina A. A., Khristidis Y. I., Huang R.-L., Li Q., Timashev P. S., Solovieva A. B. // Laser Phys., 2025. Vol. 35. No. 015601. P. 1–11.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант 24-43-00084).

ГЕТЕРОЦЕНОВЫЙ КАТАЛИЗ В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ/ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ С ПОЛЯРНЫМИ ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Садртдинова^{1,2} Г. И., Ивченко^{1,3} П. В., Овчинникова^{1,3} В. И.

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

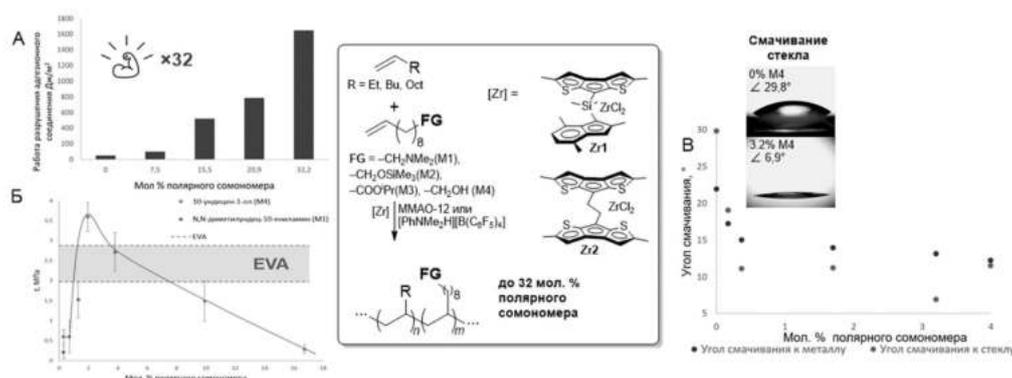
²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

³Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-39

EDN: HBRDCP

Полиолефины, несмотря на широкий спектр физико-механических характеристик, обладают рядом недостатков: высокой устойчивостью к биоразложению и плохой совместимостью с инженерными пластиками и неорганическими наполнителями. Использование полярных виниловых мономеров в сополимеризации с α -олефинами способно устранить данные недостатки и позволить получать сополимеры с улучшенной функциональностью. Поиск эффективных каталитических решений для сополимеризации α -олефинов с полярными мономерами — актуальная и нетривиальная научная проблема. Нам удалось решить эту проблему, используя гетероценовые катализаторы (см. рисунок). Были получены сополимеры гексена-1, изотактические сополимеры бутена-1 и олигомеры децена-1 с полярными виниловыми мономерами и охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР, ГПХ и ДСК [1]. Впервые изучены смачиваемость, реологические и адгезионные свойства сополимеров α -олефинов с полярными сомономерами.



Значения работы разрушения адгезионного соединения для сополимеров гексена-1 с M4 Б; график зависимости напряжения разрушения адгезионного соединения для сополимеров бутена-1 с M1 и M4 (А) и углы смачивания для сополимеров децена-1 с M4 (Б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sadrtidinova G. I., Ovchinnikova V. I., Komarov P. D., Ilyin S. O., Vinogradov A. A., Vinogradov A. A., Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E. // Petrol. Chem., 2024. Vol. 64. P. 1253–1265.

Работа выполнена при поддержке РФФ грант № 24-43-20016.

ДВУМЕРНЫЙ ЛОКАЛЬНО-РЕЗОНАНСНЫЙ МЕТАМАТЕРИАЛ С СУЩЕСТВЕННОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

Сорокин С. А.^{1,2}, Смирнов В. В.², Ковалева М. А.^{1,2}

¹Факультет физики НИУ ВШЭ, Москва, e-mail: sorokin.sergiius@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: makovaleva@chph.ras.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-40

EDN: HGSPUD

Одним из актуальных направлений развития современной науки о материалах является исследование и разработка метаматериалов [1, 2]. Под метаматериалами подразумеваются, как правило, искусственно созданные среды, динамические свойства которых определяются метаатомами — структурами субволнового размера. Подбирая геометрические и частотные характеристики метаатомов, можно эффективно влиять на распространение волн в метаматериалах. В частности, широко исследуются двумерные метаматериалы — тонкие пластины или поверхности, содержащие регулярный массив резонаторов [3]. Большинство результатов на данный момент получено для метаматериалов с линейными характеристиками. Однако исследования в области нелинейных метаматериалов также интенсивно развиваются [4].

Настоящая работа посвящена исследованию двумерных локально-резонансных метаматериалов с существенной нелинейностью. В упругих системах реализовывать нелинейные характеристики при малых амплитудах достаточно сложно. Однако в случае гранулярных цепей или виброударных систем нелинейность проявляется даже для малых амплитуд. Применительно к двумерным метаматериалам нелинейный характер локальных резонаторов можно реализовать, разместив тонкую массивную пластину на упругой подложке с регулярными выступами (см. рис. 2, *a* ниже). Если же говорить про реальные системы, то это может быть контакт пластины с подложкой с неровными поверхностями или с частицами между ними.

Предполагая колебания пластины чисто изгибными, получаем следующее уравнение колебаний пластины (1) и граничные условия для точек крепления к подложке (2):

$$\Delta^2 \zeta + \frac{\rho}{D} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = \sum_i F_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (1)$$

где ρ — поверхностная плотность материала пластины; D — изгибная жесткость пластины. Точечные силы $F(t)$ возникают в местах контакта пластины и подложки и зависят от разности смещений последних. На величину силы взаимодействия существенным образом влияет спектр колебаний упругого полупространства — подложки. Как известно, спектр поверхностных колебаний определяется условием равенства нулю напряжений на свободной поверхности. Однако в точках контактов это условие нарушается, и нормальное напряжение на поверхности подложки должно быть равно силе взаимодействия с пластиной. Можно показать, что указанное условие приводит к уравнению вида

$$\sigma \Delta_R = F(u - \zeta), \quad (2)$$

где σ — площадь контакта, а рэлеевский детерминант может быть записан в виде:

$$\Delta_R = \rho_0 v_t^2 k^2 \left(\xi^2 - 2 - 4 \frac{\sqrt{1 - \xi^2} \sqrt{1 - \eta^2 \xi^2}}{\xi^2 - 2} \right) \phi. \quad (3)$$

Здесь ϕ — скалярная часть упругого потенциала; v_t — скорость поперечных волн; ρ_0 — плотность материала подложки; η — отношение скоростей поперечных и продольных волн; $\xi = \omega/v_t k$, где k — волновое число (в плоскости подложки).

Уравнения (1), (2) описывают взаимодействие изгибных колебаний пластины с поверхностными волнами подложки. (Следует заметить, что в данной формулировке не учитываются касательные напряжения на поверхности подложки, т. е. предполагается проскальзывание в плоскости, параллельной поверхности подложки.)

Силу взаимодействия F , возникающую в местах контакта, можно рассматривать в нескольких приближениях. Во-первых, наиболее простым и очевидным является линейный случай, когда сила пропорциональна разности смещений. Такая постановка выглядит естественной в случае сплошного контакта пластины и подложки или в тех случаях, когда площади контакта достаточно велики, а радиус кривизны поверхности в этих областях стремится к бесконечности, т. е. площадки почти плоские. Константу жесткости для такой силы можно определить из оценки сил Ван дер Ваальса, действующих между поверхностями.

Нелинейные силы, сложным образом зависящие от разности смещений подложки и пластины, возникают в тех случаях, когда мала площадь контакта и радиус кривизны поверхности в этой области — например, гладкая пластина на шероховатой поверхности. Еще одна реализация такого взаимодействия возникает, если поверхность подложки усеяна небольшими частицами приблизительно одинакового диаметра. Предположим, что пластина достаточно тяжелая и области контакта слегка деформированы под ее весом, т. е. наблюдается некоторое предварительное сжатие в области контакта, характеризуемое параметром δ . Тогда сила взаимодействия между пластиной и подложкой может быть представлена в виде [5]:

$$F = \frac{1}{G} \sqrt{\frac{R R'}{R + R'}} (\delta - u)^{3/2}. \quad (4)$$

Здесь R и R' — радиусы кривизны в области контакта; G — параметр, зависящий от упругих констант материалов:

$$G = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu'^2}{E'};$$

u — относительное смещение пластины и поверхности подложки. Такая модель хорошо описывает малые колебания пластины, когда их амплитуда не превышает

ет величину предварительного сжатия δ , т. е. без «подскока» пластины на подложке. Используя метод комплексных огибающих, можно показать, что в этом случае сила взаимодействия может быть представлена в виде:

$$F = \Omega^2 \psi, \quad (5)$$

где частота собственных колебаний Ω зависит от модуля разности смещений $|\psi|$ и выражается через эллиптические интегралы. С хорошей точностью ее величина может быть аппроксимирована выражением

$$\Omega = \omega_0 \sqrt{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{3}{64} |\psi|^2\right), \quad (6)$$

где константа ω_0 зависит от параметров задачи.

Другим предельным случаем контактного взаимодействия является виброударный режим [6]. Этот режим соответствует колебаниям пластины с «подскоком», т. е. когда амплитуда превышает величину предварительного сжатия. Соответствующий потенциал может быть аппроксимирован выражением вида:

$$U(u) = \gamma u^{2n+2},$$

где показатель n выбирается достаточно большим ($n \geq 10$). Как следует из вида потенциала, при малых смещениях пластина движется почти свободно, однако сила взаимодействия практически соответствует столкновению с жесткой стенкой при смещениях порядка единицы. В данном случае сила также описывается выражением (5), а собственная частота зависит от разности смещений степенным образом:

$$\Omega = \sqrt{\frac{\gamma}{2n+2}} |\psi|^n. \quad (7)$$

Используя метод функций Грина [7], можно получить уравнение дисперсии изгибных колебаний в виде:

$$\mu S = 1,$$

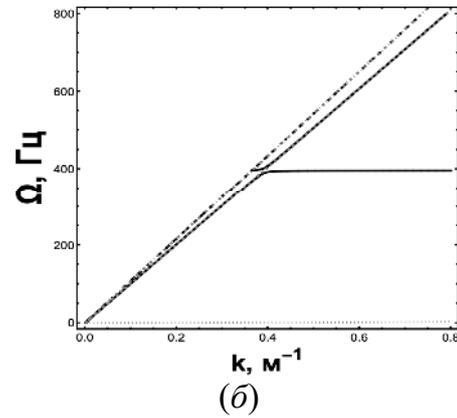
где величина S зависит от геометрии решетки и волнового вектора, а фактор μ является функцией рэлеевского детерминанта (3) и собственной частоты Ω (6), (7).

На рис. 1–3 представлены некоторые примеры расчета дисперсии для изложенных выше моделей с использованием реалистичных параметров материалов. На рис. 1 показана пластина на упругой подложке со сплошным линейным контактом. В такой структуре наблюдается взаимная модификация рэлеевской волны подложки и изгибной волны в пластине. В результате изгибная ветвь приобретает практически линейную дисперсию на малых волновых векторах, а далее отходит от нее, стремясь к дисперсии невозмущенного изгиба пластины. Дисперсия же рэлеевской волны в результате модификации поднимается выше, но, так как она не может лежать выше дисперсии чисто сдвиговых волн, данная ветвь начинается при конечных частотах и волновых числах.

Система с дискретными контактами и линейным взаимодействием представлена на рис. 2. Дискретность приводит к возникновению зоны Бриллюэна: волновой вектор становится ограничен постоянной решетки. При этом на границе зоны Бриллюэна открывается запрещенная зона за счет брэгговского отражения.



(a)

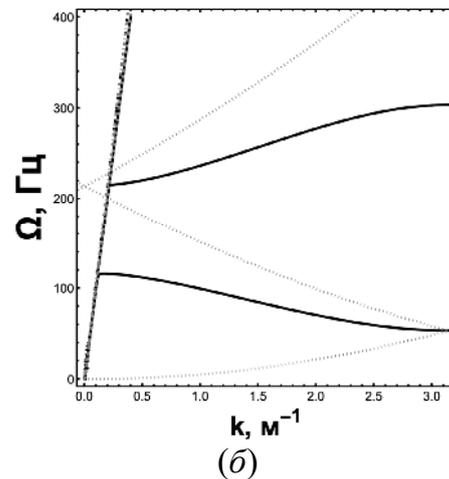


(б)

Рис.1. (a) Система (вид сбоку) — тонкая пластина упругой подложке со сплошным линейным контактом; (б) спектр двумерного метаматериала вдоль одного направления волнового вектора (сплошная черная линия). Пунктирная линия соответствует изгибным колебаниям свободной тонкой пластины, а штриховая и штрихпунктирная — рэлеевской и чисто сдвиговой волнам в свободной упругой подложке соответственно. Материал пластины и основания — полистирол



(a)



(б)

Рис. 2. (a) Система (вид сбоку) — тонкая пластина упругой подложке с дискретным линейным контактом; (б) спектр двумерного метаматериала вдоль одного направления волнового вектора (сплошная черная линия). Пунктирная линия соответствует изгибным колебаниям свободной тонкой пластины, а штриховая и штрихпунктирная — рэлеевской и чисто сдвиговой волнам в свободной упругой подложке соответственно. Материал пластины и основания — полистирол

Две реализации нелинейных контактных взаимодействий показаны на рис. 3. За счет дискретности контактов в данных случаях сохраняется зона Бриллюэна. Если контакты имеют потенциал Герца (рис. 3, a), нелинейная частота оказывается слабо зависящей от амплитуды, а дисперсия имеет вид, схожий со случаем линейных контактов (см. рис. 2, б). В случае виброударного взаимодействия зависимость от амплитуды оказывается очень сильной. В спектре открывается полная запрещенная зона, хотя на краю зоны Бриллюэна брэгговская щель сужается, так как дисперсия оказывается значительно ближе к дисперсии сво-

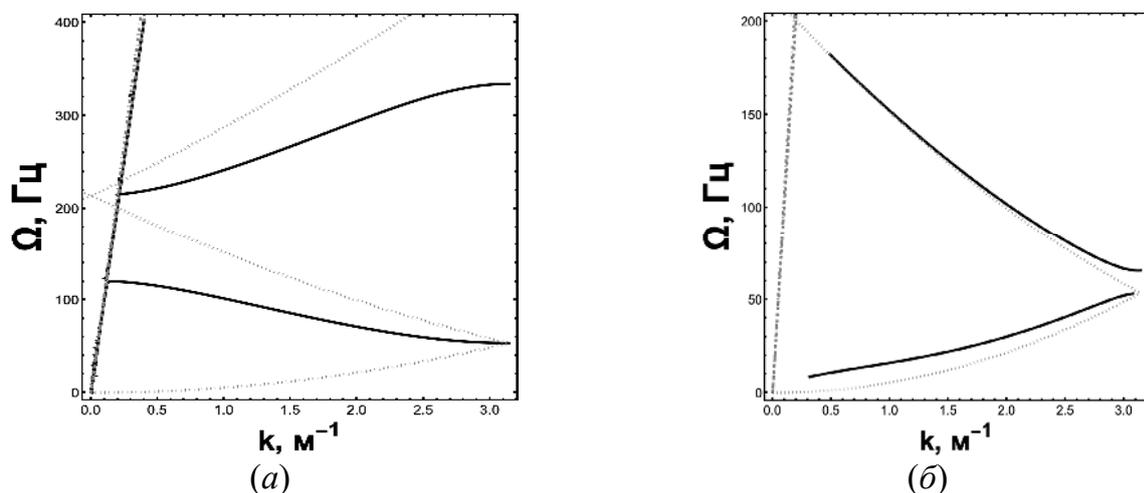


Рис. 3. (а) Спектр двумерного метаматериала с контактным взаимодействием вдоль одного направления волнового вектора (сплошная черная линия); (б) спектр двумерного метаматериала с виброударным взаимодействием вдоль одного направления волнового вектора (сплошная черная линия). Пунктирная линия соответствует изгибным колебаниям свободной тонкой пластины, а штриховая и штрихпунктирная — рэлеевской и чисто сдвиговой волнам в свободной упругой подложке соответственно. Материал пластины и основания — полистирол, амплитуда колебаний — 0,1

бодной пластины. Кроме того, в этом случае пропадает вторая дисперсионная ветвь, совпадающая в других системах с дисперсией свободной рэлеевской волны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krushynska A. O., Torrent D., Aragón A., et al. // Nanophotonics, 2023. Vol. 12. No. 4. P. 659–686.*
2. *Dai H., Zhang X., Zheng Y., Pei W., Zhou R., Liu R., Gong Y. // Front. Phys., 2022. Vol. 10. P. 1069454.*
3. *Jin Y., Pennec Y., Bonello B., Honarvar H., Dobrzynski L., Djafari-Rouhani B., Hussein M.I. // Rep. Prog. Phys., 2021. Vol. 84. P. 086502.*
4. *Fang X., Lacarbonara W., Cheng L. // Nonlinear Dynam., 2024. 28 p. doi: 10.1007/s11071-024-10219-4.*
5. *Ландау Л. Теория упругости. Теоретическая физика. — М.: Наука, 1987. Т. 7. 248 с.*
6. *Manevitch L. I., Gendelman O. V. // P. I. Mech. Eng. C — J. Mec., 2008. Vol. 222. No. 10. P. 2007–2043.*
1. *Сорокин С. А., Смирнов В. В., Ковалева М. А. // Полимеры 2024: Сборник трудов XXV Научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2024. С. 114–117.*

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ No 24-23-00435.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА

Торкунов¹ М. К., Чмутин² И. А., Рывкина¹ Н. Г., Мельников¹ В. П.,
Шиянова¹ К. А.

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: tmk19981207@yandex.ru*

² *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», Москва*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-41

EDN: HKUVXV

Электропроводящие полимерные композиты (ЭПК) являются полезным материалом для различных практических применений, например их можно использовать как сенсоры, датчики давления, экраны, защищающие от электромагнитного излучения, в электротехнике как радиочастотные метки, низкоомные резисторы или для изготовления печатных плат для изделий, обладающих гибкостью, и т. д. Электропроводящие полимерные композиты изготавливаются различными способами, однако все методы изготовления преследуют одну цель — распределить необходимое количество электропроводящего наполнителя в диэлектрической матрице полимера для обеспечения требуемых электрофизических свойств. Стоит отметить, что традиционно используемые методы статистического распределения наполнителя далеко не всегда позволяют получать материал, пригодный для практического применения. Из-за стремления получать высокие значения электропроводности при традиционном методе смешения чаще всего в полимерную матрицу вводят довольно большую концентрацию электропроводящих материалов, при этом весьма вероятно ухудшение физико-механических свойств конечного композита. В связи с этим применяются нестандартные подходы, позволяющих эффективно распределить проводящий наполнитель в полимерной матрице, например эмульсионная полимеризация Пикеринга, происходящая в присутствии электропроводящих частиц.

Одним из перспективных материалов, обладающих достаточной электропроводностью, является восстановленный оксид графена (ОГ), получаемый путем восстановления ОГ, а ОГ, в свою очередь, обладает потенциалом в области стабилизации эмульсий за счет своих амфифильных свойств. Он содержит на своей поверхности большое количество полярных кислородсодержащих групп, а также неполярные участки, что и делает эти частицы амфифильными, данные свойства позволяют использовать ОГ как материал, стабилизирующий эмульсию, а при его восстановлении он же и обеспечит электропроводность, что упрощает систему. Также стоит отметить, что при полимеризации ОГ будет распределен по поверхности глобул, что позволяет эффективно распределять большое количество наполнителя, получая структуру, близкую к сегрегированной. Это структура, при которой полимерные частицы покрыты тонким слоем

электропроводящего наполнителя, что позволяет достигать высоких значений электропроводности при низком массовом содержании наполнителя.

Таким образом, в рамках данной работы исследовался метод получения ЭПГ на основе полибутилметакрилата (ПБМА) и ОГ, полученных методом радикальной эмульсионной полимеризации с использованием различных соотношений мономера к воде и ультразвуковой обработки для формирования стабильных эмульсий.

Было установлено, что различные методы сушки (лиофильная или в сушильном шкафу) влияли на морфологию полученных образцов. Для образцов, высушенных лиофильно, характерна поверхность, состоящая из частично коагулированных глобул полимера, тогда как при сушке в шкафу формируется монолитная структура. Среднечисленная молекулярная масса композитов варьировалась в зависимости от содержания воды и метода сушки. Образцы, высушенные лиофильно, демонстрировали увеличение молекулярной массы с увеличением содержания воды.

Также были изучены электрофизические свойства полученных композитов. Значения электропроводности для всех образцов находятся в диапазоне 10^{-3} – 10^{-5} См/см, что является достаточно высоким для графенонаполненных систем с содержанием наполнителя не более 1–2 %(масс.).

Помимо электропроводности исследовали коэффициент прохождения, отражения и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона. Было установлено, что при толщине в 1 см исследуемый материал может быть использован как защита от ЭМИ СВЧ диапазона.

В рамках данной работы также была опробована возможность использования полученных композитов на основе ПБМА в качестве материала для FDM принтеров. Был получен филамент, и напечатано из него небольшое изделие для исследования значений электропроводности. Как изделие, так и филамент являются электропроводящими.

Таким образом, представлен новый подход к получению ЭПГ с различной молекулярной массой, электропроводностью и возможностью перерабатываться экструзионно без потери функциональных свойств.

БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УСКОРЕННОГО ЗАЖИВЛЕНИЯ РАН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И ГЕМИНА

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

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

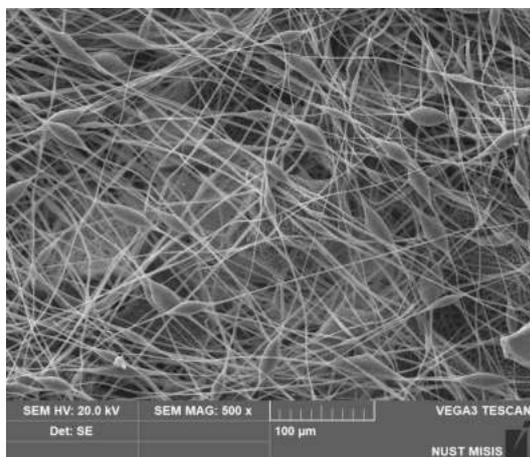
²Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-42

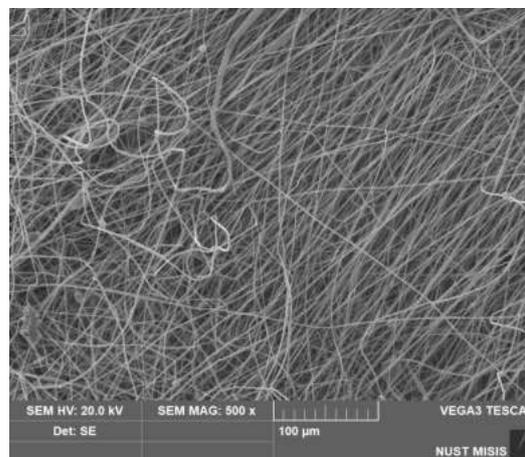
EDN: HLLPWK

Заживление ран — это комплексный процесс, который включает такие этапы, как коагуляция (до 1 дня), воспаление (от 1 до 3,5 дней), пролиферация клеток и эпителизация (от 1,5 до 13 дней), ремоделирование раны (от 5 дней и до окончания восстановления). Эти временные интервалы могут значительно увеличиваться под влиянием внешних факторов, причем одной из ключевых угроз является бактериальная инфекция. Цель данной работы — создание биомиметических волокнистых материалов на основе систем полимер – модифицирующая добавка – белковая молекула для ускоренного бесшрамного заживления кожных ран асептических или контаминированных. Важной задачей для таких типов ран является сокращение сроков заживления на ранних этапах коагуляции и воспаления, а также обеспечение защиты от инфицирования раны в течение первых 10 дней. Использование биомиметической системы полимер – модифицирующая добавка – белковая молекула позволило решить поставленную задачу и ускорить заживление раны. В качестве полимера был выбран биосовместимый полиэфир — поли-3-гидроксибутират (ПГБ), в качестве эффективной модифицирующей добавки — гемин, в качестве белковой молекулы для активации ранозаживления — фибриноген.

Биомиметические материалы были получены методом электроформования (см. рисунок). Так, введение 5% гемина привело к снижению среднего диаметра волокон с 3,5 до 1,7 мкм, пористость материала увеличилась на 30%, а число дефектов значительно снизилось. Кроме того, увеличилась прочность материала,



(a)



(б)

Микрофотографии нетканых биомиметических материалов на основе ПГБ с различным содержанием гемина: (a) 0%; (б) 5%

а также гемин позволил обеспечить более эффективное закрепление активатора роста на поверхности модифицированного полимера. Наиболее важно, что концентрация гемина была достаточной для обеспечения высокой антимикробной активности в ране в течение 10 дней.

Было установлено, что полученные материалы отличаются высокой биосовместимостью, которая оценивалась по выживаемости фибробластов линии ВJ-5ta в сравнении со средним значением выживаемости контрольных клеток, инкубированных в отсутствие материалов, и составила 90%–100%. Исследования на мышцах линии BALB/c показали ускорение ранозаживления более чем на 35% уже в первые 3 дня наблюдения. Исследование показало высокую антимикробную активность в ране более 240 ч. Разработанные биомиметические системы могут быть рекомендованы для ускорения заживления ран большой площади и снижения образования шрамов.

СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ

Холошенко¹ И. В., Чепурнова¹ С. Ю., Шкинев^{1,2} П. Д.,
Струкова³ Е. Н., Дроздов^{1,2} Ф. В.

¹*Институт синтетических полимерных материалов имени Н. С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва*

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

³*Отдел фармакокинетики и фармакодинамики,
Институт новых антибиотиков им. Г. А. Гаузе, Москва*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-43

EDN: ONBEDV

В современных условиях, несмотря на широкую доступность технологий водоочистки, проблемы очистки воды остаются актуальными. По данным Всемирной организации здравоохранения, в 2021 г. более 2 млрд чел. проживают в странах с дефицитом воды, который, как ожидается, усугубится в некоторых регионах в результате изменения климата и роста населения. Необходимость защиты от патогенных микроорганизмов, нехватка питьевой воды в отдельных регионах и потребность в портативных системах водоочистки требуют разработки новых биоцидных материалов. Существующие методы очистки имеют ряд недостатков, включая токсичность, коррозионное воздействие, высокий расход реагентов и привыкание микроорганизмов. В связи с этим поиск новых, биоразлагаемых и экономически выгодных решений представляется крайне важным.

В последние годы внимание исследователей привлекает полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) — соединение класса гуанидинов, которое проявляет высокую антибактериальную активность. Однако в свободном виде он может накапливаться в организме и проявляет определенную токсичность.

В данной работе отработан метод модификации частиц с использованием ПГМГ через привитые эпоксидные группы с размерами 5–40, 40–100 и 100–160 мкм и исследована их антибактериальная активность. Для данных соединений была проверена антибактериальная активность при инкубации *E. coli* с модифицированными частицами в различные временные интервалы: 1, 2, 3 и 4 ч. Через 4 ч гибель клеток достигла 96,2% для концентрации частиц в бактериальной суспензии 5 мг/мл и 100% для 15 мг/мл. Также были проведены эксперименты по использованию частиц в качестве бактерицидного фильтра, которые показали отсутствие грамположительных и грамотрицательных бактерий в конечном фильтрате.

Создание кремнийорганических материалов, модифицированных ПГМГ, открывает новые перспективы в разработке биоцидных материалов нового поколения. Такие материалы могут найти применение в системах водоочистки, медицинских и промышленных технологиях, обеспечивая надежную защиту от патогенных микроорганизмов и оказывая минимальное воздействие на окружающую среду.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬГИНАТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ДЛЯ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТРУКТУРУ И ЛОКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТРИЦЫ

Акованцева А. А., Тимофеева В. А., Копылов А. С., Шершнев И. В.,
Бекешев В. Г. Соловьева А. Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: eakovantseva-a@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-44

EDN: ONCAQU

Актуальность разработки и совершенствования раневых покрытий диктуется задачами современной реконструктивной хирургии и низкой эффективностью традиционных перевязочных материалов. В частности, в настоящее время разрабатываются раневые покрытия на основе природных биосовместимых и биоразлагаемых полисахаридов, обладающих собственной бактерицидностью. Наиболее изученными и перспективными среди природных (морских) полисахаридов для применения в качестве раневых покрытий являются альгинат натрия (АН) и хитозан [1]. Обычно раневые покрытия на основе АН представляют собой слабосшитые лиофилизированные губки или нетканые кровоостанавливающие салфетки, которые за счет высокой гидрофильности формируют на поверхности раны гель. Однако такие материалы обладают слабыми механическими свойствами и требуют использования вторичной повязки [2].

В данной работе исследовано влияние метода получения сшитого аэрогеля (АЭГ) на основе АН на структуру поверхности и локальные механические характеристики матрицы, а также влияние на эти параметры введения в АЭГ метиленового синего (МС) — известного антисептика, давно применяющегося в медицине. Поскольку скорость высвобождения МС из геля определяется надмолекулярной структурой носителя, для оценки оптимальной структуры исследовали АЭГ, полученные высушиванием соответствующих гидрогелей в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂).

Для получения гелей готовили однокомпонентные (АН), двухкомпонентные (АН–МС) и трехкомпонентные (АН – поливинилпирролидон (ПВП) – МС) водные растворы с концентрациями: $C_{АН} = 2 \text{ \% (масс.)}$; $C_{МС} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C_{ПВП} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Поливинилпирролидон использовали для разагрегирования и повышения растворимости МС в воде. Синтез аэрогелей проводили в два этапа. Вначале получали гидро- и твердые гели АН, обрабатывая раствор полисахарида соляной кислотой (0,1 М) и 5 %(масс.) водным раствором хлорида кальция. В первом случае образовывался гидрогель альгиновой кислоты (АК), во втором — гель альгината кальция (АСа). Процесс образования гидрогелей длился сутки. Для получения АЭГ последовательно замещали воду в порах гидрогелей на изопропиловый спирт, затем аэрогели сушили в реакторе в среде СК-СО₂ 6 ч (120 бар, 40 °С). Сорбционные измерения проводились на анализаторе сорбции газов NOVA 1200e компании Quantachrome Instruments (США). Удельную по-

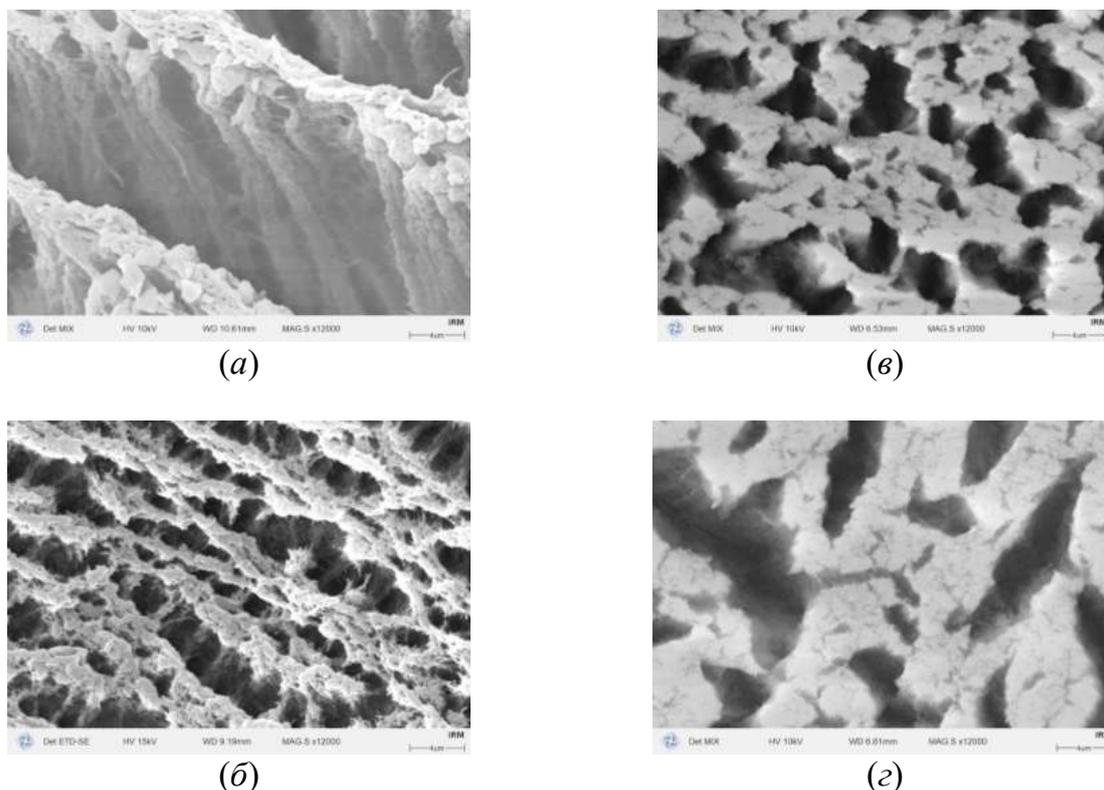


Рис. 1. СЭМ-изображения. Увеличение выше 10000х. Аэрогели на основе гелей АК и АСа: (а) АК; (б) АК–МС–ПВП; (в) АСа; (г) АСа–МС–ПВП

верхность определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Для изучения пористой структуры образцов использовали метод DFT (Density Functional Theory), учитывающий неоднородность и шероховатость поверхности.

Локальные топографические свойства поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Карты распределения локальных механических характеристик получали методом силовых кривых, размер карт составлял 80×80 мкм с разрешением 40×40 точек. Внутреннюю структуру гелей оценивали по изображениям сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученным на сколах АЭГ, предварительно замороженных в жидком азоте.

Из данных СЭМ следует, что метод сушки в среде СК-СО₂ позволяет создать АЭГ с разветвленной пористой структурой и с большой площадью свободной поверхности (рис.1). На изображениях сколов визуализировано большее уплотнение структуры АЭГ, полученных при сшивке альгината хлоридом кальция по сравнению с АЭГ, полученными при обработке соляной кислотой. Следует также отметить, что, согласно данным АСМ и СЭМ, в композициях сшитых альгинатных гелей с ПВП последний в обоих случаях не образует общей фазы с альгинатной матрицей, а локализуется в виде тонких слоев на поверхности и в свободном объеме сшитой полимерной матрицы. Поскольку ПВП является практически аморфным полимером, на АСМ-изображениях он проявляется в виде участков с размытой структурой.

На рис. 2 представлены результаты измерения локального модуля Юнга (МЮ) для всех исследованных АЭГ.

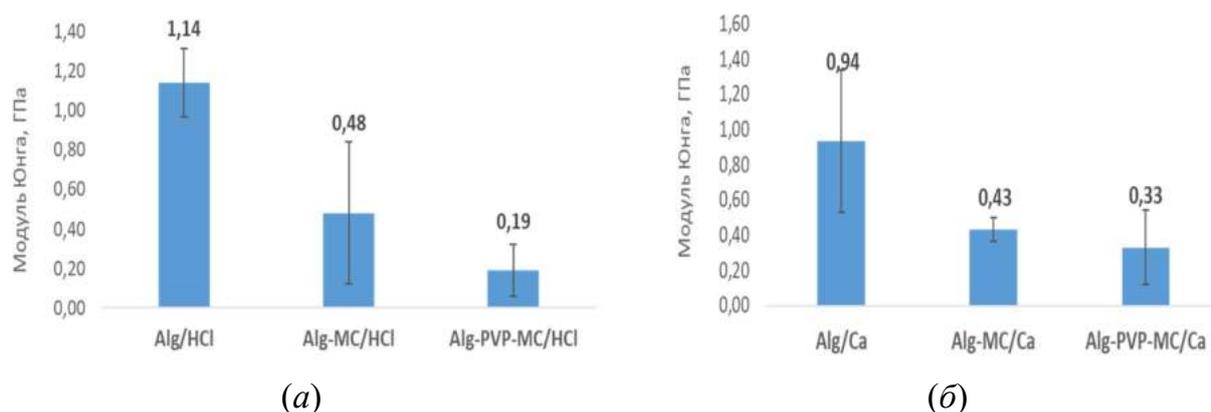


Рис. 2. Сравнительная гистограмма МЮ аэрогелей: (а) АЭГ на основе геля АК; (б) АЭГ на основе АСа

Распределение пор по размерам по методу DFT для аэрогелей АН в зависимости от типа геля, наличия МС и ПВП

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_t , см ³ /г	$d_{\text{ср}}$, нм
АН/Н ⁺	248	1,64	26,4
АН/Са ²⁺	306	2,65	34,6
АН/ПВП, Н ⁺ , МС	172	0,46	10,7
АН/ПВП, Са ²⁺ , МС	268	2,24	33,4

Локальный МЮ меньше у АЭШ, полученных из АСа (т. е. при обработке АН хлористым кальцием). Введение МС приводит к заметному снижению МЮ, а введение ПВП еще больше уменьшает этот параметр при обоих методах сшивки, но присутствие ПВП в АЭГ снижает локальный МЮ в большей степени в АЭГ на основе АК. Предположительно, это связано с более плотной внутренней структурой АЭГ, сшитых СаСL₂, что подтверждают данные СЭМ (см. рис. 1).

Из данных по порометрии, полученных по методу DFT (см. таблицу), следует, что количество мезопор больше в АЭГ, полученных при сшивке СаСL₂, удельная поверхность при этом снижается при введении МС и ПВП, но при этом размеры мезопор не изменяются. А в случае АЭГ альгиновой кислоты уменьшаются и удельная поверхность, и размеры мезопор.

Таким образом, АЭГ, полученные при обработке АН хлористым кальцием, обладают большей жесткостью по сравнению с АЭГ на основе АК. При этом у АЭГ альгината кальция не меняется размер пор при введении ПВП и МС (см. таблицу), что очень важно при получении раневых покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов А. А., Ванюшенкова А. А., Досадина Э. Э., Ханафина А. А. // Раны и раневые инфекции. Ж. им. профессора Б. М. Костючёнка, 2018. Т. 5. № 1. С. 16–26.
2. Горшкова Н. А., Бровко О. С., Паламарчук И. А., Боголицын К. Г. Влияние структуры альгинат-хитозановых материалов на кинетику высвобождения урсниновой кислоты // Прикладная биохимия и микробиология, 2022. Т. 58. № 2. С. 123–131.

ВЛИЯНИЕ АРГИНИНА НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫХ ПЛЮРОНИКАМИ ХЛОРИНОВЫХ И НЕПОРФИРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Аксенова Н. А., Курьянова А. С., Кардумян В. В., Садыкова О. В.,
Савко М. А., Шершнев И. В., Соловьева А. Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: naksenova@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-45

EDN: OSBKYZ

Метод фотодинамической терапии (ФДТ) заключается в фотодеградации патологических тканей, содержащих фотосенсибилизатор (ФС), под действием синглетного кислорода, $^1\text{O}_2$, который генерирует ФС при фотовозбуждении. В настоящее время ФДТ применяют при лечении ран различной этиологии [1, 2], причем антибактериальная ФДТ (АФДТ) (фотоинаktivация бактерий) становится альтернативой антибиотикотерапии, поскольку бактерии приобрели резистентность в отношении большого количества современных антибиотиков и бактерицидных средств. В последнее время в качестве ФС для АФДТ все чаще используют красители, в частности метиленовый синий (МС) и бенгальский розовый (БР), так как указанные ФС проявляет высокую активность при лечении бактериальных инфекций кожи и мягких тканей. Кроме того, использование в таких системах амфифильных полимеров (АП) и биологически активных соединений позволяет усилить их терапевтическую активность. Так, ранее было показано, что использование в сеансах АФДТ совместно с ФС (фотодитазин) динитрозильных комплексов железа (ДНКЖ), являющихся источником оксида азота, и АП (плюроники F127 и поливинилпирролидона (ПВП)), снижающих число геморрагических реакций, повышает эффективность лечения ран у животных (ускоряет заживление ран) [2]. Однако известно, что ДНКЖ в растворах нестабилен.

В данной работе исследована возможность использования при АФДТ ран у животных совместно с ФС другого источника оксида азота — аргинина (Арг) в отсутствие и в присутствии амфифильных полимеров ПВП и плюроники F108.

Фотосенсибилизирующие тройные системы (ФС–АП–Арг) готовили путем последовательного добавления к водным растворам ФС растворов АП и растворов Арг. Изучение активности ФС-содержащих полимерных систем в процессах генерации синглетного кислорода в водной фазе проводили с помощью тестовой реакции фотоокисления триптофана (Трп). За кинетикой процесса фотоокисления следили по уменьшению интенсивности полосы в спектрах флуоресценции Трп. Также рассмотрено влияние Арг на эффективность генерации синглетного кислорода и на спектральные характеристики ФС.

Показано, что в присутствии Арг снижается эффективная константа фотоокисления Трп, катализируемого ФЗ, ХЛеб и БР. Однако введение в системы, содержащие Арг, амфифильных полимеров позволяет повысить их активность

в процессах фотосенсибилизированного окисления Трп. При этом исследование люминесценции синглетного кислорода, генерируемого ФС, в отсутствие и в присутствии Арг показало, что аминокислота не влияет на собственно процесс генерации $^1\text{O}_2$.

Для выявления причин влияния Арг на фотосенсибилизирующую активность в работе проанализированы электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции ФС и Трп в отсутствие и в присутствии Арг. Оказалось, что присутствие Арг меняет спектральные характеристики ФС (возрастает интенсивность полос поглощения и флуоресценции с одновременным батохромным сдвигом полосы флуоресценции). Кроме того, интенсивность флуоресценции Трп снижается в присутствии Арг или хлорина/красителя и резко возрастает при одновременном наличии аминокислоты и ФС в растворе. Это, возможно, свидетельствует о существовании межмолекулярных взаимодействий в системах Трп–Арг и БР–Трп, влияющих на кинетику фотосенсибилизированного окисления.

Таким образом, полученные данные позволяют определить состав сложных фотосенсибилизирующих систем, содержащих хлорины/красители, амфифильные полимеры и Арг, с наибольшей активностью в процессах генерации $^1\text{O}_2$, которые в дальнейшем могут быть использованы в АФДТ ран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dai T., Huang Y.-Y., Hamblin M. R. // Photodiagn. Photodyn., 2009. Vol. 6. P. 170–188.*
2. *Kardumyan V. V., Kuryanova A. S., Fayzullin A. L., Krivandin A. V., Mekhtiev A. R., Aksenova N. A., Shatalova O. V., Timoshenko O. S., Dalina A. A., Khristidis Y. I., Timashev P. S., Solovieva A. B. // Laser Phys., 2025. Vol. 35. P. 015601.*
3. *Solovieva A. B., Vanin A. F., Shekhter A. B., Glagolev N. N., Aksenova N. A., Miko-yan V. D., Kotova S. L., Rudenko T. G., Fayzullin A. L., Timashev P. S. // Nitric Oxide — Biol. Ch., 2019. Vol. 83. P. 24–32.*

ЭЛЕКТРО- И ФОТОАКТИВНЫЕ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Булгаков¹ Д. А., Пономарева¹ П. Ф., Локьяева² З. А.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: koncitsia-letto@ya.ru

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-46

EDN: OVHAYC

Полимеры на основе термообратимых связей обладают способностью к самовосстановлению структуры и свойств после повреждения, эффектом памяти формы, возможностью многократной переработки, благодаря чему этот класс материалов находит широкое применение в различных областях техники.

Наиболее перспективными самовосстанавливающимися полимерами являются полиуретаны. Создание композиционных материалов на основе самовосстанавливающихся полиуретанов, в которых в качестве наполнителей используются углеродные наномодификаторы, такие как углеродные нанотрубки (УНТ) и оксид графена, открывает возможность к производству различных токопроводящих интеллектуальных материалов. Такие материалы могут восстанавливать структуру и форму за счет Джоулева нагрева при подаче на них напряжения (электроактивность), а также под действием инфракрасного излучения за счет фототермического эффекта (фотоактивность).

В настоящем исследовании на основе разработанных ранее [1, 2] самовосстанавливающихся полиуретанов были получены токопроводящие наноконпозиты полиуретан/УНТ, обладающие высокой удельной электропроводностью до $6 \cdot 10^{-1}$ См/см. Образцы композитов способны к быстрому нагреву (до 125 °С за 10 с) под действием тока напряжением порядка десятков вольт или инфракрасного излучения с длиной волны 808 нм и мощностью 0,5 Вт. Благодаря этому, наноконпозиты обладают электроактивной и фотоактивной памятью формы с коэффициентом восстановления формы около 0,8; для восстановления требуется 1–2 мин. Также наноконпозиты способны к самодиагностированию механических повреждений (трещин, порезов) и их электро- и фотоактивному самозалечиванию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарева П. Ф., Фролов С. М., Платонова Е. О., Третьяков И. В. Новые удлинитель цепи для самовосстанавливающихся полиуретановых покрытий // Полимеры 2024: Сборник трудов XXV Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2024. С. 103–107.
2. Локьяева З. А., Соболева Ю. А., Сторожук И. П., Третьяков И. В., Петрова Т. В. Разработка самовосстанавливающихся полиуретановых блок-сополимеров для создания защитных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами // Полимеры 2024: Сборник трудов XXV Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2024. С. 93–96.

ВЫБОР ПОЛИМЕРА ПРИ РАЗРАБОТКЕ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ РЕПРОДУКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Гаврилов^{1,2} М. Ю., Макарова² Н. П., Чернышев² В. С.,
Чапек² С. В., Молодцов² Д. Ю.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: taxgavr67@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Национальный медицинский исследовательский центр акушерства, гинекологии
и перинатологии имени академика В. И. Кулакова»
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-47

EDN: OXNAGK

В настоящее время при разработке новых медицинских изделий из полимерных материалов возникает вопрос о влиянии их компонентов на организм человека. Особенно это касается экстракорпорального оплодотворения, где возникает прямой контакт половых клеток и эмбрионов с материалом чашек Петри, пипеток, наконечников и других медицинских изделий. Безопасность используемого пластика крайне важна, поскольку выбор конкретного полимерного компонента медицинского изделия может повлиять на эффективность программ вспомогательных репродуктивных технологий (ВРТ).

Тестирование на цитотоксичность с помощью сперматозоидов является самым простым методом оценки биологической безопасности изделий медицинского назначения, выполненных из полимеров. Это быстрый и при этом высокоэффективный способ проанализировать влияние состава изделия на клетки человека, выполняемый в условиях лаборатории. Особенно важен тест на токсичность при разработке медицинских изделий на первых этапах, когда животные модели недоступны.

В ФГБУ НМИЦ АГП им. Кулакова в настоящее время идут разработки новых микрожидкостных чипов для селекции сперматозоидов в программах ВРТ. Это крайне важная задача для обеспечения технологического суверенитета России. Получен патент на уникальный дизайн микрофлюидного чипа для отбора мужских половых клеток (RU230440 от 19.07.2024), однако выбор полимера для серийного производства не сделан. Именно поэтому была поставлена задача выбора наиболее безопасного пластика для разработанного чипа. Для исследования были выбраны 4 вида полимерных соединения, из которых в дальнейшем будут производиться медицинские изделия с помощью 3D печати: Акрилаты C1H3-C4H9 одноатомных спиртов, полимеризованные без установленного инициатора и поглотителя (№ 1); Акрилаты C4H9-C17H35 одноатомных спиртов полимеризованные с 1% фосфорсодержащим инициатором и поглотителем Sudan I < 1% (№ 2); Акрилаты C2H4-C4H8 двуатомных спиртов полимеризованные с фосфорсодержащим инициатором < 1% и поглотителем Sudan I < 1% (№ 3); смесь уре-

тандиметакрилата (55%), полиэтиленгликоль диметакрилата (40%), 2-гидрокси-пропил метокрилата (3%) и фотоинициатора (2%) (№ 4). Был отобран образец эякулята (официальный донор спермы), определены его изначальные показатели, а именно: подвижность PR% = 75%, жизнеспособность 95%. Полученная сперма была разделена в равном объеме по 5 культуральным чашкам, по 1,5 мл. Четыре образца полимерного пластика были погружены в суспензию, содержащую подвижные сперматозоиды. Чашки Петри с образцами и контроль были помещены в инкубатор (37 °С, 20% CO₂) на 5 сут, в течение которых ежедневно проводились пробы подвижности и выживаемости сперматозоидов.

Результаты теста на цитотоксичность показали влияние на жизнеспособность и подвижность сперматозоидов: Акрилаты C1H3-C4H9 — подвижность = 8%, жизнеспособность = 42%; Акрилаты C4H9-C17H35 — подвижность PR = 34%, жизнеспособность = 58%; Акрилаты C2H4-C4H8 — подвижность = 0%, жизнеспособность = 19%; смесь уретандиметакрилата (55%), полиэтиленгликоль диметакрилата (40%) — подвижность = 20%, жизнеспособность = 48%; Контроль — подвижность = 53%, жизнеспособность = 69%. Согласно полученным данным, акрилаты C4H9-C17H35 продемонстрировали наименьшее снижение показателей эякулята по сравнению с контролем, что свидетельствует о наилучшей пригодности для изготовления медицинского изделия.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНТИПИРЕНЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА

Галигузов А. А., Яшин Н. В., Авдеев В. В.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, МГУ, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-48

EDN: PAIGWW

В настоящее время сополимеры этилена и винилацетата (ЭВА) широко используются для создания различных материалов: клеев-расплавов, электрических проводов и кабелей, товаров медицинского и бытового назначения, при изготовлении лакокрасочных материалов [1]. Однако ввиду высокой воспламеняемости и низкого кислородного индекса (до 23%), его применение ограничено либо требует введения различных антипиренов в составы на его основе [2].

Для повышения огнестойкости материалов на основе ЭВА используются антипирены как неорганического, так и органического происхождения.

Термическая деструкция ЭВА — это двустадийный процесс. Первая стадия протекает в температурном интервале 280–400 °С и сопровождается образованием уксусной кислоты. Вторая стадия разложения начинается при температуре более 400 °С и происходит в результате разрыва основной цепи с образованием ряда основных и вторичных продуктов: аланов и алкенов с количеством атомов углерода от 8 до 26, а также этилена, метана, 1-бутена и диоксида углерода [3].

Действие антипиренов основано, главным образом, на том, что при их термической деструкции происходит выделение негорючих газов, которые разбавляют продукты разложения полимеров, тем самым снижая температуру в зоне реакции горения.

В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований термических свойств компаундов на основе ЭВА и антипиренов различного состава при термоокислительном разложении.

В качестве ЭВА был использован этиленвинилацетат (СЭВИЛЕН 11808-340) с массовой долей звеньев винилацетата 26%–30%. Для сравнительного исследования был использован широкий перечень антипиренов, отличающихся как природой, так и составом: кристаллогидраты (гидроксиды алюминия и магния), полифосфаты аммония (низкомолекулярный и высокомолекулярный), производные соединения меламина (фосфат меламина, полифосфат меламина, цианурат меламина, борат меламина).

В зависимости от химической природы антипирена происходят несколько процессов:

- охлаждение системы в результате эндотермического разложения антипирена;
- формирование защитного слоя как следствие образования инертной фазы как из антипирена, так при взаимодействии антипирена и полимерного материала — это может быть как образование углеродного слоя, так и фор-

мирование тугоплавких продуктов разложения и высококонденсированной фазы;

- разбавление газовой среды при пиролизе полимера в результате выделения инертных газов при разложении антипиренов.

При деструкции полиолефинов и их сополимеров происходит случайный разрыв углеводородной цепи, и полностью отсутствуют реакции сшивки, в результате чего при пиролизе таких соединений практически отсутствует коксовый остаток. При пиролизе образуются, как правило, горючие газы, которые смешиваются с кислородом и вызывают интенсивное горение. На рис. 1 и 2 представлены результаты термического анализа компаундов на основе этиленвинилацетата и антипиренов при термоокислительном разложении.

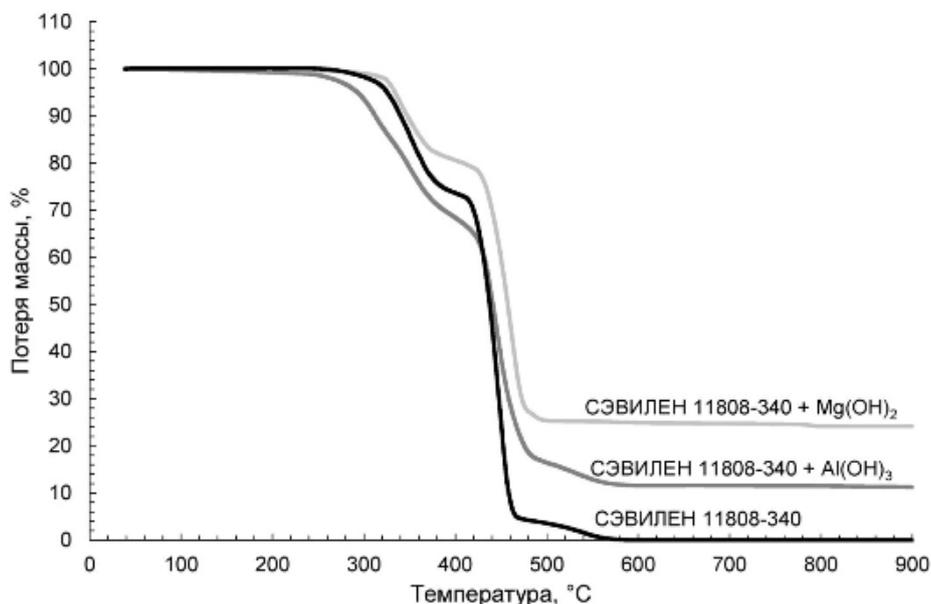


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые для материалов на основе ЭВА и антипиренов кристаллогидратов

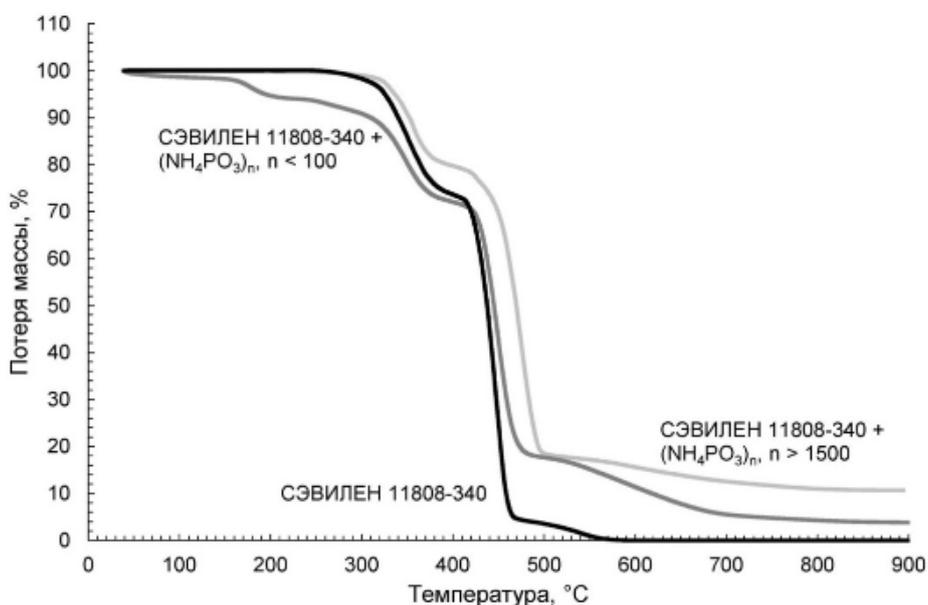


Рис. 2. ТГ- и ДТГ-кривые для материалов на основе ЭВА и антипиренов на основе полифосфатов аммония

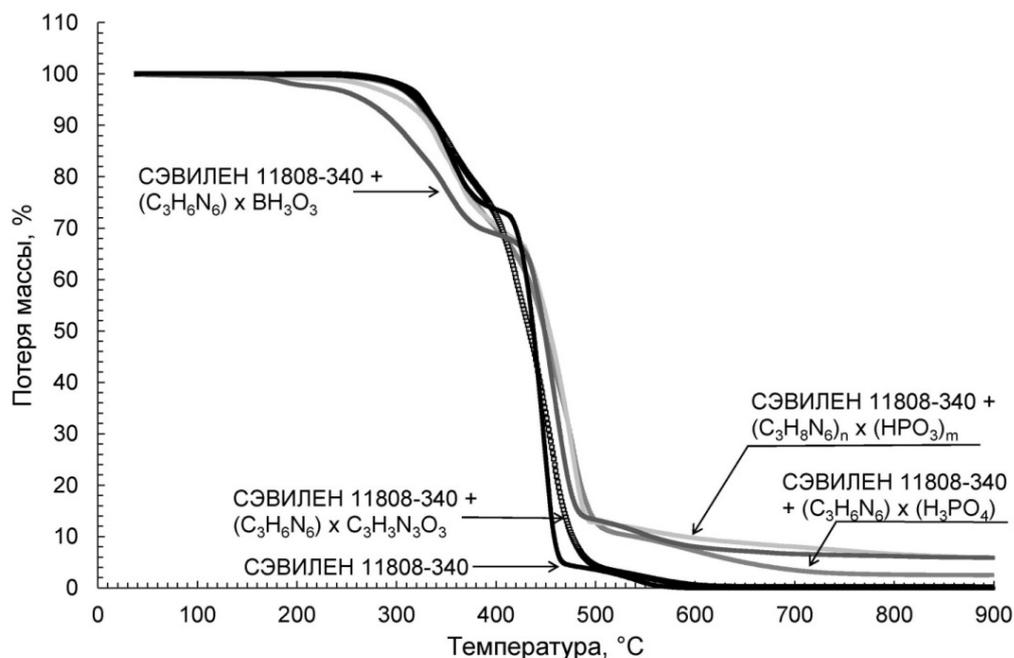


Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые для материалов на основе СЭВИЛЕН 11808-340 и антипиренов, производных соединений меламина

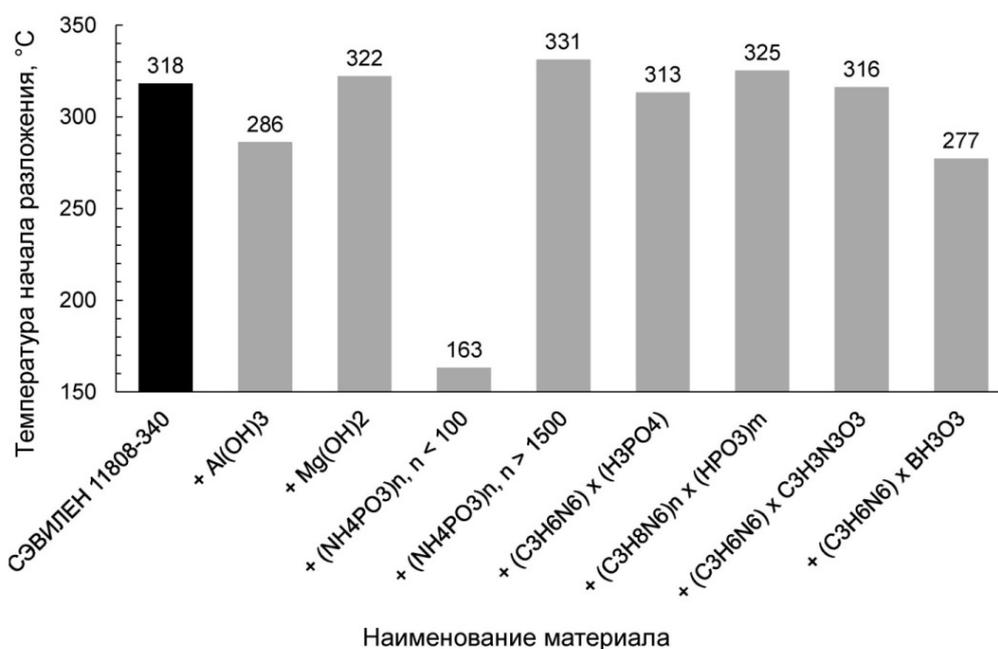


Рис. 4. Изменение термостойкости материалов на основе этиленвинилацетата при добавлении различных антипиренов

Введение антипиренов по-разному влияет на температуру начала разложения ЭВА (рис. 3 и 4). В случае гидроксида магния $Mg(OH)_2$, высокомолекулярного полифосфата аммония $(NH_4PO_3)_n$, $n > 1500$ и полифосфата меламина $(C_3H_8N_6)_n \times (HPO_3)_m$ происходит увеличение температуры начала разложения на 4, 13 и 7 °C соответственно. Незначительное увеличение этого значения может быть связано с двумя причинами: (1) наполнители имеют низкую теплопроводность, что приводит к возникновению температурного градиента и, следовательно, к смещению температуры разложения в область более высоких значений;

(2) введенные наполнители увеличивают вязкость системы, что приводит к снижению диффузии выделяющихся газов. В случае гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, низкомолекулярного полифосфата аммония $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, $n < 100$, фосфата, цианурата и бората меламина $((\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \times (\text{H}_3\text{PO}_4))$, $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \times \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ и $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \times \text{B}_2\text{H}_3\text{O}_3$ соответственно) наблюдается снижение температуры начала разложения на 32, 155, 5, 2 и 41 °С соответственно.

В чистом виде большинство из перечисленных антипиренов имеют существенно более низкие температуры начала разложения, чем этиленвинилацетат: $\text{Al}(\text{OH})_3$ — 290 °С; $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, $n < 100$ — 133 °С; $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \times (\text{H}_3\text{PO}_4)$ — 290 °С; $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \times \text{B}_2\text{H}_3\text{O}_3$ — 297 °С, что приводит к снижению термостойкости соответствующих полимерных композиций. Введение цианурата меламина, который обладает высокой термостойкостью (415 °С), не оказывает существенного влияния на термостойкость полимерного состава на его основе.

Рассмотрим влияние антипиренов на реакции разложения ЭВА (деацилирование и распад углеводородной цепи).

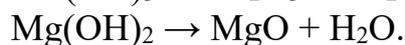
Реакция деацилирования чистого полимера происходит в температурном интервале 318–372 °С ($\Delta T = 54$ °С) с потерей массы 26% и максимумом скорости разложения при 352 °С. Все использованные антипирены практически не оказывают влияния на положение данного пика при разложении полимерных составов — их разложение с максимальной скоростью происходит в температурном интервале 348–355 °С. В данном температурном интервале происходят как разложение антипиренов, так и выделение уксусной кислоты.

Важным критерием при выборе антипирена является совпадение температурных интервалов выделения горючих продуктов разложения полимера и обугливания и разложения антипирена. При разложении ЭВА горючие продукты выделяются на стадии разложения углеводородной цепи в интервале 436–468 °С ($\Delta T = 32$ °С) с максимальной скоростью выделения летучих веществ при температуре 452 °С. На этой стадии потеря массы составляет 71%. Введение антипиренов снижает скорость разложения на 35%–50% и на несколько градусов смещает пик потери массы в высокотемпературную область. Кривые потери массы для кристаллогидратов схожие и имеют приблизительно равные скорости разложения. Для полифосфатов значения скорости разложения равны, максимум разложения для высокомолекулярной формы (форма II) на 27 °С выше, чем для низкомолекулярной формы (форма I). Использование антипиренов, производных меламина, снижает скорость разложения ЭВА вдвое, при этом расширяя температурный интервал разложения на этой стадии с 32 до 41–65 °С.

При термоокислительном разложении ЭВА характерно наличие углеродного остатка после распада линейной цепи, который образуется при взаимодействии выделяющихся продуктов деструкции с кислородом воздуха. Для чистого полимера его масса составляет до 3%. При дальнейшем росте температуры он окисляется до окислов углерода в температурном интервале 505–552 °С.

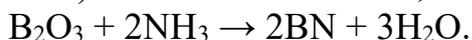
Для кристаллогидратов на данной стадии происходит потеря массы за счет окисления углерода до образования соответствующего оксида. Разница в коли-

честве прокаленного остатка объясняется стехиометрическим распадом гидроксидов до оксидов на более ранних стадиях по уравнениям:



Термоокислительный распад чистых полифосфатов аммония имеет характер, схожий между собой, за исключением двух факторов: распад формы II значительно смещен в высокотемпературную область и масса прокаленного остатка для формы II выше. Поведение полимерных составов с ПФА при разложении в температурном интервале выше 500 °С имеет также симбатный характер. На данной стадии происходят два процесса: окисление остаточного углерода и термический распад антипирена — в температурной области свыше 500 °С ПФА образуют азеотропные смеси полифосфорных кислот, максимум разложения которых приходится на область 560–630 °С, что объясняет положение кривых для формы I и II относительно друг друга.

Для полимерных составов с антипиренами, производными меламина, происходит последовательная убыль массы в результате разложения антипирена в этой температурной области, что характерно для чистых антипиренов. Разложение полимерного состава с циануратом меламина заканчивается при температуре около 600 °С, что практически совпадает с разложением чистого полимера. Состав с боратом меламина показывает последовательную убыль массы до прокаленного остатка 6%, что соответствует смеси оксида и нитрида бора по уравнениям:



Кривые термоокислительного разложения фосфата и полифосфата меламина схожие, остаток при прокаливании составляет 25% и 28% соответственно и включает полифосфаты и пирофосфаты мелама и мелама, продуктов высокотемпературной конденсации меламина. При окислении полимерных составов до температуры 710–720 °С наблюдается убыль массы, связанная с разложением антипиренов, после 720 °С — окисление остаточного углерода на поверхности пиролизата. В этом случае окисление остаточного углерода происходит в высокотемпературной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Liu G., Zhang L., Sha J., Zhuo J. Influence of ammonium polyphosphate on flame-retardant behavior and smoke suppression property of EVA/magnesium hydroxide composites // *Ferroelectrics*, 2018. Vol. 523. P. 1–13.
2. Chang M.-K., Hwang S.-S., Liu S.-P. Flame retardancy and thermal stability of ethylene – vinyl acetate copolymer nanocomposites with alumina trihydrate and montmorillonite // *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014. Vol. 20. No. 4. P. 1596–1601.
3. Hoffendahl C., Fontaine G., Duquesne S., Taschner F., Mezger M., Bourbigot S. The combination of aluminum trihydroxide (ATH) and melamine borate (MB) as fire retardant additives for elastomeric ethylene vinyl acetate (EVA) // *Polym. Degrad. Stabil.*, 2015. Vol. 115. P. 77–88.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИЛАКТИДОМ, СОДЕРЖАЩИХ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НАНОПЛАСТИНЫ ГРАФИТА

Гасымов¹ М. М., Кузнецова¹ О. П., Ломакин^{1,2} С. М., Шевченко^{1,3} В. Г.,
Жорина¹ Л. А., Роговина¹ С. З., Берлин¹ А. А.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: miraga.gasymov7@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, Москва

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-49

EDN: PCUXOA

Одним из перспективных направлений работ по созданию новых полимерных материалов в настоящее время является разработка композиций на основе синтетических полимеров и полимеров, синтезируемых из природного сырья. Введение в такие композиции в качестве наполнителей наноразмерных производных графита, в частности нанопластин графита (НПГ), представляющих собой материал с пористой структурой, состоящей из нескольких графеновых слоев, стоимость которого значительно ниже монослойного графита, позволяет создавать новый тип наполненных композиционных материалов.

В этой связи получение композиций на основе наиболее распространенных синтетических полимеров — полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и алифатического полиэфира полилактида (ПЛА), синтезируемого из молочной кислоты, образующейся при брожении растительных отходов, содержащих НПГ, представляет как научный, так и большой практический интерес. Разработка таких тройных композиций способствует, с одной стороны, снижению доли синтетических полимеров в получаемых изделиях, а с другой — придает им способность к биоразложению при экспонировании в почве после окончания срока эксплуатации.

В общем случае введение в термопластичные полимеры жестких неорганических частиц, к которым относятся графен и его производные, приводит к увеличению модуля упругости, улучшению термостойкости, электропроводности, снижению горючести и т. д. Основной проблемой при получении нанокомпозитов является обеспечение хорошей дисперсности графеновых производных в полимерной матрице, что может быть, в частности, достигнуто путем проведения процесса в твердой фазе.

В данной работе тройные композиции ПЛА–ПЭНП–НПГ при соотношении ПЛА : ПЭНП 20 : 80 и 80 : 20, содержащие НПГ в интервале 0,1–1,0 % (масс.), были получены под действием сдвиговых деформаций в одношнековом экструдере с последующим прессованием образцов на прессе Carver.

Исследование деформационного поведения композиций ПЛА–ПЭНП показало, что механические характеристики композитов зависят от соотношения полимерных компонентов. Установлено, что увеличение содержания ПЛА в композициях приводит к возрастанию модуля упругости и существенному снижению удлинения при разрыве с 10% до 1% [1].

Также ранее смешением в твердой фазе нами были получены двойные композиции ПЛА–НПП и ПЭНП–НПП и изучены их свойства [2, 3].

При изучении влияния наноаполнителей на деформационно-прочностные характеристики полученных тройных композиций показано, что добавление 0,1–1,0 %(масс.) НПП в композиции ПЛА–ПЭНП приводит к небольшому возрастанию значений модуля упругости E и предельной прочности σ_p , при этом эти величины изменяются в интервале 8%–10% при одновременном снижении удлинения при разрыве ε_p , что сопоставимо с аналогичными значениями этих параметров для двойных систем. Таким образом, добавление наночастиц углеродного наполнителя незначительно влияет на механические характеристики композиций.

Анализ теплофизических характеристик тройных композиций позволил установить, что температуры плавления и энтальпия холодной кристаллизации полимеров зависят от содержания наноаполнителя, влияющего на процессы фазовых переходов ПЛА и ПЭНП.

Исследование диэлектрических свойств полученных композиций показало слабую зависимость диэлектрической проницаемости тройных композиций от концентрации наполнителя, обусловленную, по-видимому, недостаточным высоким содержанием НПП и наличием пор, связанными с условиями получения этих материалов.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективности разработки тройных композиций на основе ПЭНП, ПЛА и НПП, способных к биоразложению после окончания срока эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogovina S. Z., Prut E. V., Aleksanyan K. V., Krashennnikov V. G., Perepelitsyna E. O., Shashkin D. P., Ivanushkina N. E., Berlin A. A. // J. Appl. Polym. Sci., 2019. Vol. 136. No. 22. P. 47598.
2. Гасымов М. М., Роговина С. З., Кузнецова О. П., Перепелицина Е. О., Шевченко В. Г., Ломакин С. М., Берлин А. А. // Хим. физика, 2024. Т. 43. № 3. С. 112–121.
3. Gasymov M. M., Medintseva T. I., Rogovina S. Z., Kuznetsova O. P., Shapagin A. V., Berlin A. A. // Polym. Sci. Ser. A, 2024. Vol. 66. No. 1. P. 95–102.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

Горбаткина¹ Ю. А., Иванова-Мумжиева¹ В. Г., Корохин¹ Р. А., Васильева² А. С.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Российской академии наук, Москва, e-mail: viva@chph.ras.ru

²ФГБУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,
Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-50

EDN: PHPOYY

В работе [1] была исследована адгезионная прочность соединений стальных и углеродных волокон с модифицированной эпоксидной смолой и с полисульфоном при нагружении соединений в жидкостях различной полярности. Было показано, что в большинстве случаев непосредственное нагружение в жидкостях не вызывает изменения адгезионной прочности соединения (по сравнению со значениями, полученными при нагружении на воздухе) и только у адгезионной пары «стальное волокно – эпоксидное связующее» нагружение в полярных жидкостях ведет к понижению прочности сцепления компонентов пары. Естественно, возник вопрос: всегда ли нагружение в полярной жидкости соединений «металлическое волокно – эпоксидное связующее» вызывает падение их межфазной прочности? Данная работа — первая попытка ответа на этот вопрос.

Исследовалась прочность сцепления двух адгезионных пар, состоящих из эпоксидиановой смолы ЭД-20 (100 масс.ч.), отверждаемой триэтанол-аминтитанатом (ТЭАТ) (10 масс.ч.) и стальных (диаметром $d = 150$ мкм) и титановых ($d = 200$ мкм) волокон при нагружении на воздухе, полярных (дистиллированная вода, этанол) и неполярных (гексан, полидиметилсилоксан — силиконовое масло) жидкостях. Некоторые характеристики жидкостей приведены в таблице.

Значения F определяли с помощью одногнездового адгезиометра, разработанного в ФИЦ ХФ РАН, который позволяет испытывать прочность соединений в различных жидкостях (рис. 2); значения l определяли после разрушения соеди-

Характеристики жидких сред

Жидкая среда	Полярность	Дипольный момент, Дб	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м
Дистиллированная вода	Полярная	1,87	72,75
Этиловый спирт	Полярная	1,65	22,03
Гексан	Неполярная	0,08	18,42
Полидиметилсилоксан	Неполярная	0,2	21,5

Примечание: при 20 °С.

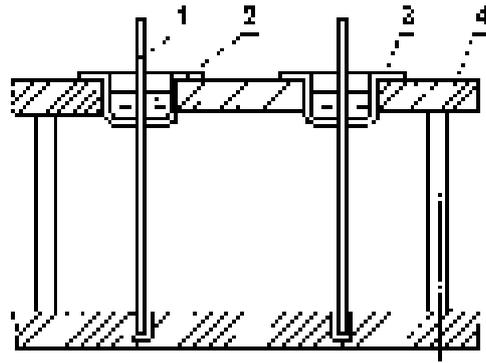


Рис. 1. Схема образцов, используемых при определении адгезионной прочности методом pull-out в соединениях полимер–волокно диаметром $d \geq 80$ мкм: 1 — волокно; 2 — полимер; 3 — алюминиевая чашечка; 4 — приспособление для приготовления образцов



Рис. 2. Образец в зажимах одногнездового адгезиометра при нагружении в жидкости

нений, измеряя микрометром с конусными вставками высоту слоя адгезива в алюминиевой чашечке.

Подробно проведение эксперимента и обработка результатов описано ранее [1]. Все измерения проведены при комнатной температуре при скорости нагружения 1 Н/с. Результаты представляли в виде зависимостей $F(S)$ и $\tau(S)$. Эти зависимости, полученные при нагружении обеих исследуемых пар на воздухе, приведены на рис. 3. Видно, что обе пары при нормальных условиях обладают достаточно высокой адгезионной прочностью. Значения F и τ в соединениях со стальными волокнами выше, чем с титановыми. Кроме того, они могут быть измерены в значительно более широком диапазоне площадей склеек S . При одновременном действии нагрузки и жидкой среды характер кривых, описывающих зависимости $F-S$ и $\tau-S$ не меняется. Как и при нагружении на воздухе, обе характеристики границы раздела — функции размеров соединения: с ростом S значения силы монотонно и нелинейно растут по кривой с насыщением, а значения τ

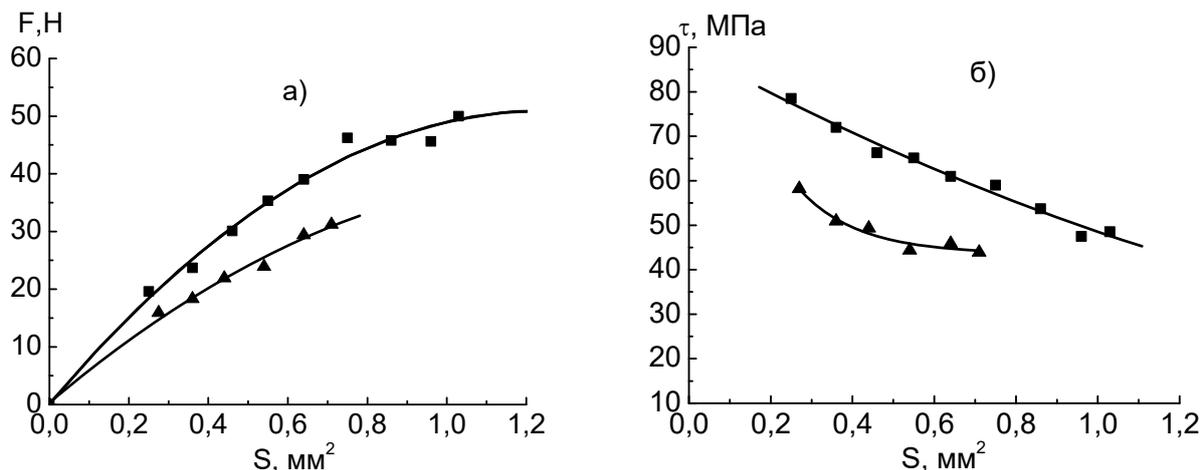


Рис. 3. Зависимости $F-S$ (а) и $\tau-S$ (б) соединений стальных (■) и титановых (▲) волокон с эпоксидной смолой ЭД-20 при нормальных условиях

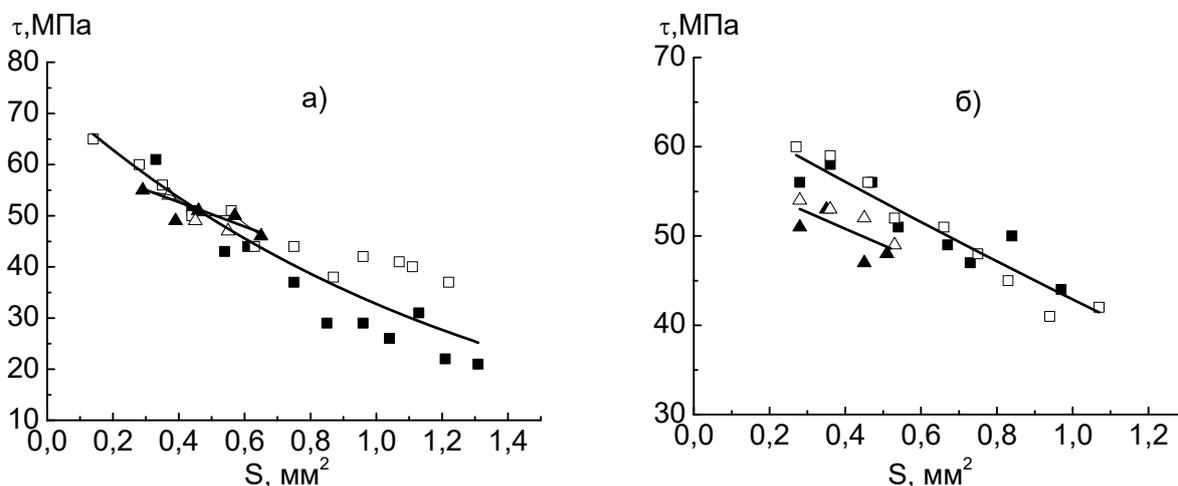


Рис. 4. Зависимости $\tau-S$ соединений эпоксидной смолы ЭД-20 со стальными (■, □) и титановыми (▲, Δ) волокнами при нагружении в полярных и неполярных жидкостях: (а) дистиллированная вода (■, ▲), спирт (□, Δ); (б) полидиметилсилоксан (■, ▲), гексан (□, Δ)

монотонно и нелинейно снижаются. При нагружении в полярных жидкостях (в дистиллированной воде и в этиловом спирте) прочность границы соединений эпоксидного соединения со стальными волокнами снижается, а в соединениях с волокнами титана практически не меняется (рис. 4, а).

В результате, в этих средах адгезионная прочность исследуемых пар практически не отличается друг от друга. При нагружении в неполярных жидкостях прочность в обеих парах меняется мало (остается в пределах погрешности измерений). И разница прочности границы раздела у соединений со стальными и титановыми волокнами снова увеличивается (рис. 4, б). Таким образом, адгезионная прочность соединений «эпоксидное связующее – металлическое волокно» при нагружении в полярных жидкостях изменяется не всегда.

Если подложкой служат волокна из гидрофобного материала (в данном случае титана), то никакого ухудшения прочности сцепления компонентов в адгезионной паре не наблюдается. С чем это связано, пока не ясно. Не исключено, что в трещину, образующуюся в процессе нагружения на границе раздела «гидрофобное волокно – эпоксидная матрица» и ответственную за разрушение соединения, молекулы воды (при нагружении в водно-спиртовых смесях) вообще не попадают. Эту трещину можно моделировать кольцеобразным клиновидным капилляром со стенками из различных материалов. В исследуемой системе ни титана, ни отвержденной эпоксидной смолы, поверхностное натяжение которой не больше, чем 45 мН/м, вода не смачивает. Соответственно, в этом случае нельзя говорить о расклинивающем давлении в клиновидном капилляре или избирательной сорбции молекул воды на стенках трещины. Поверхностное натяжение используемых при нагружении неполярных жидкостей не превышает 22 мН/м. Они хорошо смачивают и титан, и эпоксидную матрицу [2], т. е. оба материала, образующие стенки трещины, и могут распространяться вдоль поверхности раздела. Но, по-видимому, они не могут заменить имеющиеся на границе раздела адгезионные связи. Так же можно представить себе неизменность межфазной прочности при нагружении в неполярных жидкостях адгезионных соединений «эпоксидное связующее – стальное волокно». Стальные волокна подвержены коррозии, т. е. взаимодействуют с водой [2]. Возможно, с этим связано понижение адгезионной прочности при нагружении в воде их соединений с эпоксидной смолой. Однако для оценки справедливости высказываемых предположений требуются дальнейшие исследования.

Полученные результаты могут быть полезны при обсуждении вопросов, связанных с существованием эффекта Ребиндера в системах «волокно–полимер» и в композитах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. — М.: Химия, 1987, 192 с.
2. Крылов А. Б. Поверхностное натяжение и связанные с ним явления. — Минск: БГМУ, 2008, 32 с.

О ЧЕМ ГОВОРИТ МАСШТАБНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ «ПОЛИМЕР–ВОЛОКНО»

Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: viva@chph.ras.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-51

EDN: PNBMLL

В работе рассматривается, как меняется адгезионная прочность соединений «полимер–волокно» при широком варьировании размеров соединений.

Сдвиговая адгезионная прочность τ измерена методом вытягивания (pull-out) и рассчитана по формуле $\tau = F/S$. Здесь F — сила, необходимая для сдвига волокна относительно слоя адгезива; S — площадь соединения, $S = \pi dl$, где d — диаметр волокна, адгезия к которому определяется; l — длина соединения. Вид образцов показан на рис. 1.

В опытах pull-out непосредственно определяются только две величины: F и l . Полученные результаты представляют в виде зависимостей $F-S$ и $\tau-S$. Заметим, что при $d = const$ формы этих зависимостей не отличаются от формы зависимостей $F-l$, $F-l/d$ и $\tau-l/d$. Параметр l/d удобно использовать при сравнении адгезии связующих к волокнам различных диаметров.

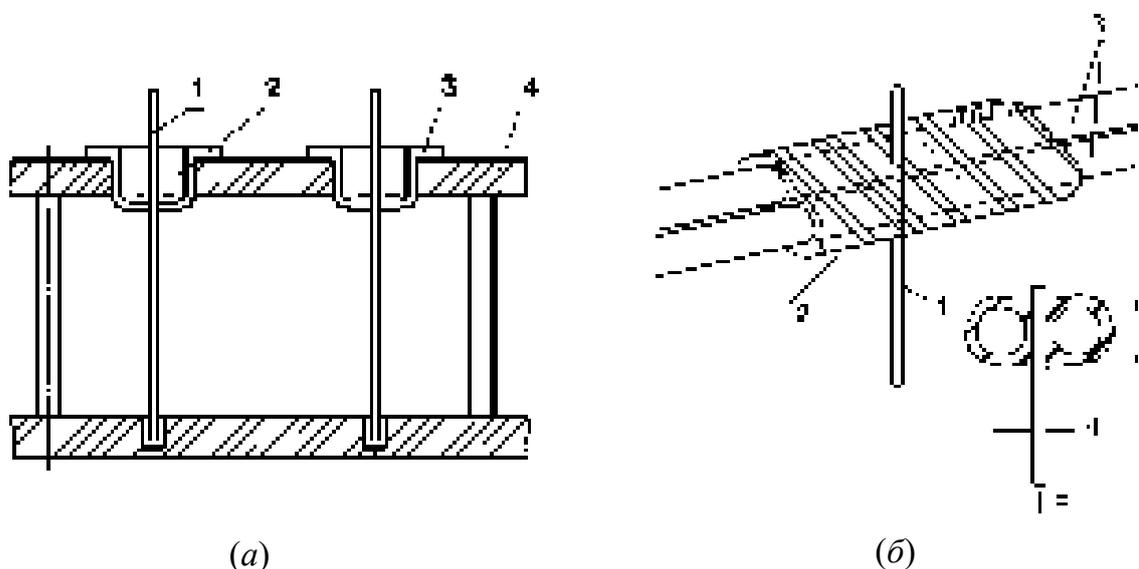


Рис. 1. Схема образцов, используемых при определении адгезионной прочности методом pull-out в соединениях полимер–волокно: (а) для волокон диаметром $d \geq 80$ мкм (1 — волокно; 2 — полимер; 3 — алюминиевая чашечка; 4 — приспособление для приготовления образцов); (б) для волокон диаметром $d = 8-13$ мкм (1 — «тонкое» волокно; 2 — слой полимера длиной l ; 3 — два толстых волокна — «носители» смолы)

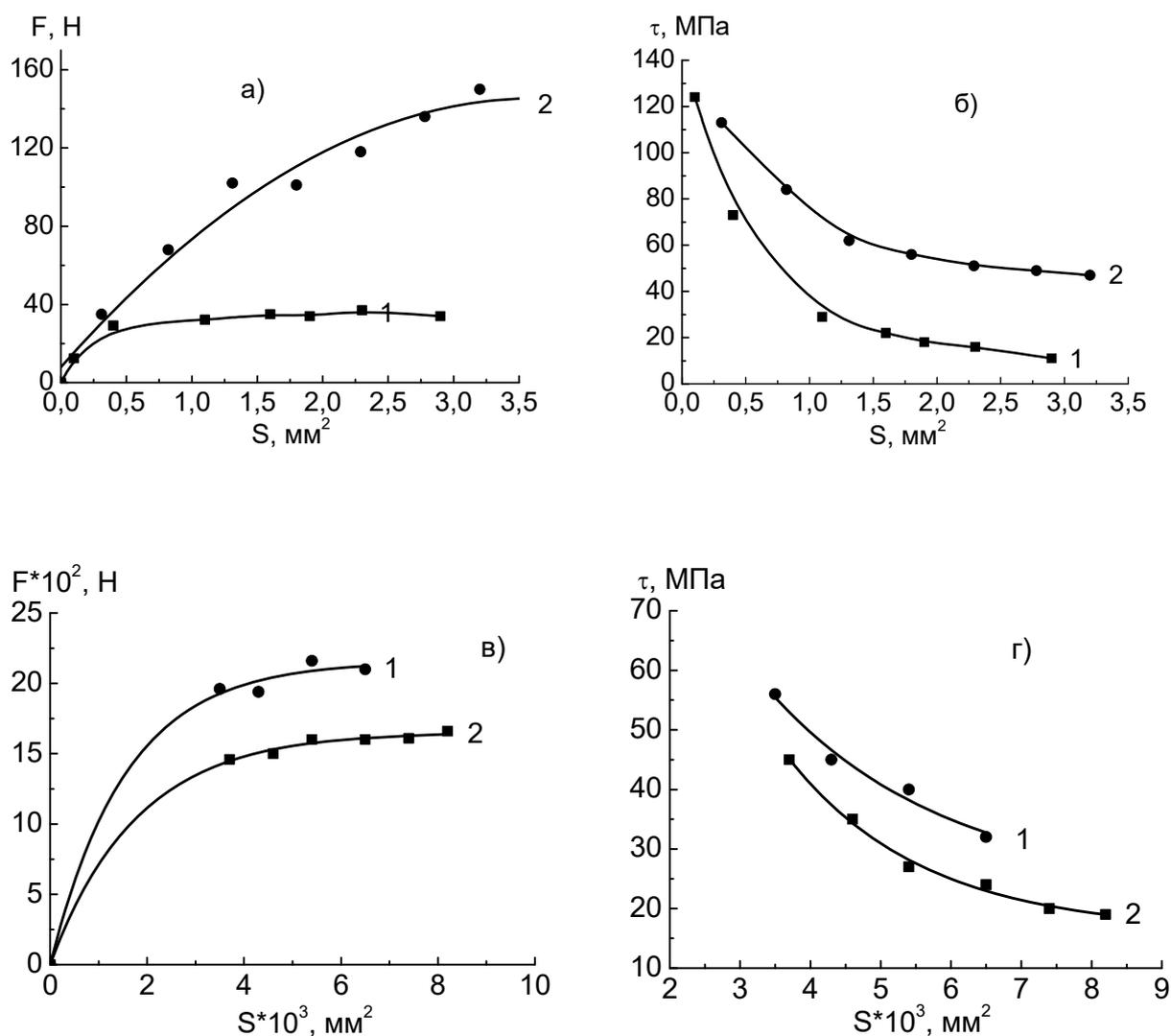


Рис. 2. Зависимости $F-S$ (а, в) и $\tau-S$ (б, г) в системе связующее ЭДТ-10 – высокопрочная стальная проволока диаметром 150 (1 на (а) и (б)) и 400 мкм (2 на (а) и (б)), а также в системе углеродное волокно диаметром 9 мкм – эпоксидное связующее ЭДТ-10 (1 на (в) и (г)) и полиимидное связующее СП-6 (2 на (в) и (г))

Такие зависимости приведены на рис. 2. Их характер говорит о том, что:

- (1) значения F и τ зависят от размеров соединения;
- (2) с увеличением S значения F монотонно и нелинейно возрастают по кривой с насыщением, а значения τ монотонно и нелинейно уменьшаются. Особенно сильные изменения наблюдаются при малых S .

Приведенные зависимости типичны. Они наблюдаются у весьма большого числа адгезионных пар при адгезии линейных и сетчатых полимеров к волокнам самой различной природы (стеклянным, базальтовым, углеродным, металлическим, органическим, текстильным, арамидным и т. п.), если измерения проводятся при температурах ниже температур стеклования компонентов пары;

- (3) значение силы F перестает меняться, если оно равно или превышает значение силы, необходимой для разрушения волокна (при вытягивании из

склейки происходит разрыв волокон). Для простоты предполагается, что дисперсия прочности волокон пренебрежимо мала. Чем выше прочность волокон, тем шире диапазон склеек в образцах, в которых эти волокна служат подложкой, тем предпочтительнее использование таких пар при выяснении закономерностей изменения τ при действии различных факторов;

- (4) характер кривых $F-S$ и $\tau-S$ на рис. 2 говорит о неравномерном распределении сдвиговых касательных напряжений на границе раздела (внешних, приложенных $\tau_{\text{экс}}$, и внутренних, остаточных $\tau_{\text{ост}}$).

Как известно, остаточные напряжения возникают в процессе формирования соединений и при дальнейшем их охлаждении до температуры эксперимента. В области перехода адгезива из стеклообразного состояния в высокоэластическое и выше нее $\tau_{\text{ост}}$ имеют возможность релаксировать и их величины малы. Ниже области перехода их величина зависит от разности механических и тепловых характеристик компонентов склейки. В первом приближении $\tau_{\text{ост}}$ линейно растут с понижением температуры. Они максимальны на концах соединения и проходят через ноль в его середине. Именно их присутствие на границе раздела определяет наблюдаемый характер масштабной зависимости адгезионной прочности (кривых $\tau-S$).

Из графиков на рис. 2 следует, что измеряемые значения адгезионной прочности $\tau_{\text{экс}}$ не могут служить характеристикой адгезионной пары, так как для образцов с разными S они разные. Характеристика пары должна быть одинаковой для всех соединений данной пары, т. е. она должна быть свободной от действия остаточных напряжений. Ее значение было названо локальной адгезионной прочностью $\tau_{\text{лок}}$. Так как $\tau_{\text{ост}} = 0$ при $S = 0$, то характеристика пары $\tau_{\text{лок}} = \lim_{S \rightarrow 0} (F/S)$;

- (5) экспериментально определить значения $\tau_{\text{лок}}$ достаточно сложно, так как сложно экстраполировать зависимость $\tau-S$ к нулю. Опыт показывает, что в первом приближении за значения $\tau_{\text{лок}}$ можно принять значения τ при малых площадях склейки ($l/d \leq 3-4$). Для стальной проволоки $d = 150$ мкм. Это соответствует $S = 0,2-0,25$ мм². Такой способ определения $\tau_{\text{лок}}$ не пригоден для волокон, диаметр которых $d \leq 15-20$ мкм, так как приготовить достаточное количество склеек с хорошей границей раздела с длиной l , меньшей 50–80 мкм, весьма затруднительно;
- (6) введение понятия локальной адгезионной прочности позволяет сформулировать условия разрушения полимерных соединений «полимер–волокно»: соединение разрушается тогда, когда $\tau_{\text{лок}} = \tau_{\text{экс}} + \tau_{\text{ост}}$;
- (7) кривые $\tau-S$ на рис. 2 говорят также о том, что при выяснении влияния на свойства волокнистых композитов прочности границы раздела следует использовать значения τ для соединений с большими S ($l/d \geq 7-8$), чтобы учесть всю сумму действующих напряжений, а при сравнении закономерностей изменения адгезионной прочности и прочности связующего следует использовать значения τ в образцах с малой площадью склейки S ($l/d \leq 3-4$), так как в связующем остаточные напряжения отсутствуют.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФИЦ ХФ РАН.

РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕТРОПОЛИМЕРОВ В УЛЬТРАКОРОТКИХ ГРАДИЕНТАХ

Горшков¹ А. В., Роздина¹ И. Г., Придатченко² М. Л.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: avgor@chph.ras.ru

²Институт энергетических проблем химической физики им. В. Л. Тальрозе,
ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-52

EDN: PVZHRL

Идентификация белков и их модификаций в живых системах осуществляется сочетанием методов хроматографии (LC) и масс-спектрометрии (MS). Совокупность белков, изолированных тем или иным способом из клеток крови или других органов, подвергается ферментативному гидролизу, в результате чего белки «разрезаются» на короткие олигомеры — пептиды, представляющие собой *гетерополимеры*, отличающихся как числом, порядка 20, аминокислотных остатков, так и их типом и последовательностью в цепи. Смесь пептидов, достигающая в реальном эксперименте десятков тысяч компонентов, разделяется методом LC, а пептиды идентифицируются методом MS.

Для точной идентификации последовательности обычно используется масс-спектрометрия второго уровня (MS2): выходящие из колонки пептиды изолируются в ловушке масс-спектрометра и подвергаются дополнительной фрагментации. Список фрагментов в идеале наиболее точно характеризует исходную последовательность. Таким способом удастся идентифицировать несколько тысяч белков, присутствующих в образце. Однако реализация MS2 требует длинных градиентов, порядка 90 мин, что слабо применимо в клинической практике.

С другой стороны, если дополнить схему идентификации данными по объемам удерживания, также зависящих для гетерополимеров от последовательности разных звеньев в цепи, то можно ограничиться масс-спектрометрией первого уровня (MS1), т. е. точным измерением массы всего пептида без дополнительной фрагментации. Такой подход дает возможность не только повысить достоверность идентификации и упростить схему измерения, но и перейти к ультракоротким градиентам. При этом время анализа значительно уменьшается и становится приемлемым для клинической практики.

Цепочечное строение пептида приводит к проявлению в адсорбционном взаимодействии макромолекулярных свойств: пептиды длиной 20+ звеньев резко переходят из адсорбированного состояния в раствор в узком диапазоне состава. Их разделение подобно разделению смеси гомополимеров: в градиенте состава пептиды распределяются в соответствии со своими критическими точками адсорбции. Тем самым разделение пептидов длиной 20+ звеньев определяется не длиной колонки и ее эффективностью, а «расстоянием» по составу растворителя между их критическими точками. Модель BioLCCC позволяет изучить возможность применения ультракоротких градиентов для анализа пептидов и идентификации белков.

Последовательности и массы пептидов, использованных для исследования ультракоротких градиентов

Последовательность	Масса	Смесь № 1	Смесь № 2
H-GVGKGGVGK-NH ₂	855,53	C27	
Ac-GVGKGGVGK-NH ₂	897,54	C1	C1
Ac-GVGKGGVGK-COOH	898,52	C28	
Ac-AVGKGAVGK-NH ₂	925,57		C17
Ac-VVGKGGVGK-NH ₂	939,59	C4	C4
Ac-KGVGGKVGKV-NH ₂	939,59		C5
Ac-DGVGDVGGVH-NH ₂	951,44	C10	
Ac-SVGKGSVGK-NH ₂	957,56		C13
Ac-KGVGKVGK-NH ₂	968,61	C3	C3
Ac-EGVGEVGGVH-NH ₂	979,47		C11
Ac-TVGKGTVGK-NH ₂	985,59	C16	
Ac-HGVGHVGGK-NH ₂	986,54		C8
Ac-CVGKGCVGK-NH ₂	989,52	C15	
H-VVKGGVGKVGK-NH ₂	996,64		C29
Ac-IVGKGIVGK-NH ₂	1009,66	C20	
Ac-LVGKGLVGK-NH ₂	1009,66		C21
Ac-NVGKGNVGK-NH ₂	1011,58	C12	
Ac-VVKGGVGKVGK-NH ₂	1038,65	C2	C2
Ac-QVGKGQVGK-NH ₂	1039,61	C14	
Ac-VVKGGVGKVGK-COOH	1039,64		C30
Ac-MVGKGMVGK-NH ₂	1045,58	C19	
Ac-RGVGRVGGVR-NH ₂	1052,63		C9
Ac-FVGKGFVGK-NH ₂	1077,63	C22	
Ac-YVGKGYVGK-NH ₂	1109,62		C18
Ac-GVGGK-NH ₂	556,33	C6	
Ac-pSVGKGpSVGK-NH ₂	1117,49		C24
Ac-WVGKGWVGK-NH ₂	1155,66		C23
Ac-pTVNKGpTVGK-NH ₂	1202,55	C25	
Ac-pYVGKGpYVGK-NH ₂	1269,56		C26
Ac-KGVVKGVGKGGVKG-NH ₂	1408,89	C7	
Ac-PVGKGPVGK-NH ₂	977,60	C31	

Теоретически и экспериментально в работе исследовался набор синтезированных последовательностей (см. таблицу), содержащий все 20 аминокислот. Как показывает расчет, использование ультракоротких градиентов приводит к необходимости увеличения объемной скорости подачи растворителя через хроматографическую колонку, что нарушает равновесность хроматографического процесса и приводит к заметному снижению эффективности разделения.

Качественно картину разделения в градиенте состава бинарного растворителя с компонентами *A* и *B* по результатам расчета можно представить следующим образом:

- (1) в начале градиента при низком содержании активного компонента *B* (ацетонитрила в данном случае) пептиды адсорбируются и остаются непо-

- движными до тех пор, пока состав растворителя не приблизится к критической точке адсорбции для соответствующей последовательности;
- (2) в критическом составе соответствующий пептид мгновенно десорбируется и перемещается по колонке со скоростью градиента состава, равной скорости неудерживаемого соединения и одинаковой для любой последовательности;
 - (3) в градиенте осуществляется как бы отдельный старт в движении разных последовательностей, а время задержки определяется временным интервалом между их критическими точками;
 - (4) эффективность разделения разных пептидов зависит от временного интервала между их критическими точками, в ультракоротком градиенте этот интервал небольшой, и для его увеличения, следовательно, повышения эффективности разделения, необходимо увеличить объемную скорость подачи растворителя;
 - (5) увеличение объемной скорости подачи растворителя приводит к значительному увеличению давления в колонке, что ограничивает такой способ повышения эффективности;
 - (6) нелинейность адсорбционного взаимодействия вблизи критической точки в некоторых случаях приводит к инверсии порядка выхода пептидов в разных градиентах, что затрудняет обобщение данных, получаемых разными научными коллективами.

Влияние скорости изменения состава растворителя в типичных условиях проведения хроматографического эксперимента показано на рис. 1. Как следует из представленных данных, в медленных градиентах при увеличении скорости изменения градиента в 3 раза для пептидов (см. таблицу) сохраняется линейная зависимость времен удерживания. При этом время анализа сокращается пропор-

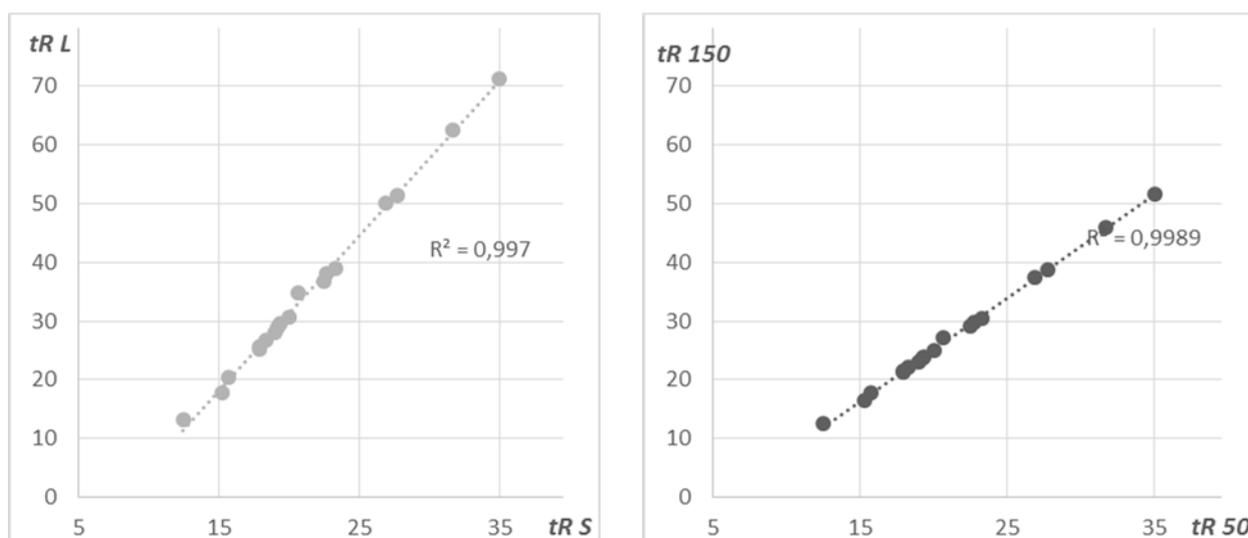


Рис. 1. Корреляция между временем удерживания пептидов (см. таблицу) в длинном *L* (0%–50%B / 150 мин) и укороченном *S* (0%–50%B / 50 мин) градиентах на колонке 150 мм (*a*) и корреляция между объемами удерживания пептидов (см. таблицу) в градиенте 0%–50%B / 50 мин на длинной (150 мм) и короткой (50 мм) колонках

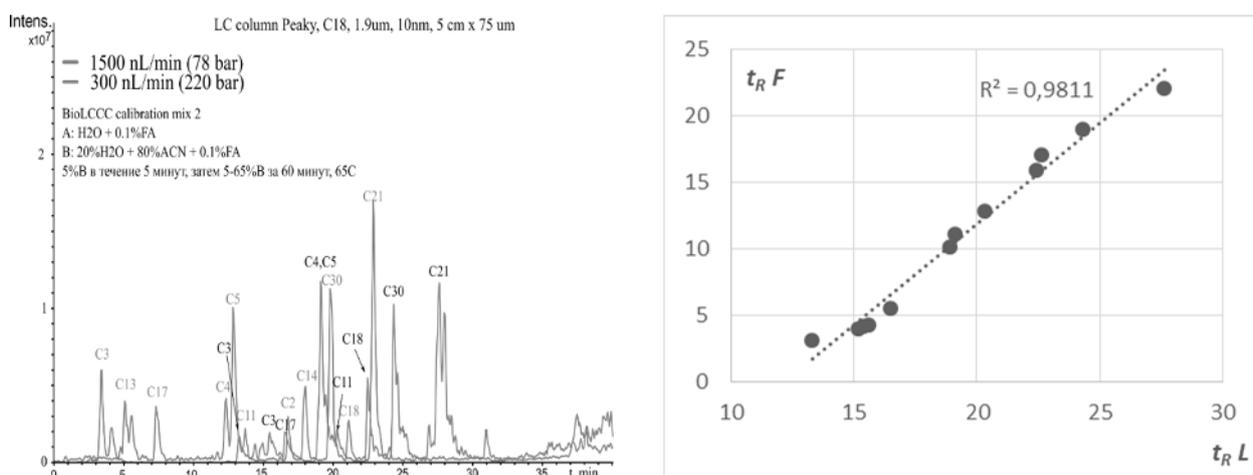


Рис. 2. Хроматограмма и корреляция объемов удерживания пептидов при разной объемной скорости подачи растворителя 300 (L) и 1500 нл/мин (F) на короткой колонке 50 мм в укороченном градиенте

ционально скорости изменения состава растворителя. Линейная зависимость между временами удерживания дает возможность переносить данные, полученные в разных протоколах исследования, на разных установках, в разных исследовательских коллективах в единую базу данных по разделению пептидов, что важно, например, для «обучения» нейронных сетей в схемах идентификации на основе искусственного интеллекта.

Уменьшение длины колонки до 5 см практически не меняет эффективность разделения (см. рис. 1, б), что отражает механизм отдельного старта пептидов, связанный, в свою очередь, с близким к фазовому характером перехода цепи в адсорбированное состояние. При этом также сохраняется линейность между временами удерживания. Таким образом, для ультракоротких градиентов перспективным является использование колонок 2–5 см, для которых входное давление значительно ниже и возможности варьирования объемной скорости растворителя шире.

На рис. 2 показано изменение времен удерживания пептидов при увеличении объемной скорости растворителя в укороченном градиенте на короткой колонке. Как видно, в этом случае также сохраняется линейная зависимость. Незначительное уменьшение объемов удерживания связано с уменьшением времени переноса пептида через колонку, однако временные интервалы между объемами удерживания разных пептидов одинаковы и определяются расстоянием между их критическими точками.

Как показал расчет по модели BioLCCC, для пептидов из таблицы применение ультракороткого градиента длительностью 5 мин дает возможность значительно снизить время анализа. При этом эффективность разделения снижается несущественно, а линейная корреляция между объемами удерживания в ультракоротком и стандартном градиентах сохраняется (рис. 3).

Экспериментально этот вывод подтвержден на примере анализа пептидов, существенных, например, для идентификации белка *BSA*: время анализа в ультракоротком градиенте составляет порядка 10 мин вместо 60 мин, при этом пеп-

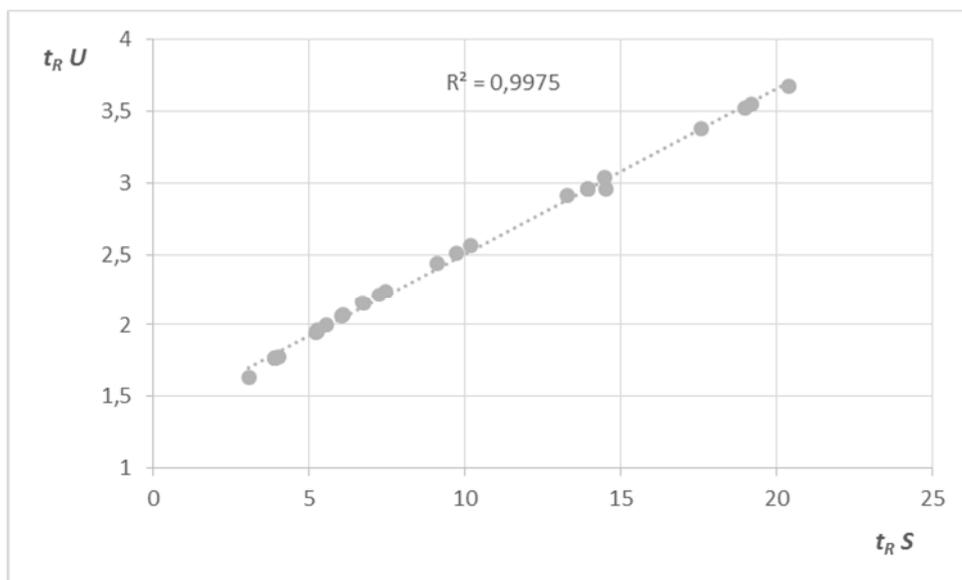


Рис. 3. Расчетная корреляция между временем удерживания пептидов в ультракоротком U (0%–50%B / 5 мин) и укороченном градиенте S (0%–50%B / 50 мин) для колонки 50 мм

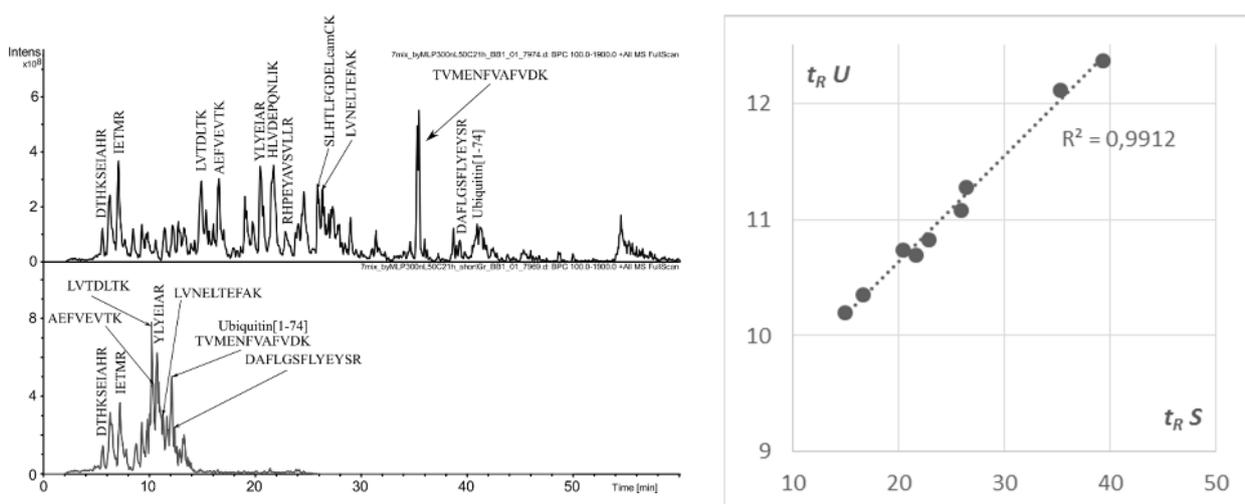


Рис. 4. Хроматограммы дайджеста белка *BSA* и корреляция между объемами удерживания идентифицированных последовательностей в укороченном S и ультракоротком градиентах U на колонке 5 см

тиды надежно определяются. Сохраняющаяся при этом линейная корреляция объемов удерживания (рис. 4) дает возможность использовать данные, полученные в стандартных градиентах, для дополнительной идентификации последовательностей.

Моделирование разделения пептидов с помощью модели BioLCCC показывает, что в ультракоротких градиентах можно уменьшить время анализа вплоть до 1 мин. При этом лимитирующей стадией, скорее всего, будет не время анализа сложной смеси пептидов, получаемых из белков клетки, а время, необходимое для математической обработки данных для идентификации белков и осмысления результатов такого анализа.

Таким образом, использование ультракоротких градиентов, несмотря на незначительную потерю эффективности разделения, дает возможность довести время анализа метода LC–MS до требований клинической практики и поиска в режиме реального времени тех или иных белков, связанных с различными заболеваниями, или тех белков, которые подвержены влиянию разрабатываемых лекарственных средств. Проблемой, однако, остается то, что некоторые белки или их модификации присутствуют в очень малых концентрациях, слабо видимых на фоне других, несущественных белков. В этом случае необходима тонкая настройка метода LC–MS на поиск специфических последовательностей, характерных именно для данных белков. Расчеты в рамках модели BioLCCS позволяют осуществить планирование и настройку метода разделения.

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИРАНОВ В ЭФИРАХ

Гриневич¹ Т. В., Придатченко² М. Л., Виноградов³ Д. Б.,
Булатов³ П. В., Горшков¹ А. В.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: grin@chph.ras.ru

²Институт энергетических проблем химической физики им. В. Л. Тальрозе
Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: pridatchenkoml@gmail.com

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической
химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, e-mail: lab42@mail.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-53

EDN: RLGSLD

Настоящая работа посвящена исследованию состава продуктов, образующихся в ходе катионной полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) (**1**) и аллилглицидилового эфира (АГЭ) (**2**) в диэтиловом эфире (эфир) (**3**) и 1,5-дихлор-3-оксапентане (ДХП) (**4**) на каталитической системе VF_3OEt_2 .

Ранее при исследовании полимеризации ЭХГ в среде эфира и диметоксиэтана нами было показано, что процесс идет с образованием олигомера линейного строения с концевыми группами соответствующего эфира [1] (Схема 1).

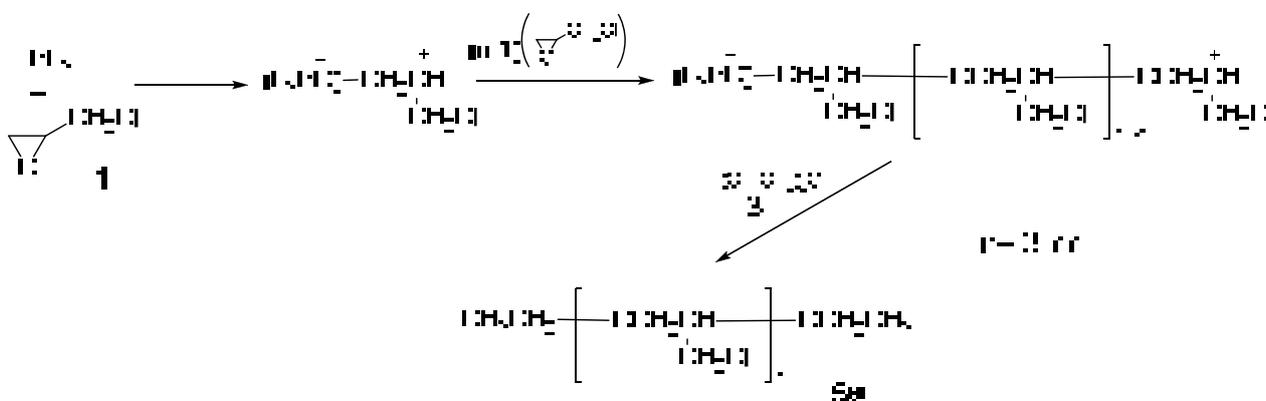


Схема 1

В дальнейшем, исследование природы активного центра (АЦ) методом ^{19}F ЯМР-спектроскопии показало, что полимеризация ЭХГ в эфирах идет на АЦ цвиттер-ионной природы, для которого характерно образование продуктов циклического строения и протекание реакции гибели АЦ (Схема 2) [2, 3].

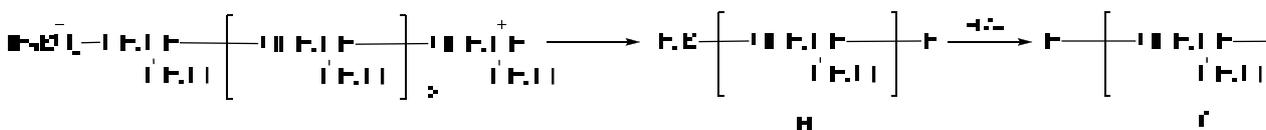
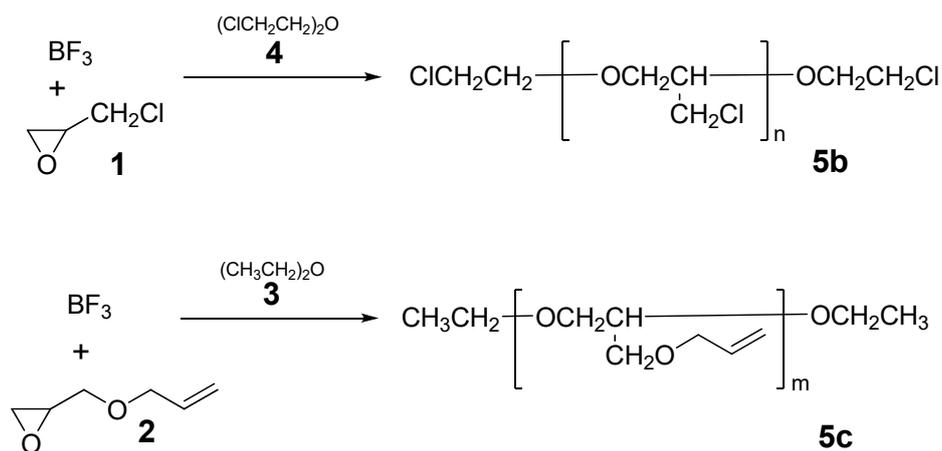


Схема 2

Однозначного ответа о составе продуктов полимеризации оксиранов в присутствии эфиров используемые в работе [1] методы гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и ^{13}C ЯМР-спектроскопии не дали.

В настоящей работе для исследования состава продуктов реакции был применен метод масс-спектрометрии, позволяющий проявить тонкие особенности механизма полимеризации, рост цепи, значения молекулярной массы (ММ), формирование функциональных групп.

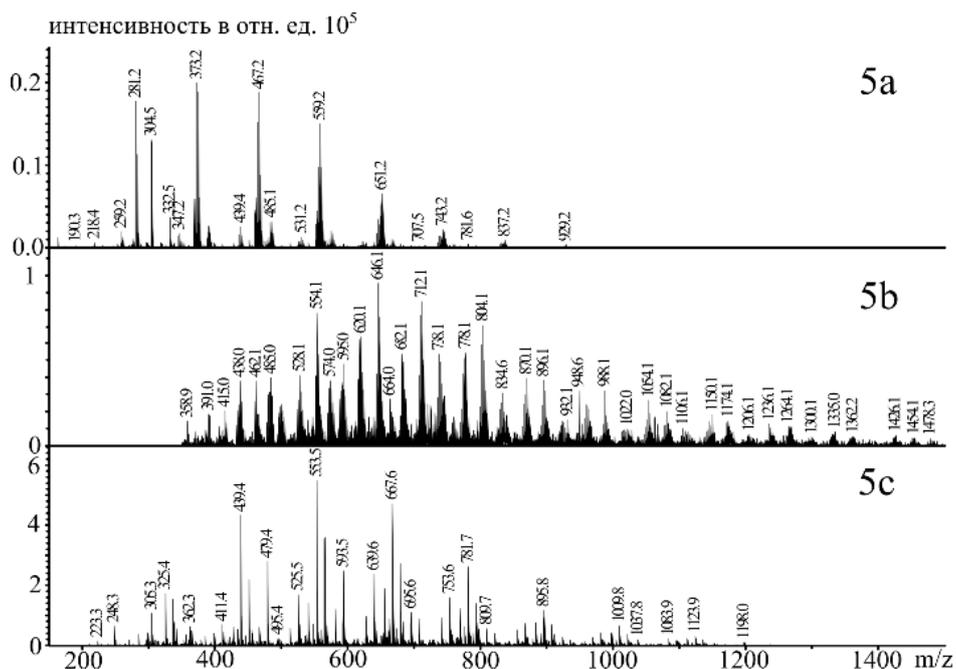
Ставилась задача получить соответствующие олигомеры с терминальными этильными либо хлорэтильными группами — глимы (**5a-5c**) (Схема 3).



$$n = 11.69; m = 4.12$$

Схема 3

На рисунке приведены масс-спектры синтезированных олигомеров с терминальными этильными либо хлорэтильными группами **5a-с**.



Масс-спектры синтезированных олигомеров с терминальными этильными либо хлорэтильными группами **5a-5c**

В масс-спектрах олиго-ЭХГ, полученного в растворе эфира **5a**, имеется основная серия пиков с шагом 92,5 m/z (ММ ЭХГ) и 2-я и 3-я серии пиков:

- (1) сигналы 281,2–373,2–467,2–559,2–651,2 были отнесены к комплексам 2-, 3-, 4-, 5- и 6-членных диэтиловых эфиров олигомера ЭХГ с Na;
- (2) сигналы 304,5–391,2–485,1 — комплексы 3-, 4- и 5-членного циклического олигомера ЭХГ с Na;
- (3) сигналы 439,4–531,2 — продукт **6** для 4- и 5-членного олигомера ЭХГ.

Исследование молекулярно-массового состава продуктов полимеризация ЭХГ **5b** в среде ДХП (см. рисунок) показало, что в нем присутствуют ДХП-эфиры и продукт гибели АЦ — **6**:

- (1) сигналы 554,1–646,1–738,1 были отнесены к комплексам 4-, 5- и 6-членных ДХП-эфиров олиго-ЭХГ с ионом K;
- (2) сигналы 595,0–682,1–778,1 — комплексы 5-, 6- и 7-членные ДХП-эфиров олигомера ЭХГ;
- (3) сигналы 620,1–712,1–804,1 — продукт гибели АЦ — **6**.

В продуктах полимеризации АГЭ (ММ 114,1) в диэтиловом эфире в соизмеримых количествах помимо этилового эфира олигомера АГЭ обнаруживаются циклы и продукт гибели АЦ — **6**:

- (1) сигналы 439,5–553,5–667,6–781,7 были отнесены к комплексам 3-, 4-, 5- и 6-членных диэтиловых эфиров олигомера АГЭ с ионом Na;
- (2) сигналы 479,5–593,5–707,6–821,7 — комплексы 4-, 5-, 6- и 7-членного циклического олигомера АГЭ с ионом Na;
- (3) сигналы 411,4–525,5–639,6–753,7–867,7 — продукты гибели АЦ — **6** для 3-, 4-, 5-, 6- и 7-членного олигомера АГЭ;
- (4) сигналы 451,5–565,5–679,5 — комплексы сигналов группы под №3 с K.

Сигналов со значениями ММ (ЭХГ)_{*n*} и (АГЭ)_{*n*} + 20 (продукт 7) обнаружено не было.

ВЫВОДЫ

1. Совокупность полученных данных указывает на то, что полимеризация оксиранов в эфирах протекает на АЦ цвиттер-ионной природы, для которого, как было показано ранее, характерно образование продуктов циклического строения и протекание реакции гибели АЦ.
2. Показано, что во всех случаях основным продуктом реакции являлся соответствующий олигоэфир, доля которого (в зависимости от условий проведения полимеризации) составляет от 90% и выше у олигомера на основе ЭХГ и до ~ 70% в случае полимеризации АГЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Соловьянов А. А. // Высокомолекулярные соединения Б, 2003. Т. 45. № 10. С. 1779–1781.
2. Grinevich T. V., Shupik A. N., Korovina G. V., Entelis S. G. // Eur. Polym. J., 1981. Vol. 17. P. 1107–1110. doi: 10.1016/0014-3057(81)936-7.
3. Гриневич Т. В., Соловьянов А. А., Виноградов Д. Б., Булатов П. В., Берлин А. А. // Докл. Акад. наук, 2015. Т. 462. № 3. С. 303–306. doi: 10.1134/S0012500815050067.

Работа выполнена по Госзаданию ФИЦ ХФ РАН.

УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРАДИЕНТНЫЕ МАТРИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ К ЦИКЛИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩИМСЯ НАПРЯЖЕНИЯМ

Джангуразов^{1,2} Э. Б., Корохин¹ Р. А., Третьяков^{1,2} И. В., Кирейнов² А. В.,
Юрков¹ Г. Ю., Солодилов^{1,2} В. И.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: eldarinho7@yandex.ru

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-54

EDN: ROWTRQ

Углепластики (УП) обладают одновременно высокой прочностью, модулем упругости и сравнительно небольшой плотностью. Эта совокупность свойств УП делает возможным получение легких и одновременно прочных конструкций. Вместе с тем для УП свойственно хрупкое разрушение при воздействии критических нагрузок. В отличие от стекло- и органопластиков УП при достижении разрушающих напряжений теряют целостность. Кроме этого, для УП характерна наименьшая трещиностойкость ($0,2-0,4$ кДж/м²) среди других видов композитов, армированных стеклянными или органическими волокнами (~ 1 кДж/м²). Еще более опасные дефекты могут возникнуть при приложении циклических нагрузок. Многократное нагружение композитов может привести к накоплению микротрещин, которые могут вызвать преждевременное разрушение материала. Один из способов повышения трещиностойкости армированных пластиков — введение пленок или нетканых материалов на основе термопластов (полиэфирскльфоны, полиариленэфиркетоны, полиэфиркетоны и др.) в межслоевое пространство волокнистых композитов. При таком модифицировании трещиностойкость армированных пластиков в упрочненном слое может возрасти более чем в два раза. Рост трещиностойкости УП связан прежде всего с образованием гетерогенных структур в матрицах при растворении термопластов, которые способны за счет своей деформативности рассеивать энергию растущей трещины. Следует обратить внимание на то, что при растворении термопластичных пленок образуются градиентные структуры, т. е. по мере удаления от пленочного слоя концентрация термопласта будет снижаться. Возможно, такое упрочнение позволит получить УП, устойчивые к циклическому нагружению, и снизить риск образования критических микродефектов.

Настоящая работа посвящена исследованию устойчивости УП, содержащих в среднем слое полимерную пленку к циклическому нагружению.

Намоткой углеродного жгута (Umatex UMT 49, Россия) получали два типа кольцевых образцов УП. Первый тип УП не содержал в своем объеме пленку полисульфона (контрольная партия). Во втором типе УП в средний слой во время намотки закладывали пленку полисульфона ПСК-1 (НИИ ПМ им. Петрова, Россия) толщиной 50 мкм. Намотку производили на цилиндрической оправке с внутренним диаметром 150 мм и шириной 10 мм. В качестве связующего ис-

Таблица 1. Трещиностойкость G_{IR} , прочность τ и энергия разрушения E при сдвиге (скорость нагружения 4 м/с) УП, не содержащих упрочняющий слой

Количество циклов нагружения	G_{IR} , кДж/м ²	τ , МПа	E , кДж/м ²
0	0,51 ± 0,10	59 ± 3	124 ± 8
1	0,51 ± 0,08	64 ± 3	133 ± 7
10	0,58 ± 0,12	53 ± 3	136 ± 21
100	0,49 ± 0,06	45 ± 5	104 ± 9

Таблица 2. Трещиностойкость G_{IR} , прочность τ и энергия разрушения E при сдвиге (скорость нагружения 4 м/с) УП с упрочняющим слоем

Количество циклов нагружения	G_{IR} , кДж/м ²	τ , МПа	E , кДж/м ²
0	0,84 ± 0,34	60 ± 2	110 ± 6
1	1,18 ± 0,34	53 ± 2	126 ± 13
10	1,25 ± 0,27	57 ± 8	123 ± 15
100	1,23 ± 0,17	55 ± 2	98 ± 9

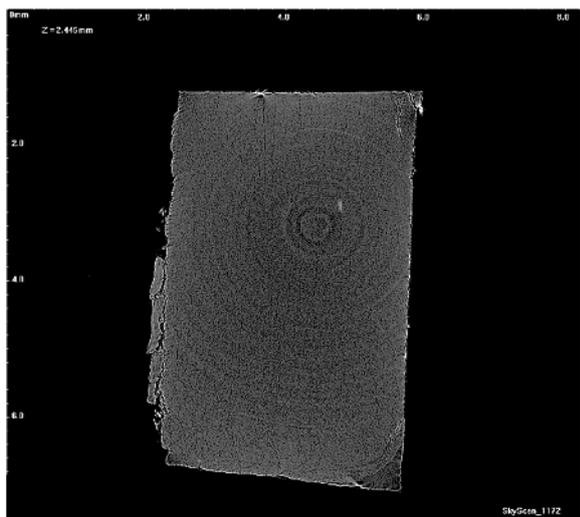
пользовали эпоксидный олигомер ЭД-20 (100 м.ч.), который отверждали изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (90 м.ч.) в присутствии ускорителя 2-метилимидазола (0,2 м.ч.). Термообработку проводили в течение 4 ч при температуре 140 °С. После намотки кольцевые образцы подвергали циклическому нагружению со скоростью 10 мм/мин в диапазоне напряжений от 10% до 60% от разрушающего. Количество циклов — 0, 1, 10 и 100. Далее образцы разрезали на сегменты для проведения испытаний.

Испытание образцов УП и приложение циклической нагрузки осуществляли на универсальной испытательной машине Zwick Z100. При этом определяли трещиностойкость G_{IR} УП расслоением двухконсольной балки по методу углов, прочность при сдвиге τ и энергию разрушения E по методу короткой балки в условиях низкоскоростного удара. Армирующую структуру УП исследовали рентгеновской томографией на микротомографе Bruker SkyScan 1172.

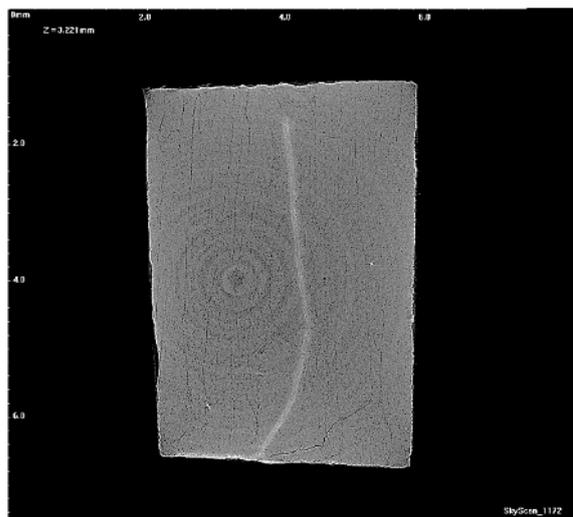
В табл. 1 показано, как меняется трещиностойкость, прочность при сдвиге и энергия разрушения УП.

Как видно из табл. 1 для УП без упрочняющего слоя, трещиностойкость не меняется при приложении циклической нагрузки (~ 0,5 кДж/м²). При введении в средний слой УП пленки полисульфона трещиностойкость возрастает до 0,84 кДж/м² (табл. 2). После приложения циклической нагрузки к такому УП величина G_{IR} имеет тенденцию к росту, сопоставимую с разбросом данных. Значения G_{IR} в этом случае ~ 1,2 кДж/м². Высокая трещиностойкость в данном случае достигается за счет образования микропластичных градиентных структур при растворении пленки полисульфона во время отверждения.

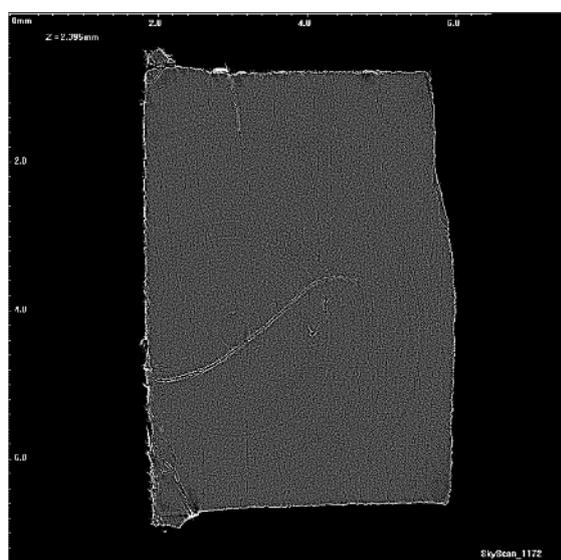
Несколько иначе изменяется прочность при сдвиге τ УП: для обоих типов материалов величина τ снижается при увеличении количества приложенных цик-



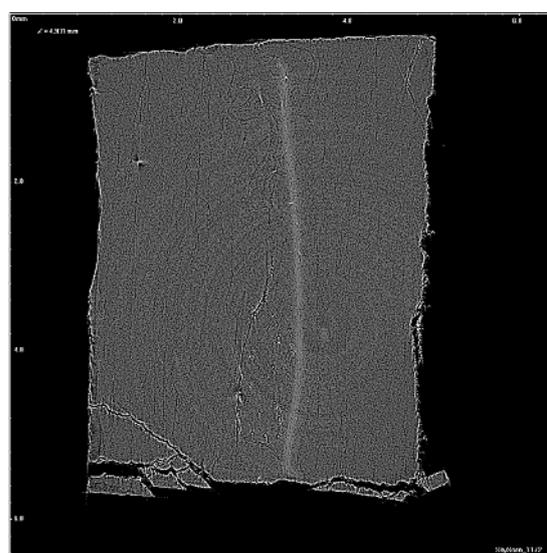
(a)



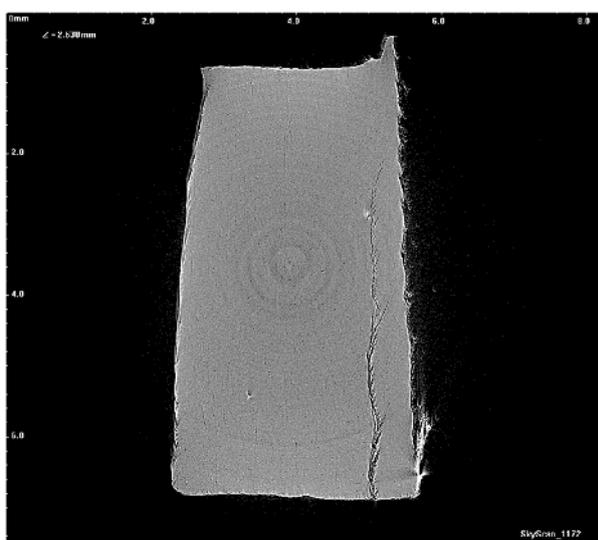
(б)



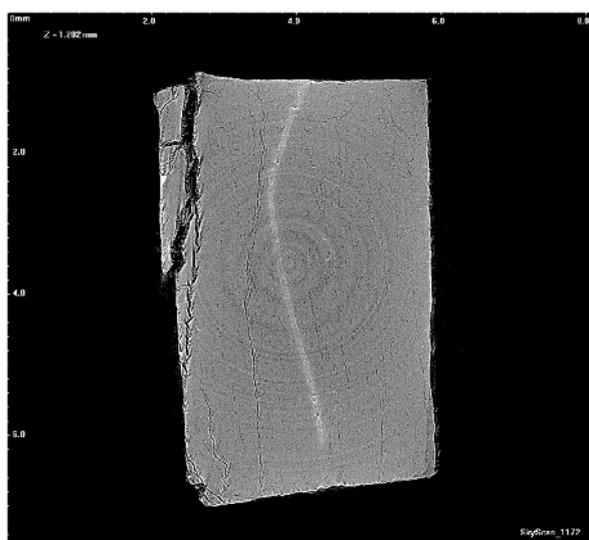
(в)



(г)



(д)



(е)

Рентгеновские томограммы образцов контрольных УП (левый столбец) и содержащих упрочняющий слой (правый столбец). Количество циклов нагружения: (a) и (б) 0; (в) и (г) — 10; (д) и (е) — 100

лов. Для контрольной партии прочность при сдвиге снижается с 59 до 45 МПа после приложения 100 циклов нагрузка–разгрузка (см. табл. 1). Для УП с градиентным слоем — с 60 до 55 МПа (см. табл. 2). Следует обратить внимание на то, что снижение прочности при сдвиге для УП с упрочняющим слоем менее заметно. Вероятно, в этом случае термопластичные фазы более эффективно рассеивают энергию удара.

Полная энергия разрушения УП также снижается для обоих типов УП при приложении 100 циклов нагрузка–разгрузка. Для контрольного УП значение E изменяется от 124 до 104 кДж/м², для УП с упрочняющим градиентным слоем — от 110 до 98 кДж/м².

На рисунке показаны томограммы УП из контрольной партии и содержащих упрочняющий слой. Для исходного УП (см. рисунок, фрейм (а)) характерна однородная армирующая структура. На фрейме (б) в средней части УП заметен упрочняющий слой толщиной примерно 50 мкм. При приложении 10 циклов нагрузка–разгрузка в обоих типах УП появляются микротрещины (микрорасслоения) (см. рисунок, средний ряд). Ширина микрорасслоений находится в интервале от 0,1 мкм до 2 мм. Следует обратить внимание, что в упрочняющем слое УП (фрейм (г)) не наблюдаются микроразрушения. После приложения 100 циклов в УП образуются протяженные расслоения, сопоставимые с шириной образца (см. рисунок, нижний ряд). Для УП после приложения 100 циклов разрушение упрочняющего слоя не обнаружено (фрейм (е)).

Таким образом введение градиентных полимерных упрочняющих слоев с структуру армированных пластиков позволяет повысить трещиностойкость материалов, а также повысить устойчивость к действию циклического нагружения. Вероятно, еще большей устойчивостью композитов к циклическим нагрузкам удастся достичь введением еще большего количества градиентных упрочняющих слоев. При этом необходимо учитывать их толщину, которая может в значительной мере повлиять на объемное содержание армирующих волокон и, как следствие, снизить упруго-прочностные свойства волокнистых композитов при растяжении.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА РЕТГ-ЖАРОСТОЙКИЕ И УГЛЕРОДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Добрица^{1,2} И. И., Ерёмин^{1,2} С. А., Аникин^{1,2} В. Н.

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва

²Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-55

EDN: RVRFDC

Космическая отрасль является одной из наиболее технологичных и сложных отраслей промышленности, развитие которой зависит от уровня экономического и научного развития государств. Данная область техники является стратегической, поскольку обеспечивает развитие научного и военного потенциала государства [1]. Об этом свидетельствуют и прогнозы стремительного роста рынка космической техники в ближайшее десятилетие [2]. Однако развитие данной отрасли невозможно без инновационных разработок и новых технологий изготовления изделий ракетно-космической техники, одной из которых является 3D-печать. Интересным как с экономической, так и с научной точки зрения является разработка новых материалов для FFF (fused filament fabrication) печати теплонагруженных элементов ракетной техники, в особенности ракетных сопел, имеющих сложную форму. Таким образом, настоящая работа посвящена изучению жаростойкости полимер-керамических изделий, наполненных жаростойкими и углеродными частицами, которые должны повысить стойкость изделия к агрессивным рабочим условиям ракетных сопел.

В качестве полимерной составляющей материала был выбран полиэтилен-терефталат-гликоль, как обладающий наиболее подходящим комплексом свойств: высокая механическая прочность, низкая теплопроводность, высокая температура термодеструкции, почти полная химическая инертность, низкие гигроскопичность и усадка. В качестве наполнителей: оксиды (Al_2O_3 , ZrO_2 (частично стабилизированный Y_2O_3) и HfO_2), карбиды (B_4C и SiC), углеродные частицы (мультиграфен и углеродные нановолокна (УНВ)), концентрации которых составили от 10% до 50%. Материалы подвергались воздействию потока плазмы водяного пара при 2000 °С в течение 20 с. Критерием оценки эффективности материала являлась скорость потери массы в ходе испытания. Результаты исследования для образцов с оксидными, карбидными и углеродными добавками представлены на рис. 1–3 соответственно.

Как можно видеть, оксидные материалы показывают наихудшие результаты. Это может быть следствием высокой теплоемкости по сравнению с другими вводимыми частицами, что приводит к «инерционному» плавлению матрицы за счет накопленной тепловой энергии в них даже после прекращения воздействия плазмы. Однако в значениях наблюдается экстремум, что может быть следствием начала агломерации частиц и образования агрегатов, снижающих потерю массы за счет жесткости полученных структур.

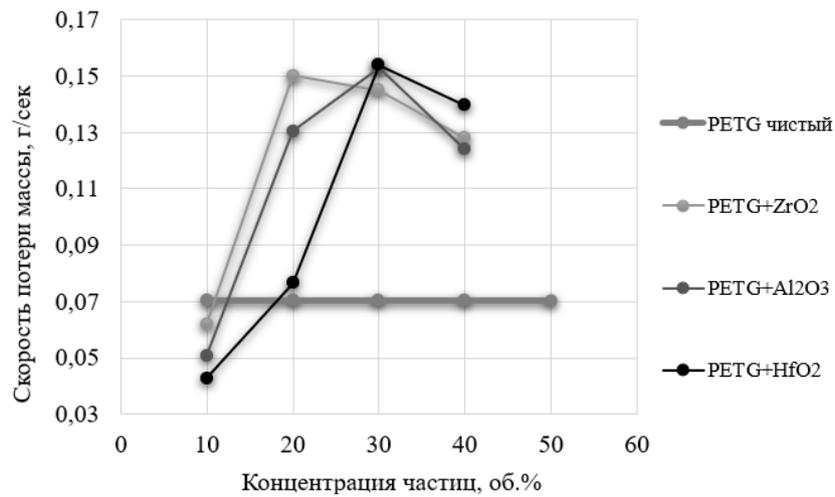


Рис. 1. Массовая потеря оксидонаполненных образцов от концентрации введенных частиц

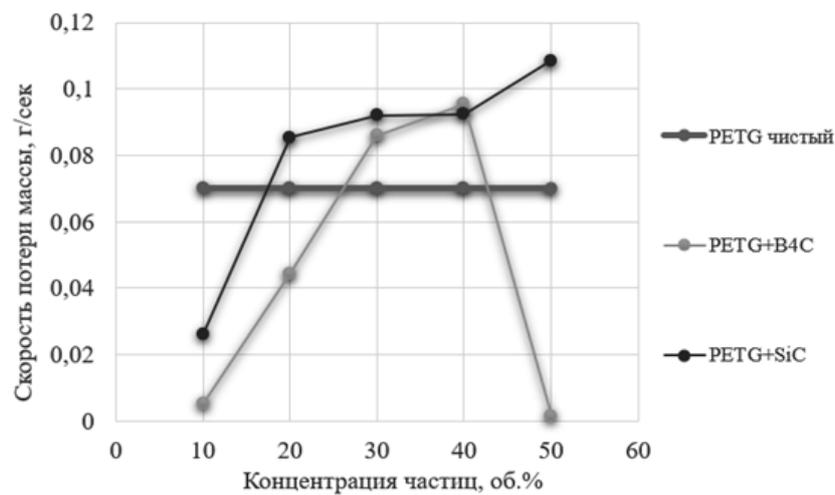


Рис. 2. Массовая потеря карбидонаполненных образцов от концентрации введенных частиц

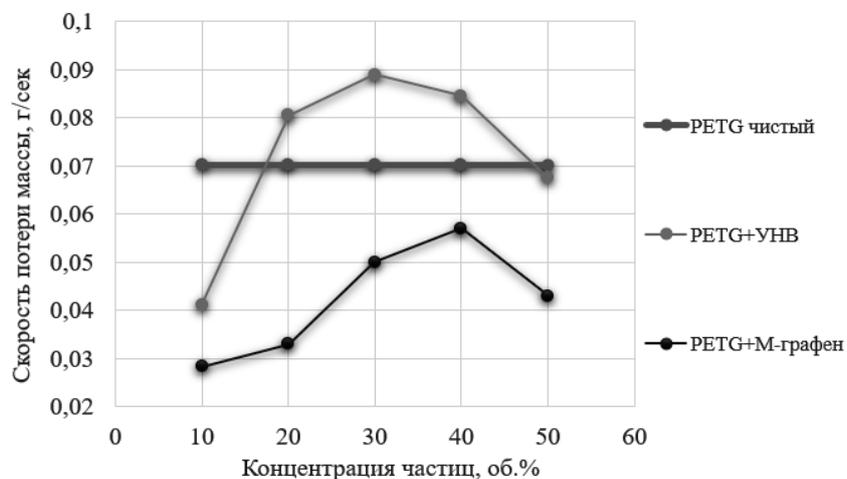


Рис. 3. Массовая потеря углеродонаполненных образцов от концентрации введенных частиц

Введение карбидных частиц приводит к разным эффектам. В случае карбида бора наблюдается выраженный экстремум с резким падением массопотери при 40 %(об.) вводимых частиц.

Причиной этого, вероятно, является окисление B_4C с образованием легкоплавкого оксида с высокой теплоемкостью. При температуре исследования оксид бора испаряется, что приводит к абляционному снижению температуры поверхности за счет эффекта «газовой рубашки». В то же время оксид кремния имеет температуру испарения выше температуры плазмы, а также высокую теплопроводность, что сильно влияет на снижение массы материала.

Углеродные материалы показывают наибольшую эффективность в качестве снижающей массопотерю добавки. Причиной подобного результата для УНВ является образование защитных структур, которые были подробно рассмотрены в одном из исследований [3]. В то же время более высокий результат для мультиграфена является следствием сгорания углеродных частиц с выделением CO_2 , приводящим к эффекту «газовой рубашки».

Для более точного описания происходящих при плазменном воздействии процессов необходимы дальнейшие исследования.

По полученным результатам можно сделать следующие выводы.

1. Для всех исследуемых частиц существует точка максимума, после которой происходит снижение массовой потери при воздействии плазмы.
2. Можно утверждать о перспективности применения карбидных частиц B_4C и углеродных материалов (мультиграфена и УНВ) в качестве основной армирующей фазы.
3. Необходимы дальнейшие исследования, в особенности определение фазовых и химических составляющих, образующихся после воздействия плазмы на поверхность образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьев А. В.* К вопросу о зарубежном опыте и путях развития ракетно-космической промышленности России // Бизнес в законе. Экономико-юридический ж., 2016. Т. 6. С. 179–180.
2. Global rocket and missiles market size, growth analysis. Industry forecast 2023–2030. Report ID: SQMIG20A2170, April 2023.
3. *Zhao Zhongfu, Gou Jan.* Improved fire retardancy of thermoset composites modified with carbon nanofibers // Sci. Technol. Adv. Mat., 2009. Vol. 10. Paper 015005. 6p. doi:10.1088/1468-6996/10/1/015005.

АНОМАЛЬНОЕ РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕЗИНОВЫЙ ПОРОШОК

Ерина Н. А., Кузнецова О. П., Мединцева Т. И., Жорина Л. А.,
Роговина С. З., Берлин А. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: natalia.erina@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-56

EDN: RZBZIB

Разработка новых видов полимерных композиционных материалов приобретает еще большую значимость, если в качестве компонента могут быть использованы переработанные и возвращенные в технологический цикл отходы резинотехнических изделий в виде резиновой крошки или порошков (РП) различной степени дисперсности. Это позволяет экономить ценное полимерное сырье и, как следствие, снижать стоимость изделий. Также важно, что РП содержат в своей основе существенную долю (30–40 % (масс.)) технического углерода (сажи), который удешевляет материал, улучшает его прочностные и электропроводящие характеристики и действует как типичный антиоксидант [1].

Вопрос о вязкостных характеристиках дисперсно-наполненных термопластичных вулканизатов (ТПВ) имеет критическое значение для выбора оптимальных условий их переработки. Известно, что дисперсность, форма частиц и наличие межфазного взаимодействия наполнителя с матрицей определяют не только механические свойства ТПВ, но и их реологическое поведение. Задача оптимизации соотношения «структура–свойства» в многокомпонентном материале требует применения соответствующих методов структурной характеристики. В последнее время одним из ведущих подходов в этой области стал метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [2]. Поэтому задачей данной работы являлось проведение детального структурного анализа ТПВ на основе полипропилена (ПП) / СКЭПТ (синтетического каучука этилен-пропиленового тройного) / РП с помощью АСМ и исследование их реологического поведения.

В качестве основных объектов исследования были выбраны ТПВ, содержащие изотактический ПП 21030-16 (Россия), синтетический СКЭПТ Dutral TER 4535 («Polimeri Europa», Италия) и РП, полученный из общешинной крошки методом высокотемпературной сдвиговой деформации (ВТСД) [3] в одношнековом роторном диспергаторе производства ИХФ РАН. Смеси ПП/СКЭПТ/РП получали в смесителе закрытого типа Brabender® (Германия) при 190 °С и скорости вращения роторов 100 об/мин. Для создания ТПВ использовали метод динамической вулканизации и технологию, разработанную в ИХФ РАН. Вулканизацию эластомерной фазы в процессе ее смешения с расплавом ПП проводили с помощью серосодержащей ускорительной системы.

Структурные исследования проводили методом АСМ при комнатной температуре в режиме прерывистого контакта (Tapping Mode™) с помощью скани-

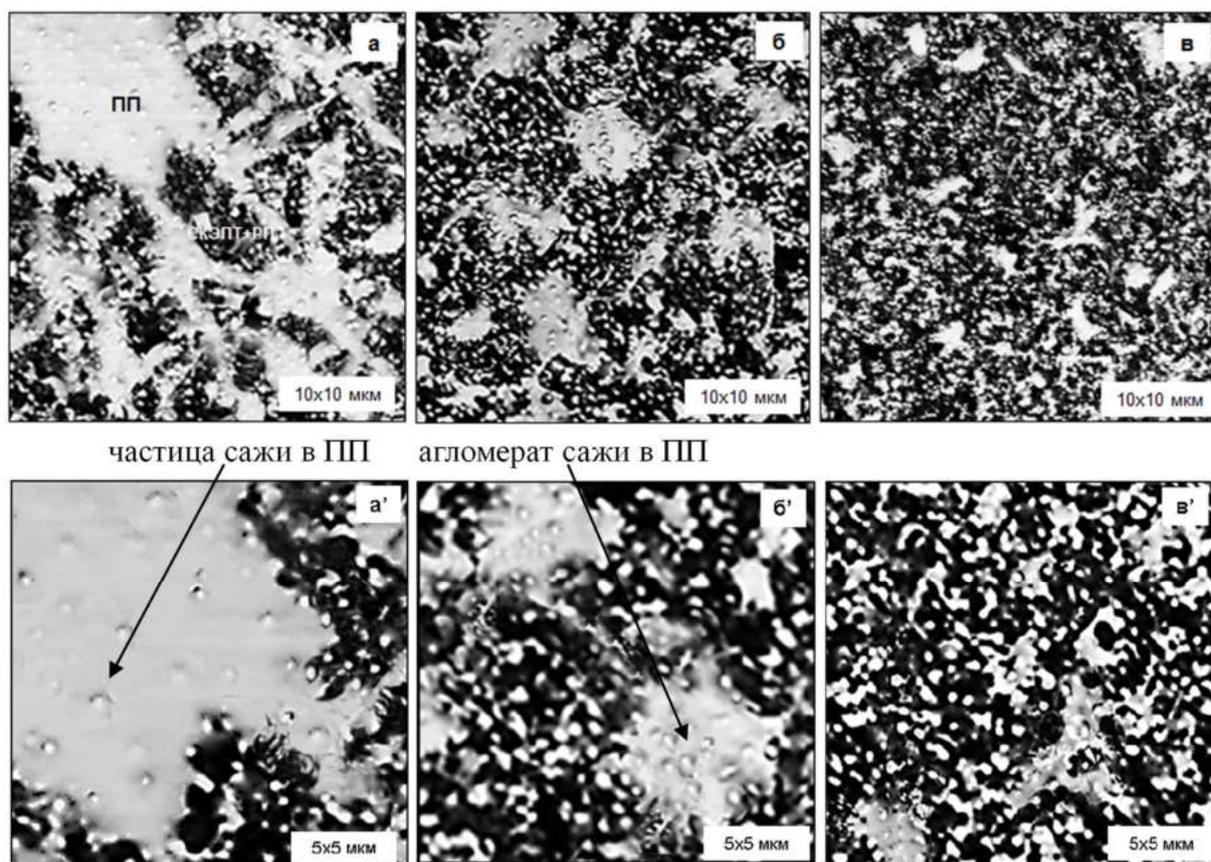


Рис. 1. Фазовые изображения ТПВ на основе ПП/СКЭПТ/РП, %(масс.): 60/30/10 (а и а'), 50/30/20 (б и б') и 25/30/45 (в и в')

рующего зондового микроскопа «MultiMode™» и контроллера «Nanoscope IIIA™» (Bruker NanoSurface Inc., США).

Исследование реологического поведения проводили при 190 °С в режиме постоянной нагрузки на капиллярном микровискозиметре, сконструированном на основе «ИИРТ-5» (Россия). Были получены кривые течения, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости η исследованных материалов от напряжения сдвига τ при их течениях через капилляр с отношением его длины к диаметру, равным 16.

На рис. 1 представлены фазовые изображения смесей ПП/СКЭПТ/РП, демонстрирующие изменения их структуры по мере уменьшения доли ПП и увеличения содержания РП.

Видно, что структура ТПВ, содержащего 60 %(масс.) ПП, является матричной — в матрице ПП распределены домены СКЭПТ с РП (рис. 1, а). Примечательно, что фаза ПП обогащена равномерно распределенными мелкодисперсными сферическими частицами диаметром 80–120 нм, которые с большой долей вероятности являются частицами сажи (рис. 1, а'). Предположительно частицы сажи были фрагментированы из резиновой крошки в процессе ее измельчения методом ВТСД в условиях всестороннего сжатия и воздействия больших сдвиговых усилий. Далее, во время высокотемпературного смешения всех компонентов при 190 °С, свободные частицы сажи диффундировали в менее вязкую матрицу ПП.

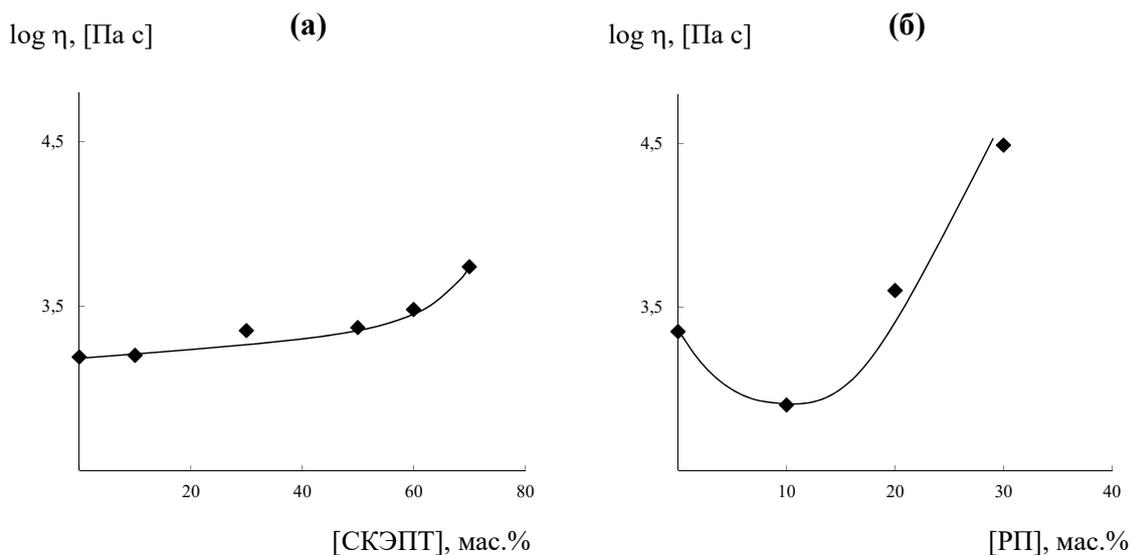


Рис. 2. Концентрационные зависимости эффективной сдвиговой вязкости ТПВ на основе ПП/СКЭПТ (а) и ПП/СКЭПТ/РП (б) при $\log \tau = 4,32$ [МПа]

Уменьшение количества термопласта (до 50 %(масс.)) и увеличение РП (до 20 %(масс.)) изменяют структуру композита (рис. 1, б) — на изображении видна морфология взаимопроникающих фаз. Следует заметить, что в данном случае частицы сажи начинают образовывать агломераты в фазе ПП (рис. 1, б'). В случае когда композит содержит наименьшее количество термопласта (30 %(масс.)) и, соответственно, наибольшее количество РП (40 %(масс.)), наблюдается инверсия фаз.

Зависимости логарифмической эффективной сдвиговой вязкости от состава ТПВ на основе ПП/СКЭПТ и ПП/СКЭПТ/РП при определенном значении напряжения сдвига ($\log \tau = 4,32$ [МПа]) представлены на рис. 2. Видно, что при содержании СКЭПТ до 20 %(масс.) в ТПВ на основе ПП/СКЭПТ их вязкость равна вязкости ПП, далее вязкость смесей монотонно увеличивается с ростом количества эластомера вплоть до 70 %(масс.) (рис. 2, а).

Совсем иная картина изменения эффективной сдвиговой вязкости от состава наблюдается для ТПВ, содержащих РП (рис. 2, б). На концентрационной зависимости логарифмической вязкости ТПВ от содержания РП наблюдается ее аномальное падение по сравнению с матричным ПП при содержании РП до 10 %(масс.). Затем происходит резкий рост вязкости смесей, и их течение прекращается при содержании РП свыше 30 %(масс.).

Можно предположить, что причиной аномального снижения вязкости смесей ПП/СКЭПТ/РП при содержании РП до 10 %(масс.) являются несколько поэтапных процессов: (1) дефрагментация резиновой крошки в процессе ее тонкого помола методом ВТСД в условиях высоких сдвиговых деформаций с выделением частиц сажи нанометровых размеров (порядка 100 нм) в несвязанную фазу; (2) диффузия какой-то доли свободных частиц сажи в менее вязкий ПП во время высокотемпературного смешения (при 190 °С) всех ингредиентов в смесителе в процессе динамической вулканизации.

Известно, что при уменьшении размеров частиц наполнителя от макро- до наноразмеров происходит качественное изменение многих физико-химических свойств полимерных материалов: температур плавления и кристаллизации, растворимости, давления, характера кинетики химических процессов, протекающих на поверхности частиц, связанных со строением межфазного слоя [4].

При внедрении наночастиц сажи в полимерную матрицу ПП и при их дискретном и равномерном распределении в ней на межфазной границе ПП с частицами сажи формируется слой, который является менее плотными. Это происходит из-за возникновения стерических затруднений для регулярной упаковки полимерных цепей по сравнению с их упаковкой в объеме. Интегральный вклад подобных менее плотных (разрыхленных) слоев в уменьшение вязкости смеси существенно возрастает, когда размер частиц наполнителя преодолевает наноразмерный барьер. После достижения определенной концентрации частицы наполнителя начинают агломерировать в кластеры, что приводит к уменьшению интегрального вклада разрыхленных межфазных слоев в общую структуру материала, и его вязкость начинает расти.

Обнаруженный аномальный эффект уменьшения вязкости смесей ПП/СКЭПТ/РП в определенном концентрационном диапазоне согласуется с исследованиями реологического поведения термопластов с различными мелкодисперсными наполнителями, проведенными Ребиндером, его коллегами и последователями. Согласно результатам этих исследований, в термопластах, наполненных активными мелкодисперсными наполнителями, наблюдался рост сорбционной емкости [5]. В основу объяснения этого эффекта было положено представление о том, что сорбция низкомолекулярных веществ в наполненных полимерах весьма чувствительна к каким-либо изменениям в подвижности сегментов или пространственному расположению цепей на межфазной границе.

Таким образом, критическими параметрами для проявления эффекта снижения вязкости ТПВ на основе ПП, СКЭПТ и РП являются: непрерывность матрицы ПП, нанометрический размер частиц сажи, их концентрация и их равномерное распределение в матрице ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лыкин А. С.* // Вопросы практической технологии изготовления шин, 2009. № 5. С. 9.
2. *Binnig G., Rohrer H., Berber C.* // Appl. Phys. Lett., 1981. Vol. 40. P. 178.
3. *Ениколопан Н. С., Фридман М. Л.* // Докл. Акад. наук СССР, 1986. Т. 290. № 2. С. 379.
4. *Smalley R. E., Cole R.* Initiatives in nanotechnology, 1995. <http://pcheml.rice.edu/nanoinit.html>.
5. *Rebinder P. A.* // Discuss. Faraday Soc., 1954. No. 18. P. 151.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Жуков А. М., Третьяков И. В., Гороховский А. В., Юрков Г. Ю.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: zhukov765311@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-57

EDN: SLRBDU

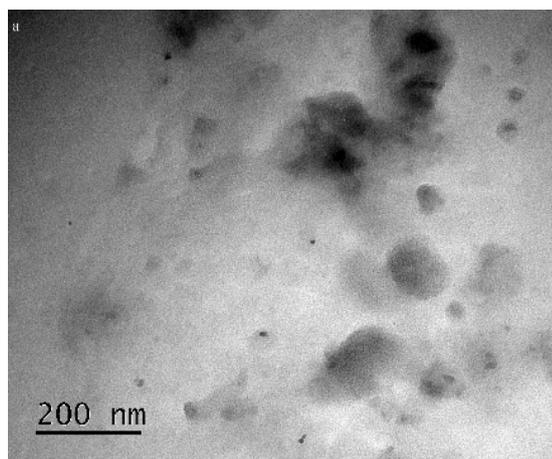
Разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ), характеризующихся широким спектром свойств, является актуальной задачей в рамках современной промышленности. Для создания ПКМ часто используются такие полимеры, как полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). Введение в них различных наполнителей позволяет улучшить свойства исходных матриц. Так, наполнение полиолефинов наночастицами приводит к увеличению механических характеристик, улучшению электрических и антибактериальных свойств [1]. Существуют два основных метода получения таких материалов: метод «класпол» [2] и смешение в области температур плавления полимера.

В работе были получены и исследованы материалы на основе полиолефиновых матриц и наноразмерных частиц полититаната калия (ПТК). В качестве матрицы использовали ПЭ низкой плотности (ПЭНП) и ПП Morlen HP 5008. Металлический наполнитель синтезирован кристаллизацией из смеси расплава гидроксида и нитрата калия и диоксида титана. Композиционные материалы получены смешением полиолефинов с наполнителем в области плавления соответствующего полимера в брабендере в виде порошков белого цвета с содержанием ПТК от 0,5% до 30%. Размер частиц и их распределение в полимере охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Определены физико-механические свойства материалов, а также проведены реологические исследования полученных ПКМ.

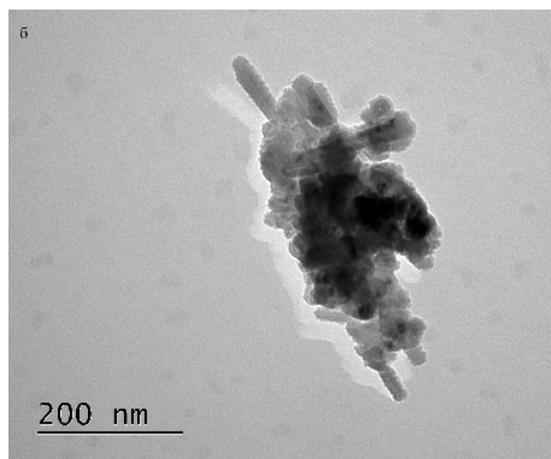
На рис. 1, *a* видно, что частицы ПТК имеют преимущественно сферическую форму. Согласно данным микрофотографиям средний размер частиц составляет $9,1 \pm 0,8$ нм. Кроме этого, наночастицы склонны к агрегации, что видно по микрофотографиям композиций. При этом размер агломератов не зависит от концентрации частиц.

На рис. 2 и 3 показаны концентрационные зависимости модуля упругости при растяжении образцов в виде лопаток, полученных из композиций ПТК–ПЭНП и ПТК–ПП. В случае полиэтиленовой матрицы добавление частиц увеличивает значение E' на $\sim 42\%$, в случае ПП — превышает значение для исходной матрицы практически вдвое.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовали влияние наполнителя на степень кристалличности полимеров. Обнаружено, что введение ПТК в полиэтиленовую матрицу практически не влияет на степень кристалличности исходной матрицы. Добавление наночастиц в ПП меняет степень кристалличности на $\sim 10\%$.



(a)



(б)

Рис.1. Микрофотографии наночастиц (a) и композиции, содержащей 15 %(масс.) ПТК (б)

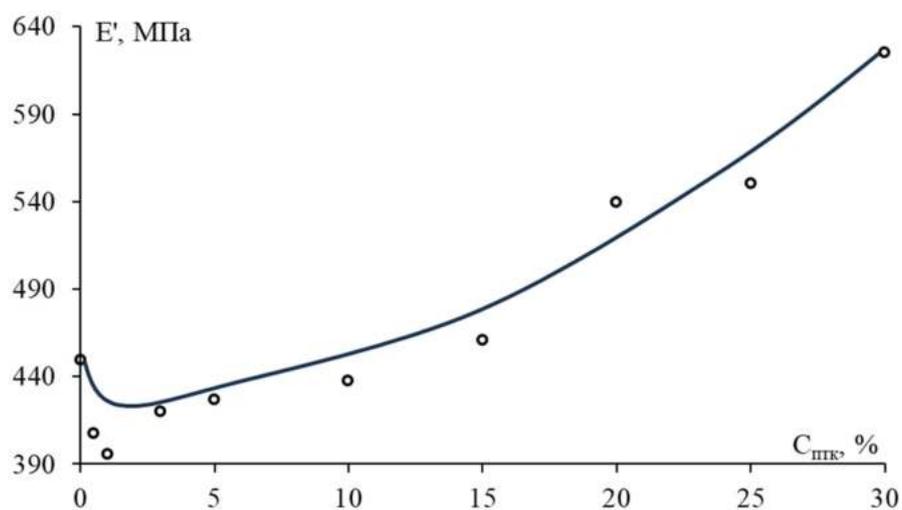


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (E') композиций на основе полиэтилена от концентрации наночастиц ПТК

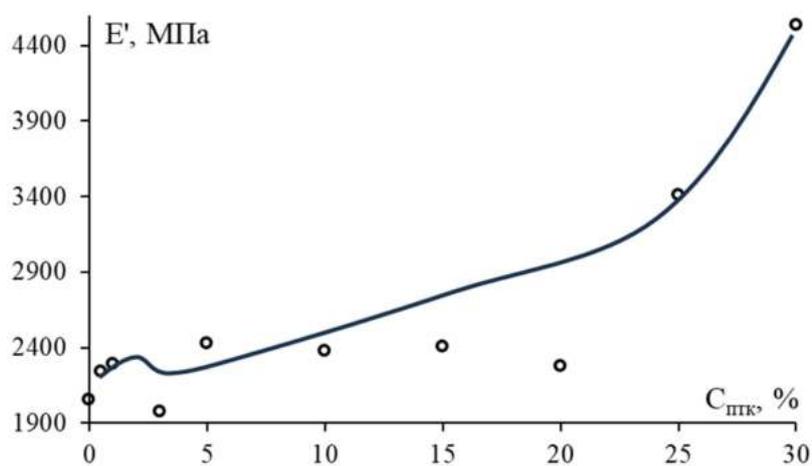


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (E') композиций на основе полипропилена от концентрации наночастиц ПТК

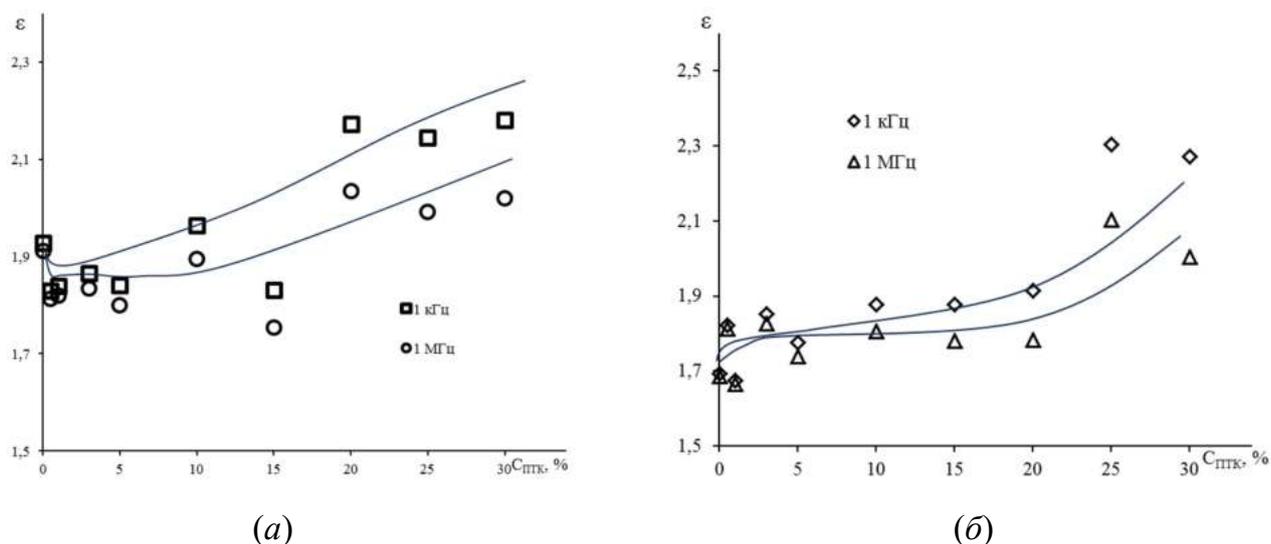


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости композиций, измеренной при частоте 1 кГц и 1 МГц, от наполнения наночастицами ПТК в матрицах ПЭНП (а) и ПП (б)

Диэлектрические параметры определяли при помощи измерителя LCR Agilent E4980A с измерительной ячейкой 16451В. Результаты представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что добавление наноразмерных ПТК увеличивает значение диэлектрической проницаемости с повышением концентрации наночастиц.

Реологические исследования композиционных материалов показали, что вязкость ПКМ нелинейно снижается с увеличением массовой доли наполнителя. При этом в области 3%–5% наблюдается резкое снижение вязкости, которая затем возрастает. Эффект снижения вязкости полиолефинов при введении малых количеств наночастиц требует дальнейшего исследования.

Таким образом, полученные ПКМ обладают высокими механическими характеристиками (рост модуля упругости при растяжении на 40% в случае ПЭНП и в 2 раза в случае ПП), хорошими диэлектрическими свойствами (увеличение диэлектрической проницаемости при наполнении 20% и 25%) и пониженной вязкостью (наблюдается снижение в 2 раза), что улучшает возможность переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуков А. М., Солодилов В. И., Третьяков И. В., Бураков Е. А., Юрков Г. Ю. Влияние состава железосодержащих наночастиц на функциональные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления // Хим. физика, 2022. Т. 41. № 9. С. 64–71. doi: 10.31857/S0207401X22090138.
2. Yurkov G., Kozinkin A., Kubrin S., et al. Nanocomposites based on polyethylene and nickel ferrite: Preparation, characterization, and properties // Polymers, 2023. Vol. 15. No. 19. P. 3988. doi: 10.3390/polym15193988.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭПОКСИ- И ЦИКЛОКАРБОНАТНЫХ ГРУПП В УСЛОВИЯХ ОДНОВРЕМЕННЫХ РЕАКЦИЙ С АМИНАМИ КАК МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ НЕИЗОЦИАНАТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

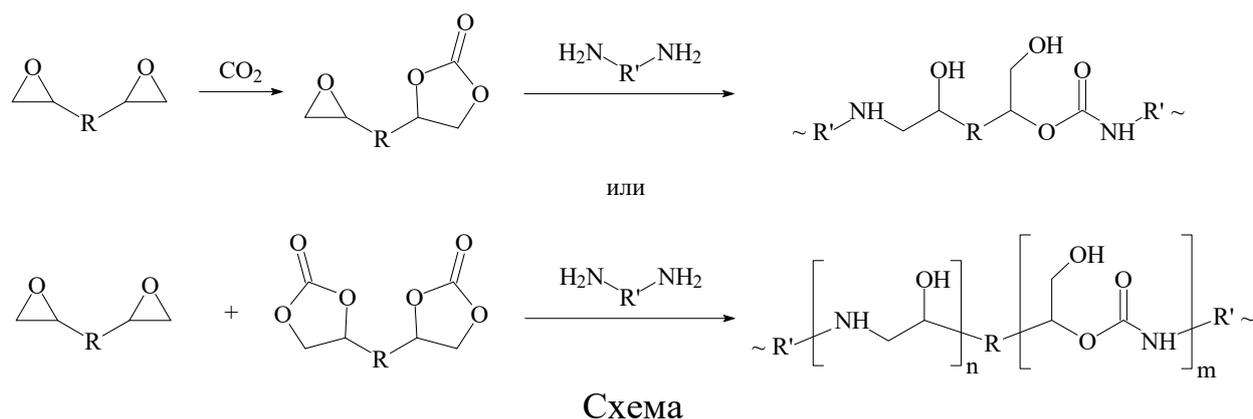
Забалов М. В., Левина М. А., Крашенинников В. Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: zabalov@chph.ras.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-58

EDN: TPVBYV

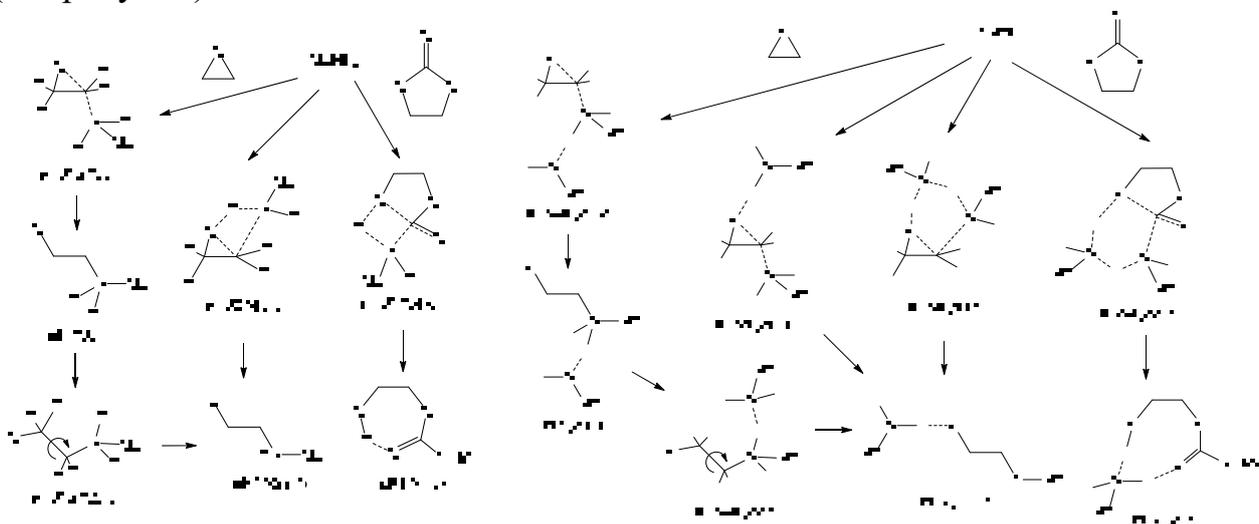
Полиуретаны занимают весьма внушительный сегмент мирового рынка полимерных материалов, при этом до сих пор все компоненты, необходимые для полиуретанов, получают из нефтяного сырья, а технология производства этих полимеров основана на использовании токсичных изоцианатов. Одним из альтернативных подходов, привлечших значительное внимание, является аминолит циклических карбонатов для получения полигидроксиуретанов. При всех своих преимуществах полиуретаны, полученные безизоцианатным способом, в ряде случаев характеризуются относительно невысокими молекулярными массами, низкой плотностью сшивки и, как следствие, неудовлетворительными физико-механическими характеристиками. Одним из способов улучшения физико-механических характеристик может стать одновременная или последовательная сополимеризация многофункциональных олигомеров, содержащих, например, циклокарбонатные и эпоксидные группы, или смесей олигомеров с образованием гибридных неизоцианатных полиуретанов (см. схему).



Ожидается, что для подобных сополимеров будет характерен синергизм свойств как полиуретанов, так и отвержденных эпоксидных смол, например повышенная износостойкость и гибкость. Однако для достижения полного отверждения часто требуются повышенные температуры и увеличенное время реакции. Следует также учитывать относительную реакционную способность эпоксидной и циклокарбонатных групп. Близкие скорости реакций дадут случайную

структуру полимерной сетки, тогда как различие в скоростях реакций приведет к блочной структуре полимера. Реакционная способность циклокарбонатных и эпоксидных групп может зависеть от структуры мономеров и наличия в них заместителей, а также от условий протекания реакции, растворителя и катализатора.

С целью разработки методов получения статистических сополимеров эпоксидов и циклокарбонатов необходимы количественные исследования механизма их реакций с аминами в одинаковых экспериментальных условиях и с использованием единого приближения в расчетах. В настоящей работе были проведены квантово-химические и кинетические исследования реакции модельных соединений, содержащих эпоксидную и циклокарбонатную группы с алкиламинами. Механизм реакции эпоксидов с аминами был нами всесторонне исследован и дополнен новыми не известными ранее путями реакции, включая и побочные, и обобщен для сравнения с механизмом реакции циклокарбонатов с аминами (см. рисунок).



Механизмы аминолита этиленоксида и этиленкарбоната в присутствии одной и двух молекул амина. В скобках приведены относительные свободные энергии Гиббса в ккал/моль (PBE/TZ2P)

Обе реакции могут протекать как с участием одной, так и двух молекул амина. Вторая молекула амина оказывает каталитическое содействие реакции участвуя в акте переноса протона между атомами азота и кислорода. Если для реакции с одной молекулой амина барьеры близки и отличаются на 0,9 ккал/моль, то для реакции с двумя молекулами амина различие составляет 3,8 ккал/моль. Поскольку реакция в основном протекает по пути с участием двух молекул амина, то при сополимеризации будут в первую очередь расходоваться олигомеры, содержащие циклокарбонатные группы.

Для реакций пропиленоксида и этиленкарбоната с бутиламиноном были изучены кинетические закономерности в диметилсульфоксиде методом ИК-Фурье спектроскопии.

Работа выполнена в рамках Госзадания ФИЦ ХФ РАН.

СТРУКТУРНОЕ МНОГООБРАЗИЕ CdS В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН – СУЛЬФИД КАДМИЯ

Иванова¹ О. П., Кривандин¹ А. В., Пирязев² А. А., Завьялов³ С. А.

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-59

EDN: UNHNAJ

Создание композиционных материалов с полупроводниковыми наночастицами, иммобилизованными в различных полимерных матрицах, является предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и возможностями их практического использования в сенсорной технике, оптоэлектронике, фотокатализе и медицинской химии. Эти материалы обладают способностью изменять свои электронные, оптические и магнитные свойства в зависимости от размера наночастиц. Возможность сочетания в одном материале полимерной матрицы и неорганического наполнителя формирует его структурные особенности, которые определяют функциональные характеристики нанокompозита. Способность таких нанокompозитов изменять электронные, оптические, сенсорные, магнитные и другие свойства в зависимости от размера частиц наполнителя делает их перспективными для практического использования [1].

Особый интерес представляют пленочные полимерные нанокompозиты на основе поли-*n*-ксилилена (ППК), содержащие полупроводниковые наночастицы CdS. Известно, что переход сульфида кадмия в наносостояние приводит к изменениям его свойств, и это вызвано не только размерными эффектами, но и структурными изменениями. Согласно данным, представленным в работах [2–4], наночастицы CdS при размерах ~ 1–3 нм имеют рентгеноаморфную структуру, при размерах от ~ 3 до ~ 9 нм — структуру со случайной плотнейшей упаковкой кристаллических слоев атомов кадмия и серы (СПУ-структуру), а при размерах больше 9 нм — кристаллическую структуру типа вюрцита, свойственную крупнокристаллическому CdS.

Свойства пленочных нанокompозитов во многом определяются их структурой, которая, в свою очередь, зависит от природы частиц, их концентрации, размера, формы, ориентации, распределения по размерам и расстояния между ними, от физико-химического состояния матрицы и от способа синтеза [1]. Эта зависимость обусловлена особенностями формирования исследуемых нанокompозитов ППК—CdS, полученных методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП-метод), при котором происходят одновременные взаимовлияющие процессы полимеризации матрицы и агрегации наночастиц неорганической фазы. В связи с этим для изучения свойств полученных нанокompозитов необходимы исследования структуры.

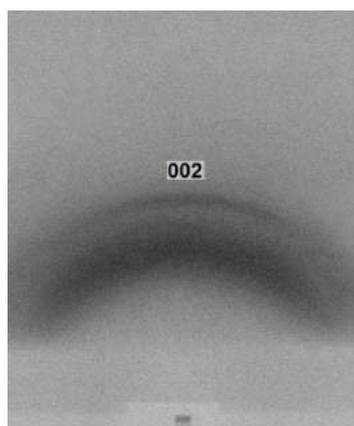
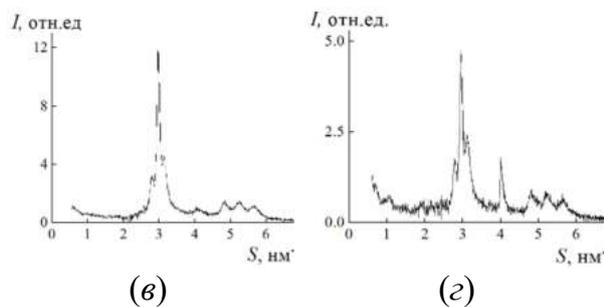
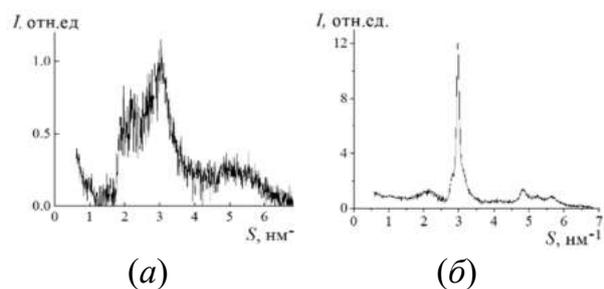
Целью настоящей работы было изучение структуры (методом рентгеновской дифракции) пленок ППК–CdS толщиной $\sim 0,2, 0,5, 1$ и $1,5$ мкм с содержанием наполнителя от ~ 5 до 90 %(об.) CdS, а также выявление возможных факторов, влияющих на формирование структуры сульфида кадмия в пленках ППК–CdS.

Исследуемые пленки ППК–CdS разной толщины были получены ГПП-методом при совместном осаждении паров мономера *n*-ксилилена и сульфида кадмия на кварцевые (пленки толщиной $\sim 0,2$ мкм) и монокристаллические (ориентация 100) кремниевые (пленки толщиной $\sim 0,5, 1$ и $1,5$ мкм) подложки при температуре жидкого азота. При последующем нагревании соконденсата до комнатной температуры происходили полимеризация мономера и агрегация CdS. В результате формировались пленки ППК, содержащие в качестве наполнителя CdS. Навеска и время испарения CdS были постоянными для всех пленок. Содержание CdS в пленках варьировали от 5 до 90 %(об.) за счет изменения соотношения интенсивностей потока CdS и потока мономера.

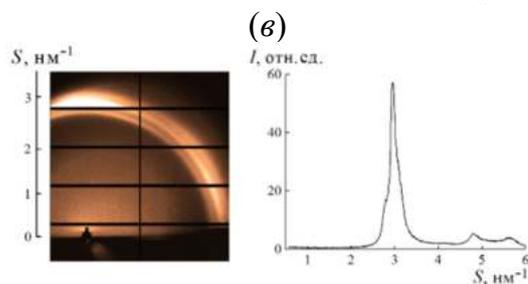
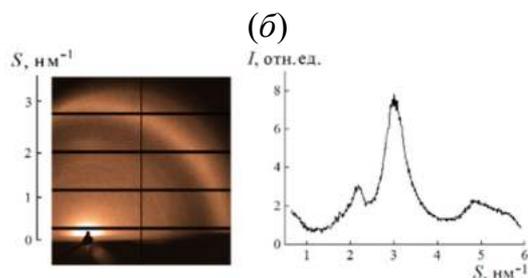
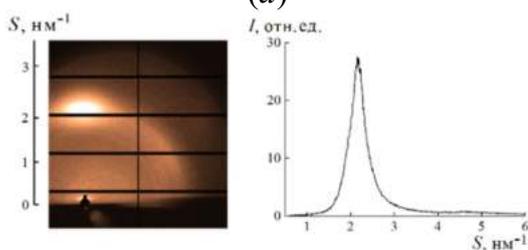
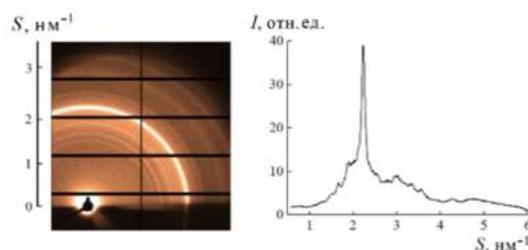
Исследование структуры пленок методом рентгеновской дифракции выполняли на лабораторных дифрактометрах (ИБХФ РАН) и на синхротронном дифрактометре (линия BM26 ESRF, Гренобль, Франция). Одномерные дифрактограммы пленок были получены на рентгеновском дифрактометре [5] с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным координатным детектором на отражение при падении рентгеновского пучка на образцы под углом $\sim 5^\circ$ (рентгеновская трубка с медным анодом, Ni-фильтр, $\sim 0,5 \text{ nm}^{-1} \leq S \leq \sim 6 \text{ nm}^{-1}$, где $S = 2\sin(\theta)/\lambda$). Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) L_{hkl} рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера, используя профили дифракционных линий, измеренных в геометрии Брэгга–Брентано на дифрактометре HZG4 (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия) с графитовым монохроматором дифрагировавшего пучка (излучение CuK α). Анализ ориентации структурных составляющих пленок толщиной $\sim 1,5$ мкм проводили по дифрактограммам, полученным на синхротронном дифрактометре (рентгеновский детектор Pilatus 1M, скользящее падение рентгеновского пучка на образец под углом $0,2^\circ$, расстояние образец–детектор 133 мм, $\lambda = 0,099$ нм, калибровка расстояния образец–детектор по дифракционным пикам корунда), а пленок толщиной $\sim 0,2, 0,5$ и 1 мкм — по дифрактограммам, полученным на рентгеновской камере с точечной коллимацией рентгеновского пучка (рентгеновская трубка с медным анодом, угол падения рентгеновского пучка на образец $\sim 10^\circ$, регистрация на рентгеновскую пленку РТ-1, расстояние образец–пленка ~ 25 мм).

Для проведения анализа дифрактограмм ППК–CdS использовали дифрактограммы однокомпонентных пленок ППК и CdS разной толщины. Сульфид кадмия в таких пленках может иметь кристаллическую структуру типа вюрцита со средним размером ОКР $L_{002} \approx 60$ нм, дефектную кристаллическую СПУ-структуру со средним размером ОКР ~ 9 нм или рентгеноаморфную структуру, для которой размер частиц CdS по мнению авторов [4] не превышает ~ 3 нм. Дифрактограммы пленок ППК показали, что эти пленки могут иметь как аморфно-кристаллическую, так и рентгеноаморфную структуру.

Результаты исследований пленок ППК–CdS разной толщины выявили существенные изменения структуры ППК и CdS в наноккомпозитах. Для пленок толщиной $\sim 0,2$ мкм (рис. 1) при CdS $< 10,5$ %(об.) наблюдалась неориентированная рентгеноаморфная структура ППК и CdS, а при $\sim 10,5$ – $13,5$ %(об.) CdS наночастицы CdS имели кристаллическую структуру типа вюрцита с размером ОКР ~ 25 – 30 нм и были преимущественно ориентированы плоскостями (001) параллельно плоскости подложки (рис. 1). Отметим, что соотношение интенсивностей пиков кристаллической структуры вюрцита для пленок, содержащих 10,5, 11 и 13,5 %(об.) CdS, различалось, что может быть вызвано различиями в степени ориентации или в форме кристаллических наночастиц CdS.



(д)



(г)

Рис. 1. Дифрактограммы пленок ППК–CdS толщиной $\sim 0,2$ мкм с разным содержанием наполнителя CdS: (а) 8; (б) 10,5; (в) 11; (г) 13,5; (д) 10,5 %(об.) CdS

Рис. 2. Дифрактограммы пленок ППК–CdS толщиной $\sim 1,5$ мкм с разным содержанием наполнителя CdS: (а) 5; (б) 30; (в) 70; (г) 90 %(об.) CdS

В пленках толщиной $\sim 1,5$ мкм при ~ 90 %(об.) CdS отмечался переход от неориентированной рентгеноаморфной структуры CdS к ориентированной дефектной кристаллической СПУ-структуре с размером ОКР ~ 9 нм (рис. 2). Полимерная матрица имела рентгеноаморфную структуру, а в пленках при $\sim 30\%$ – 60% CdS была ориентированной. Появление ориентации у частиц CdS в пленках ППК–CdS может быть связано с особенностями их формы. В пленках ППК–CdS толщиной $\sim 0,5$ (рис. 3) и 1 мкм (рис. 4) при всех содержаниях наполнителя на дифрактограммах наблюдались только диффузные дифракционные пики, что свидетельствует о рентгеноаморфной структуре ППК и CdS. Полученные двумерные дифрактограммы показали отсутствие преимущественной ориентации в пленках толщиной $\sim 0,5$ и 1 мкм при любом содержании наполнителя. Из приведенных данных следует, что в пленках ППК–CdS разной толщины наблюдалось формирование различных структур CdS: кристаллические структуры CdS (вюрцит и СПУ) обнаружены в пленках толщиной $\sim 0,2$ и $\sim 1,5$ мкм при содержании наполнителя $\geq 10,5$ %(об.) и ~ 90 %(об.) соответственно, а рентгеноаморфная структура CdS — в пленках толщиной $\sim 0,5$ и ~ 1 мкм при всех содержаниях наполнителя, а также в пленках толщиной $\sim 0,2$ и $\sim 1,5$ мкм при содержании наполнителя $< 10,5$ и < 90 %(об.) CdS соответственно. Отметим также, что на дифрактограммах пленок ППК–CdS толщиной $\sim 0,2$ и $\sim 1,5$, в которых наблюдалось формирование кристаллических структур CdS, не были выявлены пики ППК.

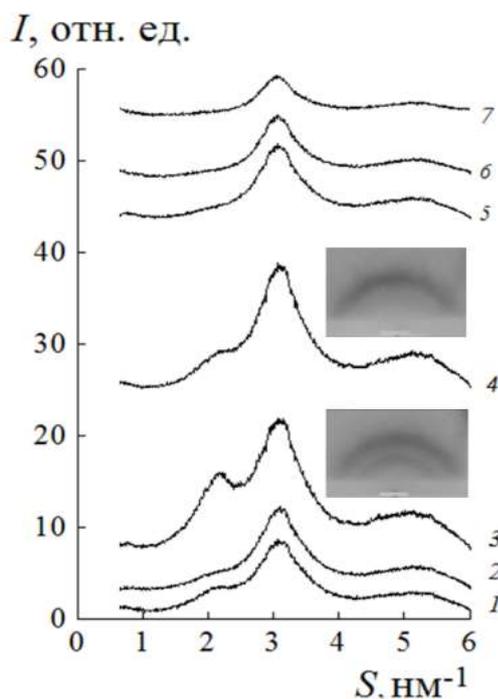


Рис. 3. Дифрактограммы пленок ППК–CdS толщиной $\sim 0,5$ мкм с разным содержанием наполнителя CdS: 1 — 5 %(об.) CdS; 2 — 7; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 30; 6 — 50; 7 — 90 %(об.) CdS. Для пленок, содержащих 10 и 15 %(об.) CdS, приведены также их фоторентгенограммы

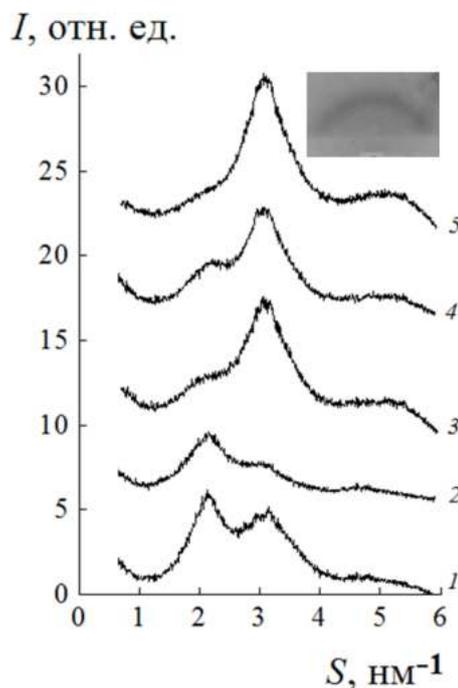


Рис. 4. Дифрактограммы пленок ППК–CdS толщиной ~ 1 мкм с разным содержанием наполнителя CdS: 1 — 8 %(об.) CdS; 2 — 12; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 50 %(об.) CdS. Для пленки, содержащей 50 %(об.) CdS, приведена также ее фоторентгенограмма

Проведенные исследования методом рентгеновской дифракции показали, что определенное влияние на формирование структуры частиц CdS в пленках ППК–CdS оказывают толщина пленок, содержание в них CdS и строение полимерной матрицы. Вывод о влиянии полимерной матрицы основан на том, что формирование кристаллических структур CdS происходило только в тех пленках, в которых при достижении некоторой величины содержания CdS исчезал дифракционный пик ППК, что может свидетельствовать об изменении структуры полимерной матрицы, в результате этого становились возможными рост и формирование кристаллических структур наночастиц CdS. Вероятно, что структурированная полимерная матрица препятствует образованию кристаллической структуры CdS. Для более глубокого понимания закономерностей формирования структуры наночастиц CdS в получаемых газофазной полимеризацией пленках ППК–CdS требуются дальнейшие исследования, в частности необходимо проведение исследований, которые позволят определить химическую структуру пленок в результате их контакта с воздухом после синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Е. И., Завьялов С. А., Чвалун С. Н. // Российские нанотехнологии, 2006. Т. 1. С. 58–70.
2. Ворох А. С., Ремпель А. А. // Докл. Акад. наук, 2007. Т. 413. С. 743–746.
3. Ворох А. С., Кожевникова Н. С., Ремпель А. А. // Изв. РАН. Сер. Физическая, 2008. Т. 72. С. 1472–1475.
4. Кожевникова Н. С., Ворох А. С., Урицкая А. А. // Успехи химии, 2015. Т. 84. С. 225–250.
5. Krivandin A. V., Solov'eva A. B., Glagolev N. N., Shatalova O. V., Kotova S. L. // Polymer, 2003. Vol. 44. P. 5789–5796.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН – СУЛЬФИД КАДМИЯ

Иванова¹ О. П., Кривандин¹ А. В., Пирязев² А. А., Завьялов³ С. А.

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-60

EDN: UKWXDP

В современных исследованиях по созданию новых материалов с заданными свойствами значительное внимание уделяется тонкопленочным композиционным материалам с полупроводниковыми наночастицами, иммобилизованными в полимерных матрицах. Возможность изменения ширины запрещенной зоны полупроводниковых частиц наполнителя при уменьшении их размеров до нанометровых делает такие материалы перспективными для использования в энергетике, оптоэлектронике, фотокатализе, медицинской химии [1, 2].

К материалам такого типа относятся тонкопленочные наноконпозиты на основе поли-*n*-ксилилена (ППК), содержащие полупроводниковые наночастицы сульфида кадмия (CdS). Поли-*n*-ксилилен обладает высокой химической стабильностью, низкими значениями проводимости и диэлектрической проницаемости, а сульфид кадмия чувствителен к воздействию света видимого диапазона.

Согласно данным, представленным в работе [3], наночастицы CdS, полученные методом химического осаждения из раствора, при размерах ~ 1–3 нм являются рентгеноаморфными, при размерах от ~ 3 до ~ 9 нм имеют структуру со случайной плотнейшей упаковкой кристаллических слоев атомов кадмия и серы (СПУ-структуру), а при размерах больше 9 нм — кристаллическую структуру типа вюрцита, свойственную крупнокристаллическому CdS. Такие же структуры наночастиц CdS были выявлены нами в пленках наноконпозитов ППК–CdS, полученных методом низкотемпературной газофазной полимеризации на поверхности (ГПП-метод).

Синтез наноконпозитных пленок ГПП-методом происходит в вакууме. При их последующем контакте с воздухом возможно частичное окисление частиц наполнителя и полимерных цепей, приводящее к появлению в составе пленок кислородосодержащих групп. Окисление наноконпозитных пленок ППК–CdS после синтеза может влиять на образование конечной структуры наночастиц CdS и на физико-химические свойства пленок, аналогично тому, как это наблюдали для полученных ГПП-методом пленок ППК с наночастицами ряда металлов (Pd, Sn, Cu, Al и Ti) [4, 5]. Результаты работ показывают, что формирование таких наноконпозитных пленок происходит в несколько этапов. Сначала в зависимости от природы и содержания наполнителя на стадии конденсации или на стадии полимеризации происходит первичное формирование структуры наночастиц наполнителя, а их окончательная структура формируется после контакта

пленок с воздухом, при котором наночастицы металла могут частично или полностью окисляться.

В данной работе методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии исследованы пленки ППК–CdS, имеющие разную толщину и широкий интервал содержания наполнителя, с целью проведения сравнительного анализа их структуры и выявления в них продуктов окисления, которые могли образоваться при контакте пленок с воздухом после синтеза.

Пленки нанокompозитов ППК–CdS толщиной ~ 0,2, 0,5, 1 и 1,5 мкм с разным содержанием наполнителя были получены ГПП-методом при совместном осаждении в вакууме паров мономера *n*-ксилилена и CdS на кварцевые (для пленок толщиной ~ 0,2 мкм) или монокристаллические кремниевые (ориентация (100)) подложки (для пленок толщиной ~ 0,5, ~1 и ~1,5 мкм), охлаждаемые до температуры жидкого азота. При последующем нагревании соконденсата до комнатной температуры происходили процессы полимеризации мономера и агрегации CdS. В результате формировались пленки ППК, содержащие в качестве наполнителя CdS. Содержание CdS в пленках варьировали от 0 до 100 % (об.) за счет изменения соотношения интенсивностей потоков CdS и потока мономера.

Одномерные дифрактограммы пленок были получены в ИБХФ РАН на рентгеновском дифрактометре [6] с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным координатным детектором на отражение при падении рентгеновского пучка на образцы под углом ~ 5° (рентгеновская трубка с медным анодом), Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) L_{hkl} рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера. Анализ ориентации структурных составляющих пленок проводили по дифрактограммам, полученным на синхротронном дифрактометре (линия BM26 ESRF, Гренобль, Франция, рентгеновский детектор Pilatus 1M, $\lambda = 0,099$ нм) и фотометодом на рентгеновской камере с точечной коллимацией рентгеновского пучка.

Инфракрасные (ИК) спектры в области сканирования 600–4000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} записывали при комнатной температуре методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК Фурье-спектрометре “Thermo Scientific Nicolet IS10” (США) с приставкой “Thermo Fischer Smart ATR” и кристаллом ZnSe (500-кратное накопление). Обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ Omnic.

Проведенные рентгенодифракционные исследования показали, что в пленках ППК–CdS разной толщины с ростом содержания наполнителя происходят изменения размеров частиц CdS, приводящие к формированию различных структур CdS — ориентированных кристаллических структур вюрцита в пленках толщиной ~ 0,2 мкм и СПУ-структуры в пленках толщиной ~ 1,5 мкм, а также неориентированных рентгеноаморфных частиц в пленках толщиной ~ 0,5 и ~ 1 мкм.

Для выявления возможных причин (толщина пленок, содержание наполнителя, строение полимерной матрицы и химическое окружение наночастиц), влияющих на формирование структуры CdS в пленках ППК–CdS разной толщины,

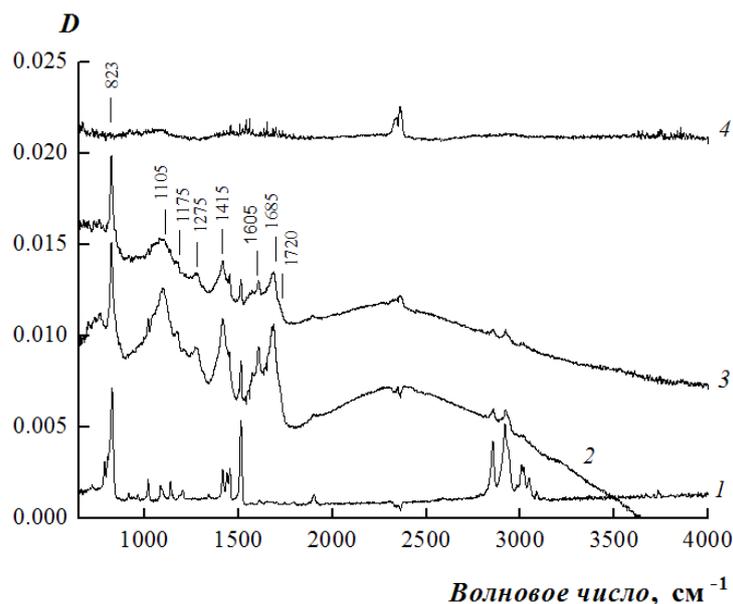


Рис. 1. Инфракрасные спектры пленок ППК–CdS толщиной ~ 0,2 мкм с разным содержанием наполнителя: 1 — 0 %(об.) CdS; 2 — 8; 3 — 10; 4 — 10,5 %(об.) CdS

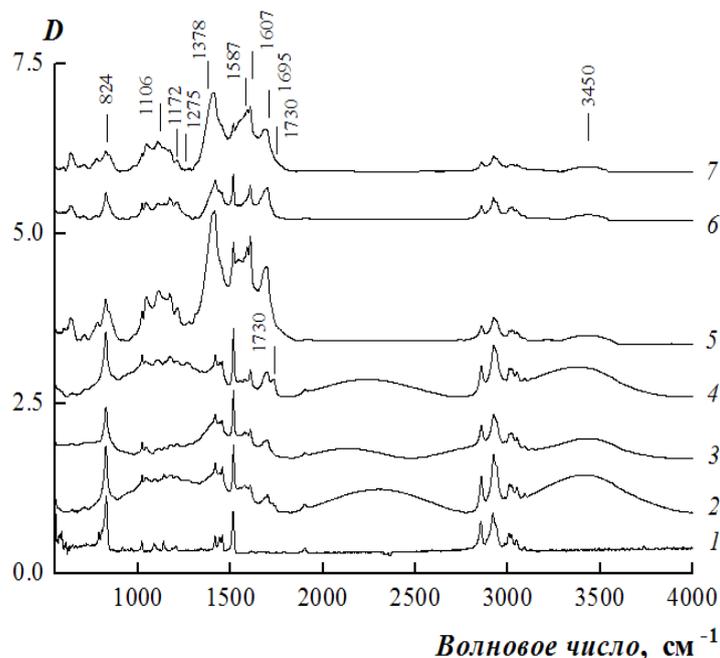


Рис. 2. Инфракрасные спектры пленок ППК–CdS толщиной ~ 1 мкм с разным содержанием наполнителя: 1 — 0 %(об.) CdS; 2 — 5; 3 — 8; 4 — 12; 5 — 20; 6 — 30; 7 — 50 %(об.) CdS

помимо рентгенодифракционных исследований были проведены также исследования химической структуры пленок методом ИК-спектроскопии.

На рис. 1 и 2 представлены ИК-спектры поглощения пленок ППК–CdS толщиной ~ 0,2 и ~ 1 мкм. В таблице приведены функциональные группы, присутствующие в пленках CdS и ППК–CdS по данным ИК-спектроскопии, и соответствующие им полосы поглощения в ИК-спектрах.

Анализ ИК-спектров пленок ППК–CdS толщиной ~ 0,2, ~ 0,5 и ~ 1 мкм показал, что в них содержатся сульфат-ионы SO_4^{2-} (полосы поглощения 970–976,

Данные ИК-спектров пленок ППК–CdS разной толщины и пленки CdS

Функциональные группы в пленках и соответствующие им полосы поглощения				
Пленка CdS	Пленки ППК–CdS			
	0,2 мкм	0,5 мкм	1 мкм	1,5 мкм
(SO ₄) ²⁻ 970 см ⁻¹ 1047 см ⁻¹ 1106 см ⁻¹	(SO ₄) ²⁻ 970 см ⁻¹ 1045 см ⁻¹ 1105 см ⁻¹	(SO ₄) ²⁻ 976 см ⁻¹ 1043 см ⁻¹ 1105 см ⁻¹	(SO ₄) ²⁻ 974 см ⁻¹ 1045 см ⁻¹ 1107 см ⁻¹	—
COO ⁻ 1379 см ⁻¹ 1568 см ⁻¹		COO ⁻ 1370-1400 см ⁻¹ 1568-1570 см ⁻¹	COO ⁻ 1370-1400 см ⁻¹ 1570 см ⁻¹	—
ОН ~ 3420 см ⁻¹		ОН ~ 3420 см ⁻¹	ОН ~ 3450 см ⁻¹	—
	C=O 1685 см ⁻¹ 1720 см ⁻¹ 1740 см ⁻¹	C=O 1695 см ⁻¹ 1712 см ⁻¹ 1730 см ⁻¹	C=O 1697 см ⁻¹ 1730 см ⁻¹	—
	C–O C–O–H 1175 см ⁻¹ 1215 см ⁻¹ 1275 см ⁻¹ 1312 см ⁻¹	C–O C–O–H 1168 см ⁻¹ 1268 см ⁻¹ 1310 см ⁻¹	C–O C–O–H 1172 см ⁻¹ 1213 см ⁻¹ 1275 см ⁻¹ 1312 см ⁻¹	—

1043–1047 и 1105–1007 см⁻¹, см. таблицу). Полосы в интервале 1685–1740 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям карбонильных групп (C=O) в таких соединениях, как альдегиды, сложные эфиры и карбоновые кислоты [7, 8]. Полосы 1575–1587 и 1605 см⁻¹ указывают на модификацию структуры замещенного бензольного кольца ППК из-за потери им симметрии в результате окисления [7]. Полосы в интервале 1172–1312 см⁻¹ (см. таблицу) можно отнести к валентным колебаниям C–O-групп и деформационным колебаниям C–O–H-групп в карбоновых кислотах, сложных эфирах, спиртах [7, 8].

Для пленок ППК–CdS толщиной ~ 0,5 и ~ 1 мкм наблюдаются также широкие полосы поглощения ~ 3420 и ~ 3450 см⁻¹ (см. рис. 2), лежащие в области валентных колебаний ОН-групп (3100–3700 см⁻¹).

Присутствие в ИК-спектрах для пленок ППК–CdS толщиной ~ 0,5 и ~ 1 мкм полосы колебаний ОН-групп наряду с полосами колебаний связей C–O- и C=O-групп указывает на формирование в этих пленках карбоксильных и карбоксилатных групп (COOH и COO⁻) и, следовательно, на образование в них карбоновых кислот [7, 8] или их производных (солей, комплексов). В ИК-спектрах пленок ППК–CdS толщиной ~ 0,2 мкм также присутствуют полосы колебаний связей C–O- и C=O-групп (см. рис. 1), но полоса колебаний ОН-групп не обнаружена, что говорит об отсутствии в данных пленках карбоновых кислот (возможно, в них образуются кетоны и сложные эфиры). В ИК-спектрах пленок ППК–CdS толщиной ~ 1,5 мкм не наблюдалось полос поглощения, которые мог

ли бы свидетельствовать о присутствии в этих пленках продуктов окисления ППК и CdS, выявленных в пленках ППК–CdS толщиной ~ 0,2, ~ 0,5 и ~ 1 мкм.

Методом рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии было исследовано большое число пленок ППК–CdS, имеющих разную толщину и широкий интервал содержания CdS. Обнаружено, что в таких пленках могут формироваться наночастицы CdS с различной структурой — ориентированной кристаллической (вюрцит, СПУ) со средним размером ~ 30 и ~ 9 нм соответственно и рентгеноаморфной. Полимерная матрица подавляющего большинства пленок была либо рентгеноаморфной, либо, при превышении некоторого содержания CdS, дифракционная картина для нее не регистрировалась.

Исследование методом ИК-спектроскопии показало, что в полученных пленках ППК–CdS помимо ППК и CdS может присутствовать ряд продуктов их окисления в результате контакта пленок с воздухом после синтеза. Обнаружено, что в пленках толщиной ~ 0,5 и ~ 1 мкм содержатся карбоксильные группы, в то время как в пленках толщиной ~ 0,2 и ~ 1,5 мкм эти группы выявлены не были. Известно, что карбоксильные группы способны подавлять процесс агломерации частиц CdS в растворе [9]. Можно предположить, что присутствие карбоксильных групп в исследованных нами пленках ППК–CdS аналогично препятствует росту частиц CdS и формированию их кристаллической структуры. Определенное влияние на формирование структуры частиц CdS в таких пленках также оказывает толщина пленок, содержание в них CdS и строение полимерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Е. И., Завьялов С. А., Чвалун С. Н. // Российские нанотехнологии, 2006. Т. 1. С. 58–70.
2. Ремпель А. А. // Известия Акад. наук. Сер. Химическая, 2013. Т. 4. С. 857–868.
3. Кожевникова Н. С., Ворох А. С., Урицкая А. А. // Успехи химии, 2015. Т. 84. С. 225–250.
4. Завьялов С. А., Григорьев Е. И., Пивкина А. Н. // Журнал физ. химии, 2006. Т. 80. № 3. С. 560–563.
5. Завьялов С. А., Схоунман Й., Пивкина А. Н., Гайнутдинов Р. В. // Хим. физика, 2007. Т. 26. № 4. С. 81–87.
6. Krivandin A. V., Solov'eva A. B., Glagolev N. N., Shatalova O. V., Kotova S. L. // Polymer, 2003. Vol. 44. P. 5789–5796.
7. Bera M., Rivaton A., Gandon C., Gardette J. // Eur. Polym. J., 2000. Vol. 36. P. 1753–1764.
8. Pruden K. G., Sinclair K., Beaudoin S. // J. Polym. Sci. Pol. Chem., 2003. Vol. 41. P. 1486.
9. Кожевникова Н. С., Демин А. М., Краснов В. П., Ремпель А. А. // Докл. Акад. наук, 2013. Т. 452. № 1. С. 47–51.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВОЙ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМОФОРА®

Клименко¹ И. В., Ксенофонтов² А. А., Антина² Е. В., Лобанов^{1,3} А. В.

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

²ФГБУН «Институт химии растворов им. Г. А. Крестова»

Российской академии наук, Иваново

³Московский педагогический государственный университет, Институт биологии и химии, Москва, e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-61

EDN: USLQCZ

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из важнейших малоинвазивных методов лечения онкологических заболеваний. Данный метод основан на селективной деструкции целевых опухолевых тканей в результате фотохимических реакций, происходящих при облучении светом определенной длины волны накопленного в опухоли фотосенсибилизатора (ФС). Фотодинамический эффект достигается посредством генерации синглетного кислорода, $^1\text{O}_2$, а также других активных форм кислорода $\text{O}_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} и H_2O_2 , обладающих цитотоксическим действием, в процессе фотохимических реакций [1, 2].

В настоящее время в качестве ФС используются соединения на основе порфиринов, хлоринов, пурпуринов, фталоцианинов, металлофталоцианинов, нафталоцианинов и др. [1–4]. Одним из направлений развития метода ФДТ является поиск так называемого «идеального ФС» с высокой селективностью и стремительной фармакодинамикой, который должен обладать специфическими фотофизическими свойствами, такими как длина волны поглощения в диапазоне 600–850 нм и энергия триплетного состояния более 0,98 эВ. Фотосенсибилизатор не должен агрегироваться, так как агрегация приводит к падению квантового выхода генерации синглетного кислорода. Фотосенсибилизатор должен быть термодинамически стабилен, устойчив к окислительно-восстановительным процессам, которые могут быть вызваны клеточным окружением; и он не должен быть цитотоксическим в темноте.

Перспективными соединениями для использования в качестве ФС являются флуоресцентные красители дипиррометенаты бора (III) (BODIPY) [2]. Они характеризуются поглощением и испусканием в длинноволновой области видимого спектра, в пределах которой биологические ткани наиболее оптически прозрачны («фототерапевтическое окно»). Им свойственны регулируемые в широком диапазоне значений спектрально-люминесцентные характеристики, высокие молярные коэффициенты экстинкции ($\sim 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹), высокие квантовые выходы флуоресценции (до 99%), а также большие термическая, химическая и кинетическая стабильности.

Однако большинство BODIPY красителей не растворимы в воде, поэтому их использование в медицине и биохимии связано с поиском путей получения тех или иных водорастворимых форм люминофоров без изменения их спектральных характеристик.

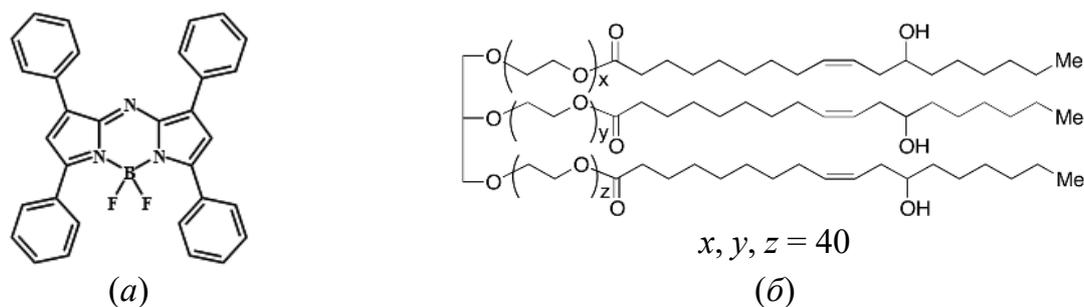


Рис. 1. Структурные формулы BODIPY (а) и кремофора® (полиэтиленгликоль, ПЭГ-40) (б)

В данной работе была получена новая водорастворимая форма бор(III)дипиррометеновых люминофоров на примере 3,3',5,5'-тетрафенил-*ms*-аза-2,2'-дипиррометената бора(III) (BODIPY) и кремофора® (полиэтиленгликоль, ПЭГ-40) (рис. 1) и проведено исследование спектрально-флуоресцентных свойств люминофора в зависимости от концентрации красителя и водно-органического состава среды.

Для приготовления растворов супрамолекулярных систем использовали 0,1%-ный спиртовой раствор (96,6% спирт этиловый ректифицированный «Экстра», ГОСТ Р51652-2000, ОАО «СЭПТ», C₂H₅OH) BODIPY. В качестве вспомогательных соединений использовали 1%-ный водный раствор поливинилпирролидона (ПВП, Sigma, (C₆H₉NO)_n, 10 кДа), 0,5%-ный водный раствор бычьего сывороточного альбумина (БСА, Sigma Chemical Co, USA), 0,1%-ный водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ, пищевая добавка E466, [C₆H₇O₂(OH)_x(CH₂COONa)_y]_n Acros, 250 кДа), 1%-ные водные растворы полиэтиленгликолей (C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}): кремофора® (солубилизатор гидрогенизированного касторового масла, ПЭГ-40), ПЭГ-400 (пищевая добавка E1521, ООО «ПраймКемикалсГрупп») и ПЭГ-1000 (Merck). Все растворы хранили в темноте при температуре +4 °С. Выбор данных водорастворимых вспомогательных веществ объясняется тем, что они являются распространенными биосовместимыми соединениями, входящими в состав фармакологических и косметических средств. При этом кремофор® оказался единственным из серии исследованных нами вспомогательных веществ (ПЭГ-400, ПЭГ-1000, ПВП, БСА и Na-КМЦ), обеспечивающим солубилизацию BODIPY в водной среде, при которой сохраняются поглощение и интенсивная флуоресценция люминофора в красной области спектра. Анализ результатов исследования спектрально-флуоресцентных свойств полученных систем показал, что иммобилизация BODIPY на полимере ПЭГ-40 в водной среде позволяет получать препараты с пролонгированным действием и возможностью использования их в качестве ФС при ФДТ и диагностике.

На рис. 2 представлен электронный спектр поглощения 0,1%-ного спиртового раствора BODIPY, содержащий интенсивную полосу S₀ → S₁ (π-π* переход) в области Q-полосы с максимумом поглощения λ_{max} = 646 нм и плечом при более низких длинах волн, соответствующему 0–1 колебательному переходу. Вторая, уширенная и менее интенсивная, полоса S₀ → S₂, находится в области 476 нм. Третья интенсивная полоса S₀ → S₃, соответствующая ближней к ультрафиоле-

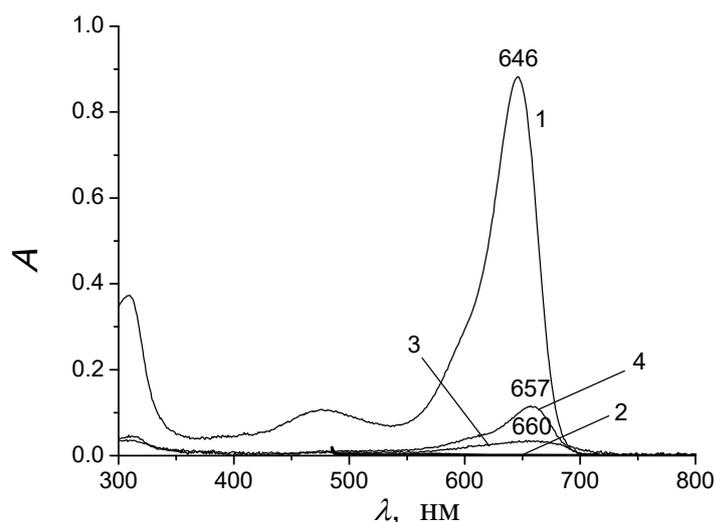


Рис. 2. Электронные спектры поглощения: 0.1%-ного спиртового раствора BODIPY (1), 1%-ного водного раствора кремофора® (2), водно-спиртового раствора BODIPY (0,1%) (3) и системы «BODIPY (0,1%) – кремофор®» (4)

товой области, имеет максимум при 310 нм и вызвана внутримолекулярным перераспределением электронной плотности с фенильных фрагментов на дипиррометиновое ядро BODIPY. Обе полосы $S_0 \rightarrow S_n$, $n = 2, 3$, так же как и Q-полоса, восприимчивы к эффектам сольватации. Необходимо отметить отсутствие поглощения в видимой области спектра для водного раствора кремофора® (см. рис. 2, кривая 2) и значительное (на 96%) снижение интенсивности полосы поглощения с красным сдвигом ее максимума на 14 нм в спектре BODIPY в водно-спиртовом растворе (см. рис. 2, кривая 3) по сравнению с раствором в спирте (см. рис. 2, кривая 1). Причина наблюдаемого эффекта заключается в значительной агрегации гидрофобных молекул BODIPY вследствие низкой растворимости и плохой сольватируемости в водной среде. В системе «BODIPY (0,1%) – кремофор®» красный сдвиг составляет 11 нм, а интенсивность полосы поглощения люминофора более чем в 2 раза выше, чем в водно-спиртовом растворе. Наблюдаемый сдвиг на 11–14 нм максимума спектра поглощения в сторону длинных волн играет существенную роль для повышения эффективности ФДТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klimenko I. V., Lobanov A. V.* // J. Biomedical Photonics Engineering, 2016. Vol. 2. No. 4. P. 040310.
2. *Клименко И. В., Ксенофонтов А. А., Клименко М. С., Антина Е. В., Березин М. Б., Лобанов А. В.* // Хим. физика, 2021. Т 40. № 2. С. 18–23.
3. *Клименко И. В., Лобанов А. В., Трусова Е. А., Щеголихин А. Н.* // Хим. физика, 2019. Т. 38. № 12. С. 74–79.
4. *Klimenko I. V., Trusova E. A., Lobanov A. V.* // Macroheterocycles, 2024. Vol. 17. No. 3. P. 224–230.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 122041400110-4).

БИОСОВМЕСТИМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНА e_6

Клименко¹ И. В., Лобанов² А. В.

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН,
Москва, e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

²Московский педагогический государственный университет, Институт биологии и химии,
Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-62

EDN: VAPPDK

Метод фотодинамической терапии (ФДТ) является важнейшим методом лечения раковых заболеваний. Он используется в консервативном лечении и основан на способности фотосенсибилизаторов (ФС, природных или искусственно синтезированных веществ, способных фотосенсибилизировать биологические ткани) избирательно накапливаться в опухоли или других тканях-мишенях и при локальном воздействии излучения определенной длины волны, соответствующей максимальному поглощению ФС, генерировать синглетный кислород или кислородсодержащие свободные радикалы. Данные активные формы кислорода являются чрезвычайно цитотоксичными и играют определяющую роль в гибели злокачественных клеток.

В настоящее время активно идет поиск новых противоопухолевых лекарственных средств и синтез новых ФС. К числу перспективных относятся соединения на основе хлоринов, так как они соответствуют основным требованиям, предъявляемым к «идеальным» ФС, а именно: наличие интенсивной полосы поглощения в длинноволновой части спектра (600–800 нм), в которой биологические ткани наиболее оптически прозрачны (так называемое «терапевтическое окно»); высокая способность к аккумуляции в ткани-мишени; наличие интенсивной флуоресценции, собственно и обеспечивающей фотодинамический эффект, а также позволяющей проводить флуоресцентную диагностику; стабильность при хранении и практически полное отсутствие токсичности. При этом благодаря своим характеристикам ($\lambda_{\max} = 660$ нм, $\varepsilon = 41000$ л моль⁻¹ см⁻¹) соединения на основе хлоринов показывают большую глубину проникновения света в ткани по сравнению с порфиринами, и коэффициент возбуждения хлоринов в 10 раз выше, чем у порфиринов [1]. Значительную роль при разработке соединений на основе хлорина играет доступность сырья, так как предшественник хлоринов хлорофилл *a* производится, например, из микроводоросли *Spirulina platensis* или листьев крапивы.

Однако, как все тетрапиррольные соединения, хлорины имеют тенденцию к агрегации в водных и физиологических растворах, что приводит к падению квантового выхода генерации синглетного кислорода и значительно снижает фотодинамический эффект.

В данной работе с целью оптимизации фотофизических и фармакологических свойств, а также создания новых лекарственных средств, применяемых при фотодинамической терапии, получены новые супрамолекулярные системы на

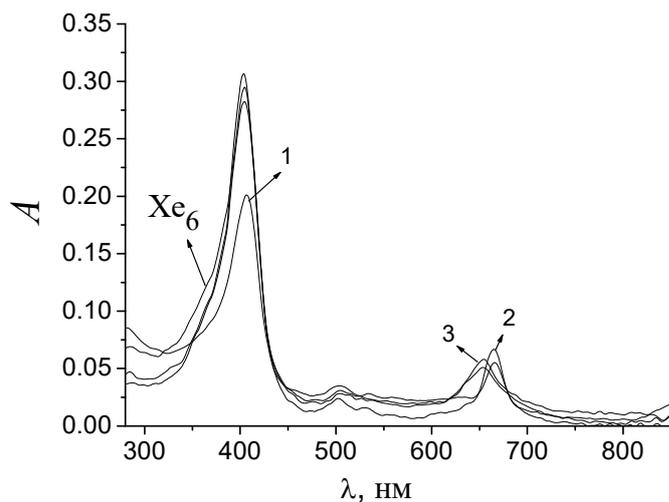


Рис. 2. Спектры оптического поглощения хлорина e_6 (Xe_6) ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и супрамолекулярных систем: 1 — Xe_6 -ПЭГ-40; 2 — Xe_6 -ПВП; 3 — Xe_6 -ПВС

Смещение спектра Xe_6 в длинноволновую область при использовании всех представленных в данной работе вспомогательных веществ является хорошей предпосылкой для повышения проницаемости тканей для видимого света и снижения поглощения света гемоглобином крови в области 500–600 нм, что играет существенную роль для повышения эффективности ФДТ. Данные изменения спектра поглощения в присутствии вспомогательных веществ, вероятно, связаны с дезагрегации молекул Xe_6 , а также с сольватохромным эффектом, вызванным присутствием менее полярного, в отличие от только водного раствора, окружения хлорина e_6 .

Выводы, сделанные в работе, могут быть полезны при разработке метода контролируемой агрегации ФС в составе супрамолекулярных комплексов для создания лекарственных препаратов с прогнозированной фотодинамической активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klimenko I. V., Lobanov A. V.* // *Macroheterocycles*, 2020. Vol. 13. No. 2. P. 142–146.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Клямкина¹ А. Н., Палазник¹ О. М., Недорезова¹ П. М.,
Гудков¹ М. В., Шевченко² В. Г.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: polned@mail.ru

²Федеральное государственное учреждение Институт синтетических полимерных
материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-63

EDN: VCRLRP

В рамках работы обсуждаются результаты исследования полимерных композитов с равномерно распределенными в матрице полипропилена наночастицами восстановленного оксида графена (ВОГ) в качестве электропроводящей фазы.

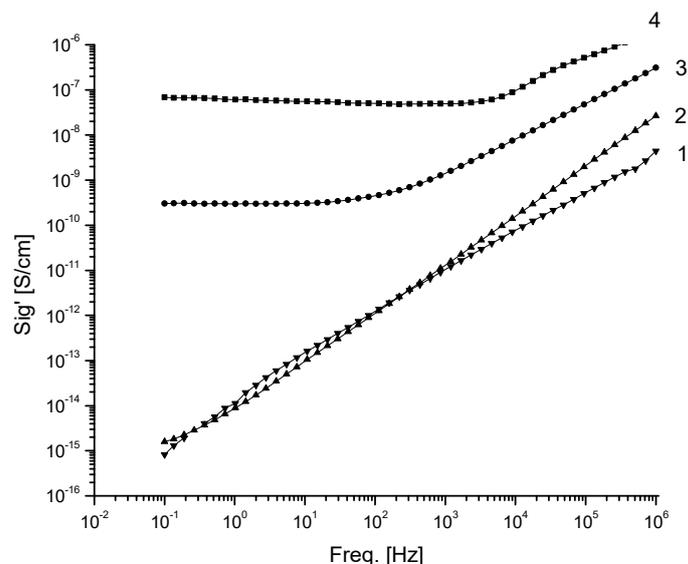
Графеновый наполнитель получали на основе оксида графена, восстановленного гидразином при температуре 60 °С. Содержание функциональных групп в ВОГ изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Количественный анализ спектров показал, что отношение C/O в исходном оксиде графена составляет около 2,12, а после восстановления — ак10,2 [1].

Композиционные материалы были синтезированы методом *in situ* полимеризации в среде жидкого пропилена при 60 °С в присутствии высокоэффективной каталитической системы на основе металлоцена *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂ в сочетании с метилалюмоксаном (МАО).

Молекулы МАО адсорбируются на поверхности наполнителя и вступают в химическое взаимодействие с кислородсодержащими группами. Химически связанные с поверхностью наполнителя молекулы МАО взаимодействуют с молекулами металлоцена с образованием активных центров полимеризации. Имобилизация каталитического комплекса на поверхности наполнителя должна уменьшать агломерацию частиц наполнителя, обеспечивая рост полимера на его поверхности.

Получены композиты с содержанием наполнителя от 0,16 до 2,1 %(об.).

Изучены частотные зависимости электрофизических характеристик композиционных материалов, так как при таких измерениях (в отличие от измерений на постоянном токе) снимается проблема контактов с поверхностью образца и неоднородности распределения частиц наполнителя в полимерной матрице. Исследования диэлектрической проницаемости показали, что для образцов с низким содержанием ВОГ она не зависит от частоты. Для образцов с содержанием графеновых наночастиц 2–5 %(масс.) диэлектрическая проницаемость зависит от частоты и возрастает с ее уменьшением из-за наличия сквозной проводимости. На рисунке представлены графики, описывающие проводимость композитов. Как видно, для синтезированных образцов композитов полипропилена с частицами графена заметным уровнем электропроводности 10⁻⁷ См/см обладают материалы с 2,1 %(об.) наполнителя. Величина порога протекания составляет 0,29 < ν_{ср} < 0,83 %(об.).



Частотные зависимости удельной электропроводности композитов при различных концентрациях ВОГ: 1 — 0,16 %(обю); 2 — 0,29; 3 — 0,83; 4 — 2,1 %(об.)

Графен как наполнитель, обладающий высокой электрической проводимостью, придает полимерным композитам способность поглощать высокочастотное электромагнитное излучение. Для полученных композитов измерены величины коэффициента отражения электромагнитных волн от образцов, расположенных на металлической подложке, в диапазоне частот 26–35 ГГц (см. таблицу).

Коэффициент отражения R

Образец	Содержание ВОГ, %(об.)	35 ГГц, %	30 ГГц, %	26 ГГц, %
ИПП	—	95	—	—
2	0,29	85	94	94
3	0,83	83	93	92
4	2,1	68	76	81

Примечание: ИПП – изотактический полипропилен.

Результаты работы показывают перспективность использования композитов на основе восстановленного оксида графена в качестве многофункциональных материалов, поглощающих и экранирующих электромагнитное излучение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shiyanova K. A., Gudkov M. V., Gorenberg A. Ya., et al. // ACS Omega, 2020. Vol. 5. P. 25148–25155.*

УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ГИБРИДНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Корнеева¹ Н. В., Абдуллин² И. К., Некрасов³ И. К., Кудинов⁴ В. В.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: natakorneeveva@mail.ru

²НПО «Плазма ВСТ», Казань, e-mail: how80@bk.ru

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
Казань, e-mail: igor05071997@mail.ru

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова
Российской академии наук, Москва, e-mail: kudinov@imet.ac.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-64

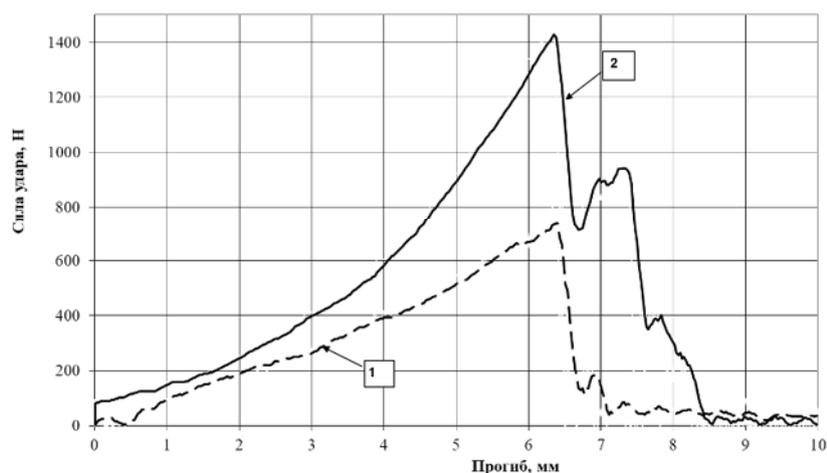
EDN: VHTPCW

Конструкции из углепластиков (УП) в процессе эксплуатации подвергаются различным ударным воздействиям. Как правило, это низкоскоростные удары. Вероятность их возникновения происходит при монтаже, ремонте и использовании конструкций в опасных рабочих условиях. Это и удары объектами, летящими со скоростью до 900 км/ч. Птица на лопатке вентилятора двигателя RB211 из УП стала объектом моделирования EASA (Европейского агентства авиационной безопасности) из-за хрупкости лопаток. Удар вызывает расслоение материала, разрыв углеродных волокон (УВ) и хрупкое разрушение композиционного материала (КМ) в целом. Очень опасен удар, который не приводит к видимым повреждениям поверхности. Расслоения и разрывы могут возникнуть на межслойных поверхностях внутри конструкции [1].

Повышение ударной вязкости УП основано на гибридизации материалов различной химической природы. В состав УП одновременно вводят хрупкие углеродные волокна (УВ) и эластичные волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Чередование слоев тканей из УВ и СВМПЭ-волокон позволяет создавать гибридный КМ (ГКМ), хорошо сопротивляющийся удару [2]. Рационально использовать свойства различных волокон при их расположении в одном гибридном волокне (ГВ) максимально близко друг к другу. Регулируя содержание волокон, входящих в состав ГВ, а также их активацию, можно управлять свойствами и ГВ, и КМ на его основе [3].

Цель работы состояла в исследовании ударной вязкости при разрушении УП на основе ГВ, состоящего из углеродных и активированных высокочастотной (ВЧ) плазмой СВМПЭ-волокон.

Для исследования свойств УП и ГКМ применяли метод «разрыв ударом» (Impact Break, IB), учитывающий анизотропную структуру материалов. Метод IB и установка на базе маятникового копра Roell Amsler RKP-450 позволяют быстро определять свойства различных КМ при ударных нагрузках. Особенность метода IB заключается в том, что экспериментальный образец является однонаправленным микрокомпозитом с законцовками, жестко зафиксированными в копре. Удар наносится по центру композита. По сравнению со статикой, ско-



Диаграммы деформации и разрушения УП с различным содержанием УВ и активированных ВЧ-плазмой СВМПЭ-волокон: 1 — УП-1 (УВ: 100%); 2 — УП-2 (УВ : СВМПЭ-волокно = 20% : 80%)

рость нагружения КМ методом ИВ увеличивается в $\sim 10^4$ раз с 5 мм/мин до 5,25 м/с, что приводит к изменению механизмов и характера разрушения материалов. При испытаниях измеряли силу удара P , деформацию (прогиб Δ образца в месте удара) и длительность процесса разрушения. Метод ИВ позволяет анализировать 5 ключевых характеристик КМ: удельную работу разрушения α , продольную X и относительную ϵ деформацию, сдвиговую прочность τ , предельное разрушающее напряжение σ при растяжении, и другие характеристики эксперимента [4].

В качестве армирующего наполнителя использовали УВ, являющееся многофиламентной нитью НТА40 3К (ХК «Композит»). Матрицей служила эпоксидная композиция на основе смолы Эпикот-828 [5].

Активацию СВМПЭ-волокон проводили плазмой ВЧ емкостного разряда пониженного давления в плазмообразующем газе аргон в оптимальном режиме: $U_a = 5$ кВ; $J_a = 0,7$ А; $P = 26,6$ Па; $\tau = 180$ с; $G_{Ar} = 0,04$ г/с [6].

На рисунке приведены кривые 1 и 2 разрушения УП (УП-1 и УП-2 соответственно) в зависимости от силы удара и величины полученной деформации. Разрушение УП-1 на основе УВ (см. рисунок, кривая 1) имеет хрупкий характер и заканчивается разделением КМ на отдельные фрагменты. Разрушение гибрида УП-2 (см. рисунок, кривая 2) на основе ГВ, состоящего из УВ и активированных СВМПЭ-волокон в соотношении УВ : СВМПЭ-волокно = 20% : 80%, становится двухстадийным, имеет вязкий характер и тормозит разрыв ГКМ в целом. У него резко возрастает величина нагрузки P , необходимая для его разрушения, а следовательно, и ударная вязкость. Диаграмма показывает, что для гибридного УП-2 величина нагрузки увеличивается с 730 до 1420 Н, т. е. в ~ 2 раза. Соответственно, работа на достижение максимальной нагрузки также увеличивается в ~ 2 раза. Полную работу разрушения оценивали площадью под всей кривой сила удара – деформация. Только часть работы (A) от полной работы разрушения

уходила на достижение максимальной нагрузки P_{\max} . Ее оценивали площадью под кривой на начальном участке до момента достижения максимума, который определяли из точки P_{\max} , опущенной перпендикулярно на ось абсцисс.

При деформации $\varepsilon = 1,75\%$ исчерпывается деформационная способность УВ ($\varepsilon = 1,77\%$). Углеродное волокно разрывается, и нагрузка от удара силой 700 Н переходит на СВМПЭ-волокно. Продолжающееся действие нагрузки вызывает дальнейшую деформацию СВМПЭ-волокна и рост его прочности. На участке кривой разрушения появляется восходящий участок, где нагрузка на ГKM повышается с 700 до 960 Н, и при деформации $\varepsilon = 2,4\%$ он начинает разрушаться и окончательно разрывается при $\varepsilon = 2,9\%$. Удельная работа разрушения α увеличивается до 172 Дж/см^2 , т. е. в $\sim 2,1$ раза, и состоит из двух величин: величины $\alpha_1 = 129 \text{ Дж/см}^2$ при совместной деформации волокон гибрида и деформации только СВМПЭ-волокна $\alpha_2 = 43 \text{ Дж/см}^2$. Ударная прочность σ гибрида превосходит ударную прочность УП в 1,84 раза. В целом композиционный материал УП-2 приобретает новые свойства.

Изменение характера разрушения и увеличение ударной вязкости гибридных УП повышает их конкурентоспособность на отечественном и мировом рынках. Гибрид УП-2 имеет большую экономическую перспективу. Армированные пластики, упрочненные ГВ из углеродных и СВМПЭ-волокон, достаточно прочны, что дает возможность сократить вес детали из ГKM на 80% по сравнению с аналогом из традиционных материалов [7]. Каркасы электромобилей в будущем, возможно, будут изготавливать из таких ГKM, что увеличит уровень безопасности и снизит расход топлива и объем выброса вредных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly A. Very stiff fibres woven into engineering's future: A long-term perspective // J. Mater. Sci., 2008. Vol. 43. P. 6578–6585.
2. Li Y., Xian X. J., Choy C. L., Guo Meili, Zhang Z. Compressive and flexural behavior of ultra-high-modulus polyethylene fiber and carbon fiber hybrid composites // Compos. Sci. Technol., 1999. Vol. 59. P. 13–18.
3. Korneeva N. V., Kudinov V. V., Krylov I. K. Regulation of carbon plastic properties upon impact by hybridization of the reinforcing fibers // J. Phys. Conf. Ser., 2019. Vol. 1347. P. 012057.
4. Кудинов В. В., Крылов И. К., Корнеева Н. В., Мамонов В. И. Оценка динамических свойств армированных пластиков // Физика и химия обработки материалов, 2014. № 6. С. 63–67.
5. Патент РФ № 2277549.
6. Сергеева Е. А., Корнеева Н. В., Зенитова Л. А., Абдуллин И. Ш. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Ч. 2. Свойства, структура, технологии. — Казань: КГТУ, 2011. 254 с.
7. Кудинов В. В., Корнеева Н. В., Крылов И. К. Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных материалов. — М.: Наука, 2021. 134 с.

Работа выполнена по ГЗ рег. номер НИОКТР 122040400099-5 (ФИЦ ХФ РАН) и ГЗ № 075-00947-20-00 (ИМЕТ РАН).

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БЕНГАЛЬСКОГО РОЗОВОГО И АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО $^1\text{O}_2$ КИСЛОРОДА

Курьянова¹ А. С., Кардумян¹ В. В., Кривандин² А. В., Глаголев¹ Н. Н.,
Аксенова¹ Н. А., Соловьева¹ А. Б.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: kuryanovaaanastasi@gmail.com

²ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-65

EDN: VWZECL

Фотодинамическая терапия (ФДТ), одна из признанных лечебных стратегий в онкологии, в настоящее время используется в качестве альтернативы антибиотикотерапии при лечении локальных инфекционных воспалений. Метод заключается во введении в патологические участки тканей фотосенсибилизатора (ФС) с последующим воздействием света с длиной волны, определяемой структурой ФС. В условиях облучения ФС переходит в возбужденное синглетное, затем в триплетное состояние. В триплетно-возбужденном состоянии ФС может передавать энергию возбуждения молекулярному кислороду с образованием активных форм кислорода (АФК), прежде всего синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода.

В настоящее время наряду в качестве ФС с порфириновыми соединениями (фотогем, фотодитазин, фотосенс) в практике ФДТ используют ряд красителей синтетического и природного происхождения, способных генерировать при возбуждении АФК, в том числе антраценовый краситель, бенгальский розовый (БР). Выбор БР в качестве ФС связан с его хорошими ФС-свойствами ($\Phi_{\Delta} \sim 0,8$), доступностью и относительной дешевизной. Однако БР в водной среде при концентрации $\geq 10^{-6}$ М, как и порфириновые ФС, склонен к агрегации, что приводит к снижению квантового выхода генерации $^1\text{O}_2$. Ранее нами было показано, что при солюбилизации амфифильными полимерами (АП) порфиринов и антраценовых красителей (метиленовый синий) возникают водородные и гидрофобные взаимодействия между ФС и АП, что приводит к образованию слабосвязанных нестехиометрических комплексов ФС–АП, к дезагрегации и, соответственно, к увеличению фотодинамической активности ФС [1, 2].

В данной работе изучено влияние АП — плуроника F108 и поливинилпирролидона (ПВП) на фотосенсибилизирующую активность БР в генерации синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода при воздействии на опухолевые клетки и при лечении методом ФДТ модельных ран у крыс (на ранней стадии процесса заживления). Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) изучали возможность комплексообразования в системе БР–АП.

Бенгальский розовый (натриевая соль 4,5,6,7-тетрахлор-2',4',5',7'-тетрайодфлуоресцеина) использовали производства фирмы Sigma-Aldrich, плуроник F108 (ММ 14,6 кДа, Fluka), ПВП (ММ 40 кДа, Sigma-Aldrich). Системы на основе БР–АП получали смешением водных растворов обоих компонентов с последу-

ющим перемешиванием на магнитной мешалке в течение 15 мин. Концентрация БР — $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-5}$ М, концентрацию АП меняли в диапазоне 0–0,15 % (масс.).

Исследование структуры пленок полимеров методом рентгеновской дифракции проводили на рентгеновском дифрактометре с координатным детектором (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, расстояние образец–детектор 92 мм, наклон детектора $\sim 20^\circ$, ширина рентгеновского пучка в плоскости образца и ширина окна детектора 4 мм). Пленки получали согласно методике [3], массовое соотношение компонентов в пленке БР-F108 составляло 1 : 10 и 1 : 5.

Клетки карциномы легкого А540 инкубировали с растворами чистого БР, полимеров и систем БР–АП в темноте в течение 48 ч. Концентрация красителя составляла $5 \cdot 10^{-5}$ М, ПВП — 0,1% и F108 — 0,15%. Клетки А549, инкубированные с ФС, полимерами и двойными системами, подвергали фотовоздействию, используя светодиодный фототерапевтический аппарат с длиной волны $\lambda = 530 \text{ нм}$ и мощностью 210 мВт, доза облучения составляла $2,5 \text{ Дж/см}^2$, время экспозиции 15 мин. После облучения клетки культивировали в темноте при 37°C в атмосфере 5% CO_2 .

Эффективность фотосенсибилизирующих систем БР–АП определяли при лечении модельной полнослойной плоской кожной раны у лабораторных животных (крысы линии Вистар) методом ФДТ. В межлопаточном пространстве (на предварительно депилированной коже спины грызунов) иссекали круг диаметром 8–10 мм глубиной до собственной фасции. Тефлоновое муфтовое кольцо имплантировали в образовавшийся дефект. Сеансы ФДТ проводились на вторые и третьи сутки после операции с использованием в качестве источника излучения фототерапевтический аппарат «АФС» ООО «Полироник» ($\lambda = 530 \text{ нм}$, мощность 210 МВт). Не снимая защитной пленки с поверхности тефлонового кольца, вводили 1 мл исследуемого раствора на поверхность раны, где $[\text{БР}] = 2,5 \text{ мг/мл}$, $[\text{F108}] = 20 \text{ мг/мл}$, $[\text{ПВП}] = 5 \text{ мг/мл}$. Обработку ран светодиодом начинали через 15 мин после инъекций. Дно раны облучали расфокусированным лучом (диаметр пятна облучения $\approx 0,7$ – $0,8 \text{ см}$) сканирующими круговыми движениями световода в течение 180 с (плотность энергии воздействия 100 Дж/см^2). На пятый день после операции животные были выведены из эксперимента обычным способом. Кольца были удалены, а мягкие ткани раны иссечены для гистологического исследования.

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности I полосы люминесценции ($\lambda = 1270 \text{ нм}$) синглетного кислорода от концентрации БР. Видно, что в диапазоне концентраций БР $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ М наблюдается прямолинейная зависимость I от концентрации БР. Дальнейшее увеличение содержания БР понижает величину I , возможно, вследствие концентрационного тушения возбужденных состояний молекул красителя. Максимальная величина I наблюдалась при концентрации БР $5 \cdot 10^{-6}$ М.

На спектрах люминесценции $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении комплексов БР–АП (рис. 2) светом с длиной волны 550 нм происходит изменение интенсивности полосы люминесценции $^1\text{O}_2$. Из рис. 2 видно, что добавление плуроника F-108 (см. рис. 2, кривая 2) приводит к некоторому увеличению интенсивности полосы

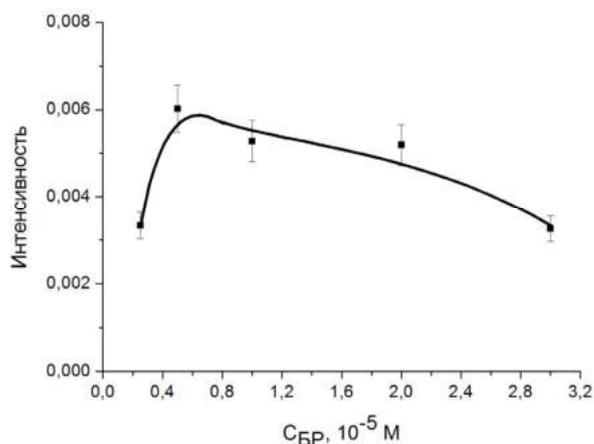


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции синглетного кислорода ($\lambda = 1270\text{нм}$) при фотовозбуждении БР светом длиной волны 550 нм от концентрации БР

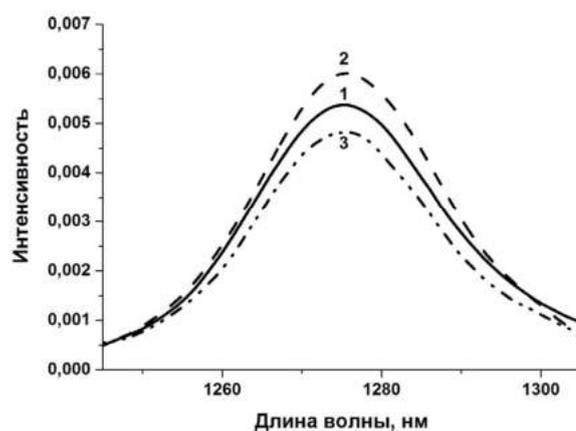


Рис. 2. Спектры люминесценции синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении светом длиной волны 550 нм БР (1), БР–F108 (2) и БР–ПВП (3); $[\text{БР}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $[\text{F108}] = 0,15 \text{ \% (масс.)}$, $[\text{ПВП}] = 0,1 \text{ \% (масс.)}$

1270 нм, а при добавлении ПВП наблюдается незначительное падение величины I .

Комплексообразование АК–АП было подтверждено при исследовании методом XRD (X-ray diffraction) пленок, полученных испарением водных растворов, содержащих краситель БР и плюроник F108. Дифрактограммы пленок, полученных испарением водных растворов плюроника, красителя БР, совместных растворов плюроника и БР с их массовыми отношениями 10 : 1 и 5 : 1, а также механической смеси пленок плюроника и БР с их массовым отношением 5 : 1, приведены на рис. 3. Видно, что в присутствии красителя кристаллическая структура плюроника не меняется, но степень кристалличности существенно понижается (рис. 3, *а* и 3, *б*). В области малых углов на дифрактограммах пленки плюроника или механической смеси пленок плюроника и БР наблюдается слабый максимум при $S \approx 0,15 \text{ нм}^{-1}$, который на фоне общего спада интенсивности имеет вид плеча (рис. 3, *в*, кривые 1 и 4). На дифрактограммах пленок, полученных из совместных растворов плюроника и БР, такой малоугловой максимум отсут-

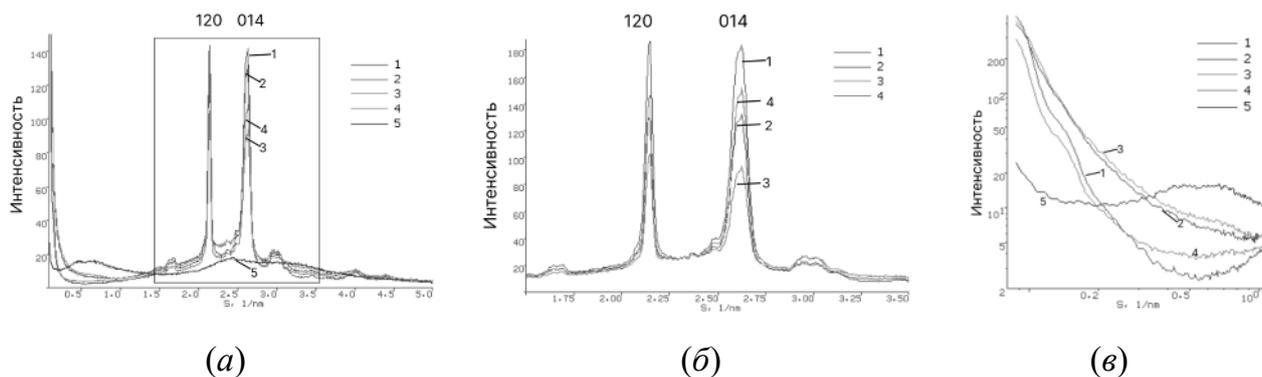


Рис. 3. Диффрактограммы пленки из плюроника F-108 (1), пленки из плюроника F-108 и красителя БР (10 : 1) (2), пленки из плюроника F-108 и красителя БР (5 : 1) (3), смеси пленки из плюроника F-108 и пленки из красителя БР (5 : 1) (4) и пленки из красителя БР (5): (а) линейный масштаб; (б) интенсивности нормированы так, чтобы диффузное рассеяние для всех кривых при $S \approx 2,3 \text{ nm}^{-1}$ было одинаковым; (в) малоугловая часть в двойном логарифмическом масштабе

вует (рис. 3, в, кривые 2 и 3). Это свидетельствует о нарушении большого периода в укладке кристаллитов плюроника в присутствии БР.

Таким образом, присутствие БР в совместном растворе с плюроником затрудняет процесс кристаллизации плюроника. В результате этого понижается степень кристалличности плюроника и нарушается периодичность в укладке кристаллитов плюроника. Вероятно, все это происходит в результате включения молекул БР в межкристаллитные аморфные области плюроника.

Известно, что при изучении разных аспектов влияния ФДТ на опухоли легких в качестве модели обычно используется линия клеток карциномы легкого человека А549. Нами исследовано влияние БР ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) и БР в сочетании с ПВП (0,1%) и F108 (0,15%), на жизнеспособность клеток карциномы легкого А549 в темноте и при облучении (рис. 4) светом с $\lambda = 530 \text{ nm}$. Показано, что БР, ПВП и F108, а также системы БР–ПВП и БР–F108 не обладают темновой токсичностью. При фотовоздействии в вышеприведенных условиях при обработке клеток А549 БР ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) их выживаемость составляла 15%–18% по сравнению с цитотоксичностью в темноте. В присутствии амфифильных полимеров выживаемость клеток падала (по сравнению с ситуацией в присутствии чистого БР) и составляла $< 8\%$ в присутствии БР–F108, а в системе БР–ПВП — $\sim 10\%$ по сравнению с темновой цитотоксичностью. Этот эффект связан, по-видимому, с ростом активности красителей в фотогенерации синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода в присутствии амфифильных полимеров.

Чтобы проиллюстрировать обоснованность нашего подхода к созданию систем на основе красителей для эффективной ФДТ-терапии раневых дефектов, мы провели исследование по лечению методом ФДТ модельных ран лабораторных животных, в котором в качестве ФС использовали двойные системы БР с АП. Показано, что светодиодное облучение в сочетании с системами БР–АП способствует ослаблению воспалительных и усилению репаративных процессов. В частности, при обработке раны системой БР–F108 (соотношение 1 : 8 по массе)

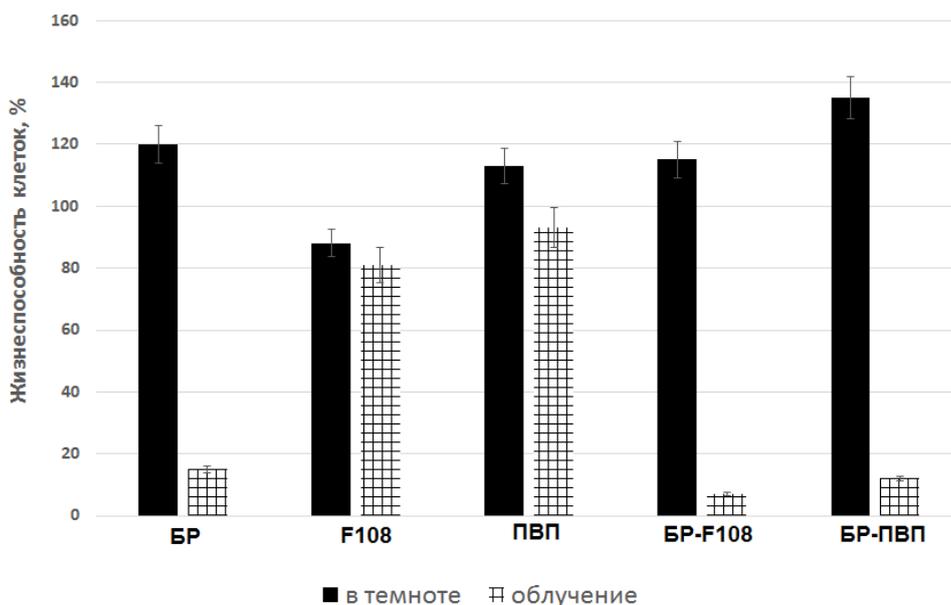


Рис. 4. Жизнеспособность клеток карциномы легкого А549 в присутствии БР, F108, ПВП и систем БР–F108 и БРК–ПВП до и после облучения светом $\lambda = 530$ нм и дозой облучения $2,5$ Дж/см². Жизнеспособность клеток определяли с помощью МТТ-теста; [БР] = $5 \cdot 10^{-5}$ М, [F108] = 0,15%, [ПВП] = 0,1%

с последующим облучением светом длины волны 530 нм наблюдались выраженные регенеративные процессы в ране, а именно: образование непрерывного слоя грануляционной ткани с созреванием фибробластов и новообразованных сосудов.

Таким образом, показано, что активность БР в фотогенерации синглетного кислорода может повышаться в присутствии амфифильных полимеров — плюроника F108 и ПВП, причем этот эффект был выявлен и в модельных условиях, в генерации ¹O₂ и в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. Это говорит о существовании гидрофобных и донорно-акцепторных взаимодействий в системе БР–АП, что подтверждается данными РСА о локализации красителя в фазе плюроника F108 в процессе кристаллизации полимера. Таким образом, можно полагать, что ФС-системы на основе БР–АП перспективны при лечении методом ФДТ локальных очагов онкологической и неонкологической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kardumyan V. V., Aksenova N. A., Chernyak A. A., et al. // Laser Phys., 2015. Vol. 25. P. 046002.
2. Kuryanova A. S., Kardumyan V. V., Kaplin V. S., et al. // Laser Phys., 2023. Vol. 33. P. 095601.
3. Shatalova O. V., Aksenova N. A., Solovieva A. B., et al. // J. Synch. Investig., 2011. Vol. 5. P. 454–459.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-43-00084.

РЕГУЛИРОВАНИЕ УПРУГО-ДЕФОРМАТИВНЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ

Малышев¹ Н. С., Третьяков^{1,2} И. В., Петрова^{1,2} Т. В.,
Платонова^{1,2} Е. О., Солодилов^{1,2} В. И.

¹Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества»
МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, e-mail: nikolas.m@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: tretiakovi.v@yandex.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-66

EDN: YOXFSK

Эпоксидные полимеры (ЭП), как правило, характеризуются высоким значением модуля Юнга (Е) и низким значением деформации (ε). В ряде применений необходимо использование эпоксидных матриц с повышенной деформативностью. Достичь этого можно несколькими путями: регулированием длины цепей, изменением количества узлов сетки и регулированием молекулярной массы сегментов между узлами [1–3]. Часто применяются активные разбавители (АР) (глицидиловые эфиры) и отвердители (двух- и трехатомные амины). Активные разбавители в процессе отверждения встраиваются в молекулярную структуру сетчатого полимера. В зависимости от своей длины и гибкости полимерной цепи, а также количества функциональных групп АР способны влиять на плотность полимерной сетки и длину цепей между ее узлов.

Цель данной работы состоит в определении влияния количества функциональных групп АР на физико-механические свойства эпоксидных полимеров.

Эпоксидную смолу на основе бисфенола-А (ЭД-20) модифицировали тремя видами АР (табл. 1). Приготовленные композиции отверждали с помощью отвердителя Л-20.

Таблица 1. Свойства АР и отвердителя

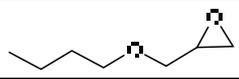
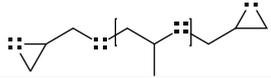
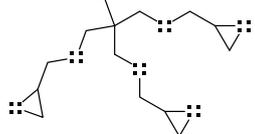
Компонент		Функциональность K_c	Формула
Активный разбавитель	Лапроксид 201Б	1	
	Лапроксид 702	2	
	Лапроксид ТМП	3	
Отвердитель	Л-20	2,77	Продукт взаимодействия полимеризованных жирных кислот, растительных масел и полиэтиленполиаминов

Таблица 2. Содержание компонентов в эпоксидной смоле, модифицированной разными видами АР

Композиция	Смола ЭД-20, м.ч.	Разбавитель	Количество разбавителя, м.ч.	Отвердитель (Л-20), м.ч.
1	100	Л 201Б	50	93
2	100	Л 702	50	71
3	100	Л ТМП	50	98

Таблица 3. Температура стеклования T_g эпоксидных матриц, модифицированной разными типами АР

Композиция	T_g , °С		
	Начало	Середина	Конец
1	13	23	32
2	14	27	40
3	37	50	61

Таблица 4. Модуль упругости E , прочность σ и предельное удлинение ε при растяжении образцов лопаток эпоксидной матрицы, модифицированной АР разного типа

Композиция	E , МПа	σ , МПа	ε , %
1	$332,8 \pm 16,6$	$9,15 \pm 0,33$	$33,2 \pm 2,7$
2	$66,4 \pm 7,2$	$7,70 \pm 0,70$	$57,6 \pm 5,5$
3	$1610,7 \pm 164,8$	$44,91 \pm 3,88$	$4,2 \pm 0,3$

Количество отвердителя рассчитывали по ТУ 2433-065-04689375-2003. Доля АР и отвердителя в составе исследуемых композиций представлены в табл. 2.

Исследования проводили в температурном интервале $-70...+160$ °С со скоростью нагрева 10 К/мин в среде аргона. Значения температур стеклования (T_g) приведены в табл. 3.

Самое высокое значение температуры стеклования характерно для эпоксидной матрицы 3 (ЭД-20 + ТМП) — 50 °С. Для композиций 1 и 2 значения температур стеклования имеют меньшее значение: 23 и 27 °С соответственно. Наибольшим диапазоном ширины перехода стеклования, от 14 до 40 °С, обладает матрица 2, содержащая Л702. Наименьшая (от 13 до 32 °С) ширина перехода стеклования характерна для матрицы 1, содержащей Л 201Б.

Испытания на одноосное растяжения образцов модифицированных матриц в виде лопаток проводили на универсальной разрывной машине Zwick/Roell z2.5 (ZwickRoell, г. Ульм, Германия). Скорость нагружения 20 мм/мин. Определены модуль упругости E , прочность σ и деформация при разрушении ε для полученных модифицированных матриц (табл. 4).

Высоким модулем упругости, прочностью и наименьшим удлинением обладает композиция 3. В свою очередь, эпоксидный полимер, модифицированный

Л 702, обладает наименьшими физико-механическими свойствами из представленных композиций. По сравнению с композицией 3 у композиции 2 модуль упругости и прочность ~ 5 раз меньше при большем (~ 8 раз) удлинении. Полученные значения механических свойств коррелируют с температурой стеклования (см. табл. 3): чем ближе температура стеклования к температуре испытания, тем ниже прочность и модуль упругости и выше предельное удлинение.

Различия в свойствах трех представленных композиций связано с влиянием модификаторов на подвижность полимерной сетки. Однофункциональный модификатор Л 201Б реагирует с функциональными группами отвердителя, снижая его функциональность и тем самым снижая плотность полимерной сетки. Двухфункциональный гибкоцепной Л 702 замещает менее гибкие звенья ЭД-20, а также из-за большей длины молекулы может снизить плотность полимерной сетки. Трехфункциональный Лапроксид ТМП может повысить плотность полимерной сетки за счет реагирования сразу с тремя молекулами отвердителя, что и привело к более высокой температуре стеклования, большему модулю упругости и прочности и меньшему удлинению в сравнении с остальными композициями.

Таким образом, регулируя длину межузловых цепей и количество узлов в структуре сетчатых полимеров можно достичь требуемых упруго-деформационных свойств. Углубленные исследования в области регулирования молекулярной структуры сетчатых полимеров будут продолжены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shundo A., Yamamoto S., Tanaka K.* // JACS Au, 2022. Vol. 2. P. 1522–1542.
2. *Jagtap A. R., More A.* // Polym. Bull., 2022. Vol. 79. P. 5667–5708.
3. *Dai X., Li P., Sui Y., Zhang C.* // J. Polym. Sci., 2021. Vol. 59. P. 627–637.

СЕРЕБРЯНЫЕ ЧЕРНИЛА ДЛЯ ПЕЧАТИ НА ГИБКИХ ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Мухаметова¹ Г. М., Холуйская¹ С. Н., Вассерман² Л. А.,
Коваленко¹ В. В., Иорданский¹ А. Л.

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

²ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» РАН, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-67

EDN: YRGNNF

Одним из актуальных направлений развития микроэлектроники в настоящий момент является разработка технологий создания гибких электронных устройств методом струйной печати. Использование полимерных носителей для этих целей может быть существенно ограничено их температурной устойчивостью. В этой связи особо значимой становится разработка токопроводящих чернил с низкой температурой спекания. В большинстве задач принтерной электроники наиболее востребованы серебряные чернила. Особенно перспективны так называемые реактивные серебряные чернила, представляющие собой истинные растворы комплексных солей серебра, где ионы серебра стабилизированы и предохраняются от окисления лигандами, которые легко удаляются под воздействием невысоких температур. Реактивные чернила характеризуются оптимальной химической устойчивостью, большим содержанием металла и возможностью использования умеренных температур для восстановления серебра и образования токопроводящих линий [1].

В данной работе нами разработан способ получения реактивных чернил на основе аммиачного раствора ацетата серебра и восстановителя — муравьиной кислоты. Чернила обладали достаточной химической устойчивостью, массовая доля серебра составляла 13,9%. Печать токопроводящих контуров проводилась с помощью струйного 3D-принтера Voltera V-One на гибких полиимидных подложках с предварительно обработанной для увеличения смачиваемости поверхностью. Напечатанные тестовые изображения были подвергнуты двустадийной термообработке при 60 и 100–180 °С. Отличительной особенностью полученных чернил оказалось формирование в результате двустадийного спекания глянцевого непрерывного слоя серебра (серебряного зеркала) без микроглобул, пузырей и других дефектов. Следует отметить, что, как правило, морфология серебряных образцов, полученных в том числе из реактивных чернил, сильно отличается от наблюдаемой нами, а именно: образуются рыхлые слои металла с большим количеством пор и 1–2 микронными зернами, а цельнометаллические структуры удается обнаружить только при температурах отжига выше 200 °С.

Токопроводящие линии, напечатанные синтезированными чернилами, благодаря своей структуре ожидаемо обладали высокой электрической проводимостью. Измерения поверхностного сопротивления отвержденных при различных температурах образцов проведены четырехконтактным методом. Установ-

лено, что при диапазоне температур второго отжига 120–150 °С электропроводящие контуры характеризовались низким удельным поверхностным сопротивлением — 3,55 Ом (квадрат).

Высказано предположение об образовании цельнометаллического серебра благодаря низкотемпературной стадии обработки, способствующей формированию центров роста кристаллической структуры. Показано, что отверждение образцов при одномоментном увеличении температуры до максимальной приводит к дефектам слоя и низкой проводимости. Обнаружено, что восстановление серебра при приготовлении чернил в незначительной степени сопровождается образованием коллоидных частиц. Методом динамического светорассеяния найдено, что первоначальное бимодальное распределение частиц с радиусами 4 и 26 нм со временем стремится к мономодальному со средним радиусом частиц 40 нм. Присутствие коллоидного серебра не осложняет процесс печати. В то же время наночастицы серебра предположительно служат зародышами для последующего формирования взаимопроникающих сеток из агломератов и кластеров серебра, образующих протяженный и непрерывный металлический слой.

Полученные результаты показывают перспективу использования разработанных чернил в технологии струйной печати электронных устройств с использованием широкого спектра гибких полимерных носителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Walker S. B., Lewis J. A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2012. Vol. 134. P. 1419–1421.

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ MORFOЛОГИИ, ОСНОВАННОЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Никуленкова¹ О. В., Крупнин¹ А. Е., Загоскин¹ Ю. Д., Малахов¹ С. Н.,
Дмитряков¹ П. В., Кузнецов¹ Н. М., Чвалун^{1,2} С. Н.

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, e-mail: nikulenkovao@yandex.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-68

EDN: NSTVYC

В настоящее время полимерные материалы получили широкое распространение во многих областях науки и техники — от производства упаковки, текстиля, конструкционных, армирующих материалов, фильтров и мембран до клеточных матриц в тканевой инженерии, средств доставки лекарственных препаратов и стимул-чувствительных материалов.

Одним из векторов развития современного материаловедения является переход от твердых неразлагаемых компонентов к мягким, легко перерабатываемым, экологичным и соответствующим принципам «зеленой химии» материалам. В последнее время в сфере регенеративной и персонализированной медицины значительно возрос интерес к биосовместимым и биоразлагаемым полимерным материалам, которые выполняют каркасную функцию или служат носителями лекарственных препаратов [1–4]. В связи с этим открываются широкие перспективы для исследования высокомолекулярных соединений, включая биополимеры.

Отдельно стоит отметить материалы на основе многокомпонентных систем, применение которых позволяет создавать изделия с новыми и улучшенными синергетическими свойствами, расширить сферу использования полимерных материалов, распространить их на более широкий круг задач, в том числе благодаря существенному увеличению механических характеристик [5]. Полимерные композиционные материалы, как правило, представляют собой сочетание высокомолекулярной матрицы и наполнителя. Влияние наполнителя на свойства композиционного материала может быть определяющим, поэтому задача по определению механических характеристик отдельных частиц представляется актуальной.

Пористые полимерные микрочастицы, микроаэрогели, представляют отдельный интерес в качестве наполнителя для композиционных материалов. Высокая пористость и сильно разветвленная структура, с одной стороны, обуславливают механическую прочность получаемых композиций, что важно для направленного управления свойствами гидрогелевых систем [6, 7], а с другой стороны, открывают возможности для внедрения различных активных агентов [8, 9]. Кроме того, высокопористые микрочастицы показали свою эффективность при создании электрореологических жидкостей — стимул-чувствитель-

ных материалов, обратимо изменяющих свое поведение с вязкого на упругое в электрическом поле [10, 11].

Широкое распространение получила методика испытаний индивидуальных частиц на сжатие между параллельными пластинами, однако полученные экспериментальные кривые зависимости силы от перемещения не могут быть использованы для прямого определения механических характеристик материала частиц и распространены на более сложные задачи контактного взаимодействия, в частности из-за того, что в процессе испытаний частицы испытывают значительные деформации, вследствие чего необходимо учитывать геометрические (большие перемещения) и физические (большие деформации) нелинейности.

В данной работе проведено сравнение двух подходов к моделированию механического поведения материала индивидуальных пористых частиц диацетата целлюлозы, PEDOT:PSS и хитозана в конечно-элементном программном комплексе ANSYS Workbench. Независимо от размера полученные частицы обладают преимущественно сферической формой. Предположение о характере поведения материала делается на основе результатов растровой электронной микроскопии и характера деформирования частиц в процессе и после испытаний. Таким образом, были сделаны предположения об изотропном с билинейной диаграммой деформирования поведении материала частиц диацетата целлюлозы и PEDOT:PSS и о гиперупругом поведении частиц хитозана, для моделирования которого были выбраны две модели, описывающие поведение несжимаемых материалов при больших обратимых деформациях (нео-Гука и Йо 2-го порядка), а также две модели, описывающие поведение сжимаемых пен при больших обратимых деформациях (Блатца–Ко и пены Огдена 3-го порядка). При конечно-элементном моделировании процесса сжатия частиц между параллельными пластинами материал пластин предполагался абсолютно жестким. Использованы следующие граничные условия: нижняя пластина закреплена по всем степеням свободы, к верхней пластине прикладывается вертикальное перемещение. При построении сетки использован конечный элемент PLANE183, размер элемента определялся по результатам теста на сходимость. Для моделирования контакта без трения использован расширенный метод Лагранжа. Решение задачи обратного проектирования и верификация полученных характеристик проведены для результатов, полученных на частицах другого диаметра. Построены диаграммы деформирования, а также расчетные кривые в координатах «сила–перемещение» для всех исследуемых материалов.

Верификация полученных моделей деформирования показала удовлетворительное соответствие между результатами численного и натурального экспериментов на сжатие. Данные модели единым образом реализуют свойства материалов для частиц различного диаметра, а предложенный подход к решению нелинейных задач прогнозирования механического отклика пористых частиц перспективен для моделирования механики более сложных систем.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Оптика» и «Полимер» НИЦ «Курчатовский институт» за возможность проведения исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sedush N. G., Kadina Y. A., Razuvaeva E. V., Puchkov A. A., Shirokova E. M., Gomzyak V. I., Kalinin K. T., Kulebyakina A. I., Chvalun S. N.* // *Nanobiotechnology Reports*, 2021. Vol. 16. P. 421–438.
2. *Demina V. A., Sedush N. G., Goncharov E. N., Krashenninnikov S. V., Krupnin A. E., Goncharov N. G., Chvalun S. N.* Biodegradable nanostructured composites for surgery and regenerative medicine // *Nanobiotechnology Reports*, 2021. Vol. 16. P. 2–18.
3. *Tenchurin T. K., Rodina A. V., Saprykin V. P., Gorshkova L. V., Mikhutkin A. A., Kamyshinsky R. A., Yakovlev D. S., Vasiliev A. L., Chvalun S. N., Grigoriev T. E.* // *Polymers — Basel*, 2022. Vol. 14. P. 4352.
4. *Kuznetsova E. V., Sedush N. G., Puchkova Y. A., Aleshin S. V., Yastremsky E. V., Nazarov A. A., Chvalun S. N.* // *Polymers — Basel*, 2023. Vol. 15. P. 2296.
5. *Okada A., Usuki A.* // *Macromol. Mater. Eng.*, 2006. Vol. 291. P. 1449–1476.
6. *Vasilyev A. V., Kuznetsova V. S., Bukharova T. B., Osidak E. O., Grigoriev T. E., Zagoskin Y. D., Nedorubova I. A., Domogatsky S. P., Babichenko I. I., Zorina O. A., Kutsev S. I., Chvalun S. N., Kulakov A. A., Losev F. F., Goldshtein D. V.* // *Polymers — Basel*, 2021. Vol. 13. P. 3974.
7. *Zagoskin Y. D., Sergeeva Y. E., Fomina Y. S., Sukhinov D. V., Malakhov S. N., Osidak E. O., Khramtsova E. A., Gotovtsev P. M., Chvalun S. N., Grigoriev T. E.* // *Biomimetics*, 2023. Vol. 8. P. 565.
8. *Nedorubova I. A., Bukharova T. B., Mokrousova V. O., Khvorostina M. A., Vasilyev A. V., Nedorubov A. A., Grigoriev T. E., Zagoskin Y. D., Chvalun S. N., Kutsev S. I., Goldshtein D. V.* // *Int. J. Mol. Sci.*, 2022. Vol. 23. P. 14720.
9. *Bukharova T. B., Nedorubova I. A., Mokrousova V. O., Meglei A. Y., Basina V. P., Nedorubov A. A., Vasilyev A. V., Grigoriev T. E., Zagoskin Y. D., Chvalun S. N., Kutsev S. I., Goldshtein D. V.* // *Cells*, 2023. Vol. 12. P. 1762.
10. *Kuznetsov N. M., Kovaleva V. V., Zagoskin Y. D., Vdovichenko A. Yu., Malakhov S. N., Yastremsky E. V., Kamyshinsky R. A., Grigoriev T. E., Chvalun S. N.* // *Nanobiotechnology Reports*, 2021. Vol. 16. P. 840–846.
11. *Kuznetsov N. M., Kovaleva V. V., Volkov D. A., Zagoskin Y. D., Vdovichenko A. Yu., Malakhov S. N., Bakirov A. V., Yastremsky E. V., Kamyshinsky R. A., Stupnikov A. A., Chvalun S. N., Grigoriev T. E.* // *Polym. Advan. Technol.*, 2022. Vol. 33. P. 3643–3657.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10081).

СИНТЕЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА НОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ КОМПЛЕКС Ti^{4+} С ТРИДЕНТАТНЫМ ФЕНОКСИМИННЫМ ЛИГАНДОМ

Ришина¹ Л. А., Kissin² Y. V., Лалаян¹ С. С., Крашенинников¹ В. Г.,
Гусаров¹ С. С., Заболотнов¹ А. А., Гулин¹ А. А., Тускаев³ В. А.,
Гагиева³ С. Ч., Булычев³ Б. М.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail rishina@polymer.chph.ras.ru

²Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology,
NJ 08854, USA, e-mail: ykissin@scarletmail.rutgers.edu

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Москва, e-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-69

EDN: NVQHUY

Поиск новых катализаторов для синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является актуальной задачей как с научной, так и с практической точки зрения. В данной работе мы приводим результаты исследования синтеза полимеров этилена и сополимеров этилена с гексен-1, октен-1 и децен-1 на новом постметаллоценовом комплексе Ti^{4+} с (O,N,O)-тридентатным феноксииминным лигандом ($LTiCl_2$) (см. схему). В качестве сокатализатора использовали бинарный активатор $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ при $[Al]/[Mg] \sim 3$ [1, 2]. Комбинации $LTiCl_2$ с другими активаторами, такими как $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i-C_5H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$ и MAO, были каталитически не активны.

Продукты реакций — линейный кристаллический полиэтилен (ПЭ) и сополимеры этилена с алкенами (Э/Алк сополимеры), которые содержат ~ 0,3–1 % (мол.) алкена-1. По данным ЯМР ^{13}C , все звенья алкена-1 в цепях Э/Алк сополимеров изолированы: –Э–Алк–Э–. Выход ПЭ и Э/Алк сополимеров составил ~ 1700 и ~ 800–1200 кг·(моль $Ti \cdot ч$)⁻¹ соответственно (толуол, $T = 35$ °C, $P_E \sim 5$ атм). Как видно из рис. 1, скорость реакции быстро падает в реакции полимеризации этилена, но относительно стабильна в реакциях сополимеризации.

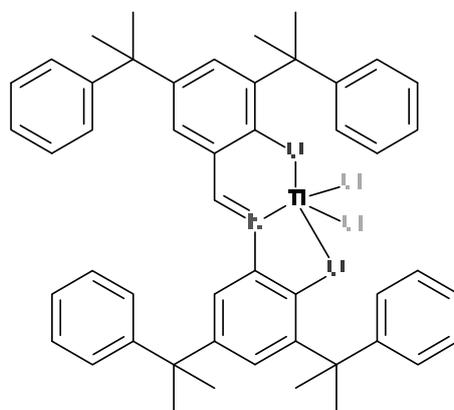


Схема. Структура комплекса бис[N-(3,5-дикумилсалицилиден)–(4,6-дикумилокси-фенил)иминато]TiCl₂ ($LTiCl_2$)

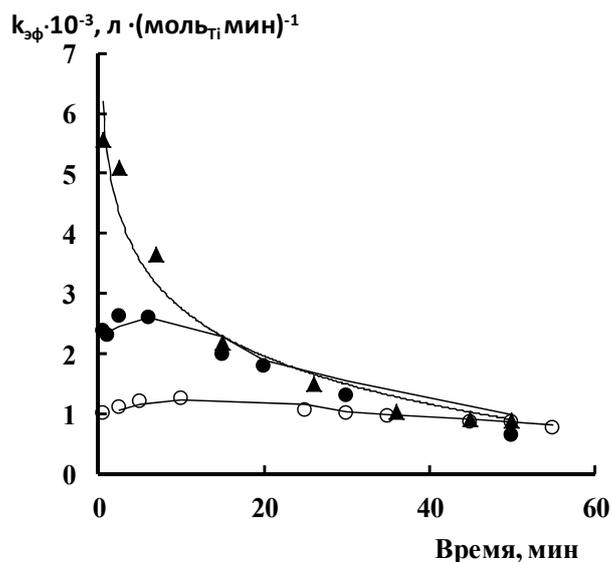


Рис. 1. Кинетика расхода этилена в реакциях полимеризации (▲) и сополимеризации с гексен-1: ● — $C_{Г}^{МОН} = 0,8 \text{ М}$; ○ — $C_{Г}^{МОН} = 1,6 \text{ М}$

Таблица 1. Молекулярные массы M_w и молекулярно-массовые распределения (ММР) ПЭ сополимеров этилена с алкенами-1

Полимер	$C_{Алк}^{сопол}$, %(мол.)	H , дл/г	M_v	M_n	M_w	M_w/M_n
ПЭ	0	19,3	$3,10 \cdot 10^6$	$7,29 \cdot 10^5$	$2,65 \cdot 10^6$	3,6
Этилен/гексен-1	~ 0,3	12,1	$1,63 \cdot 10^6$	$3,46 \cdot 10^5$	$1,44 \cdot 10^6$	4,2
	~ 0,4	10,0	$1,26 \cdot 10^6$	$3,55 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^6$	4,5
Этилен/октен-1	~ 0,3	12,0	$1,62 \cdot 10^6$	$5,02 \cdot 10^5$	$1,86 \cdot 10^6$	3,7
	~ 0,4	13,4	$1,88 \cdot 10^6$	$3,25 \cdot 10^5$	$1,34 \cdot 10^6$	4,1
Этилен/децен-1	1,0	8,7	$1,05 \cdot 10^6$	$3,02 \cdot 10^5$	$1,44 \cdot 10^6$	4,8

Как ПЭ, так и все Э/Алк сополимеры имеют очень высокие значения молекулярной массы (ММ) ($M_w > 1 \cdot 10^6$) (табл. 1).

Разложение кривых гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на компоненты Флори (полимеры, которые создаются одним типом активных центров) показало, что все исследуемые материалы состоят из трех компонентов, два из которых имеют высокую M_w (компонент II с $M_w = (1,0-1,4) \cdot 10^6$ и компонент III с $M_w = (2-4) \cdot 10^6$), а также небольшой компонент I с низкой M_w (рис. 2). Существенная разница в значениях M_w ПЭ и сополимеров связана с тем, что значения M_w компонентов Флори II и III в сополимерах примерно в 2 раза ниже, чем в ПЭ. В сополимерах также значительно ниже содержание компонента III (компонента с наибольшей ММ). Сравнение этих результатов с кинетикой полимеризации позволяет предположить, что активные центры, производящие компонент III, менее стабильны, чем центры, производящие компонент II.

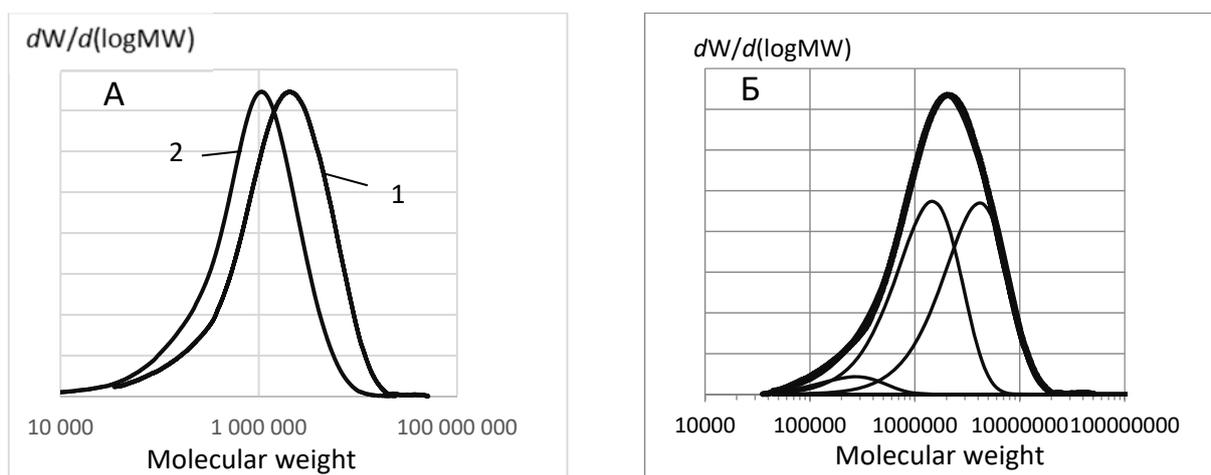


Рис. 2. Массово-молекулярное распределение ПЭ, полученного на комплексе $LTiCl_2$: (А) ГПХ ПЭ (1) и этилен/октен-1 сополимера с $C_{окт}^{сополл} \sim 0,4 \%$ (мол.) (2); (Б) разделение кривой ГПХ ПЭ (точки) на компоненты Флори (тонкие линии)

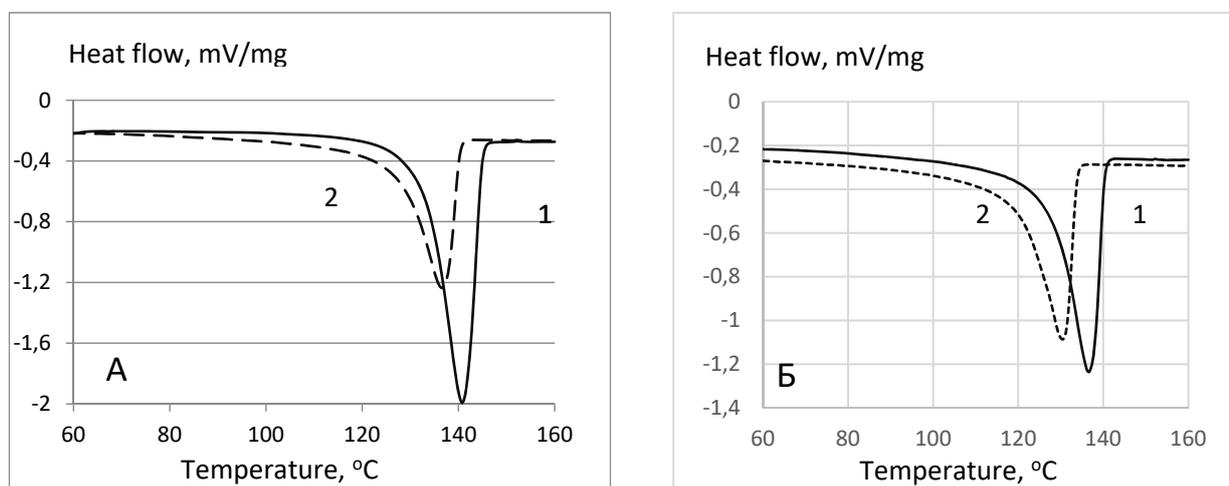


Рис. 3. Кривые плавления ДСК полимеров этилена: (А) ПЭ, первое (1) и второе (2) плавление; (Б) кривые второго плавления ПЭ (1) и этилен/децен-1 сополимера (2)

В отличие от композиционно неоднородных сополимеров, полученных на гетерогенных катализаторах Циглера–Натта, которые имеют широкие пики плавления, пики плавления сополимеров, полученных с использованием $LTiCl_2$, узкие и имеют ту же форму и ширину, что и пики плавления ПЭ (рис. 3). Это характерно для плавления полимеров с однородным композиционным распределением, таких как сополимеры, полученные на металлоценовых катализаторах.

Кривая деформации ПЭ, полученного на $LTiCl_2$, типична для СВМПЭ, у полимера отсутствует выраженный предел текучести (рис. 4). Прочность на разрыв образца ПЭ близка к этому значению для коммерческих марок СВМПЭ. Сополимеры этилена с алкенами имеют выраженный предел текучести и значительно более высокое относительное удлинение при разрыве (табл. 2). При этом значение модуля упругости Юнга остается достаточно высоким и находится в пределах значения этого параметра для коммерческих марок СВМПЭ с подобной ММ.

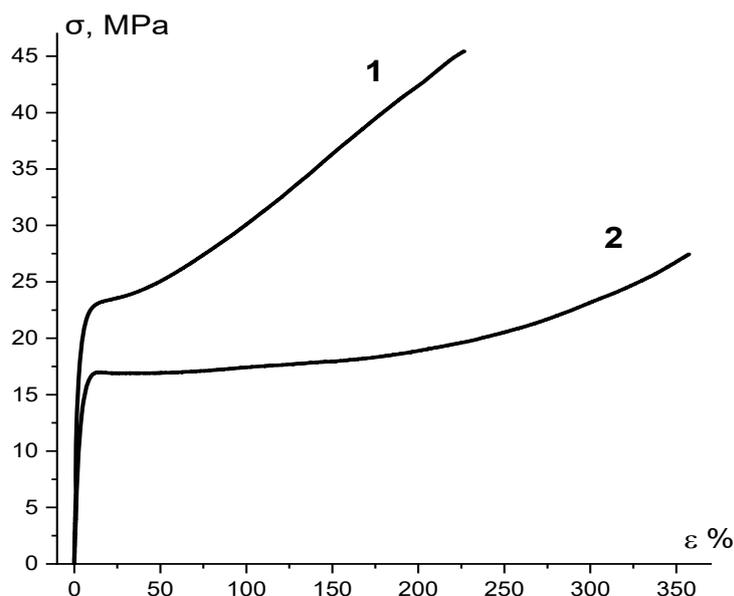


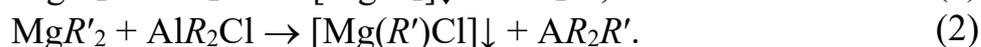
Рис. 4. Кривые деформации ПЭ и этилен/октен-1 сополимера с содержанием октена-1 ~ 0,4 %(мол.)

Таблица 2. Механические характеристики ПЭ и Э/Алк сополимеров

Полимер	$C_{\text{Алк}}^{\text{сопол}}$, %(мол.)	E_{Young} , МПа	σ_y , МПа	ϵ_y , %	σ_{br} , МПа	ϵ_{br} , %
ПЭ	0	840	—	—	44	220
Этилен/гексен-1	0,3	590	18	16	28	360
Этилен/октен-1	0,4	560	17	14	28	360
Этилен/децен-1	1,0	410	16	24	19	260

Наши данные показывают, что комплекс $LTiCl_2$ с (O,N,O)-тридентатным феноксииминным лигандом может быть превращен в катализатор полимеризации алкенов только в том случае, если он активирован бинарным сокатализатором $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$.

Возможны несколько реакций $Mg(C_4H_9)_2$ в этой многокомпонентной системе. Во-первых, $Mg(C_4H_9)_2$ быстро реагирует с $Al(C_2H_5)_2Cl$ с образованием высокодисперсного $MgCl_2$, поверхность которого содержит кислотные центры Льюиса и может превращать комплексы Ti в высокоактивные нанесенные катализаторы полимеризации:



Другим возможным путем активации $LTiCl_2$ может быть образование ионных пар [3, 4]:



Такие ионные пары также могут превращать $LTiCl_2$ в центры полимеризации:



Все продукты полимеризации этилена, полученные с использованием $LTiCl_2$, имеют относительно узкое ММР. Компоненты Флори II и III составляют 90%–95% полимерного продукта. Если учитывать только эти компоненты, то соотношение M_w/M_n для полимеров будет находиться в диапазоне от 2,6 (ПЭ) до 2,4 (Э/Алк сополимеры), что является типичным для ПЭ, получаемого с использованием гомогенных металлоценовых катализаторов в реакциях при относительно низких соотношениях $[Al]/[переходный\ металл]$ (340–360 в нашем случае). Кривые плавления всех исследованных сополимеров узкие и имеют форму, характерную для плавления сополимеров с однородным композиционным распределением, таких как сополимеры, полученные с использованием металлоценовых катализаторов. Эти соображения делают более вероятным второй возможный путь образования активного центра (через реакции (3)–(5)).

Таким образом, новая каталитическая система, состоящая из комплекса Ti^{4+} с (O,N,O)-тридентатным феноксимином лигандом и двухкомпонентного активатора — комбинации двух металлоорганических соединений AlR_2Cl и MgR_2 эффективна для синтеза сверхвысокомолекулярных полимеров этилена и сополимеров этилена с алкенами-1. Преимуществами системы являются простота и низкая стоимость синтеза прекатализатора, использование дешевого активатора и высокая производительность в реакциях полимеризации. Катализатор позволяет получать сверхвысокомолекулярные полимеры этилена и сополимеры этилена с алкенами-1, механические свойства которых аналогичны свойствам коммерческого СВМПЭ, получаемого на титан-магниевых катализаторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kissin Y. V.* // J. Polym. Sci. Pol. Phys., 2011. Vol. 49. P. 195.
2. *Пушина Л. А., Kissin Y. V., Гагиева С. Ч., Лалаян С. С.* // Хим. Физика, 2019. Т. 38. № 9. С. 14.
3. *Atwood J. L., Stucky G. D.* // J. Am. Chem. Soc., 1969. Vol. 91. No. 10. P. 2538.
4. *Gizbar H., Vestfrid Y., Chusid O., Gofer Y., Gottlieb H. E., Marks V., Aurbach D.* // Organometallics, 2004. Vol. 23. No. 16. P. 3826.

Авторы благодарны А. А. Антонову за запись ЯМР ^{13}C спектров образцов полимеров (ФИЦ ИК СО РАН). Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН.

СИНДИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В МОДЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $Ti(Oi-C_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$, МОДИФИЦИРОВАННОЙ 2,6-ДИМЕТИЛПИРИДИНОМ

Ришина¹ Л. А., Kissin² Y. V., Лалаян¹ С. С., Крашенинников¹ В. Г.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail rishina@polymer.chph.ras.ru

²Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology,
NJ 08854, USA, e-mail: ykissin@scarletmail.rutgers.edu

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-70

EDN: ZAQNJQ

Изучено модифицирующее действие 2,6-диметилпиридина (2,6-ДМП) (лутидина) на активность и стереоспецифичность каталитической системы $Ti(Oi-C_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ в реакциях полимеризации пропилена. Ранее было показано, что эта система является удобным инструментом для изучения влияния модификаторов на катализаторы Циглера–Натта 4-го поколения [1]. Полимеризацию проводили в толуоле при 50 °С, при давлении ~ 4 атм в течение 3 ч (табл. 1).

Все полимеры фракционировали кипящим *n*-гептаном на две фракции: растворимую в горячем гептане аморфную фракцию, которая составляет основную часть полимерного продукта, и нерастворимую кристаллическую изотактическую фракцию, содержание которой не превышает 6%–8%.

Модификатор существенно не влиял на работу изоспецифических активных центров: выход фракций кристаллических полимеров, полученных с 2,6-ДМП и без него, был примерно одинаков: ~ 20 и ~ 23 кг/(моль_{Ti} C_{Pr}) соответственно. Структурные характеристики этих фракций типичны для полипропилена (ПП) со средней степенью изотактичности. В инфракрасных (ИК) спектрах полимеров отсутствуют следы длинных синдиотактических последовательностей.

Добавление 2,6-ДМП к модельному катализатору приводило к значительному снижению производительности активных центров, ответственных за образование растворимой аморфной фракции. Выход аморфной фракции ПП, полученного в присутствии 2,6-ДМП, снижался в > 3 раза.

Таблица 1. Полимеризация пропилена на системе $Ti(Oi-C_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2-2,6-DMP^*$

[2,6-ДМП]/[Ti]	Выход, кг/моль _{Ti}	Выход, кг/(моль _{Ti} C _{Pr})	Нерастворимая фракция, %	Выход, нерастворимой фракции, кг/(моль _{Ti} C _{Pr})	Выход, растворимой фракции, кг/(моль _{Ti} C _{Pr})
0	554	334	6,0	20	314
0**	336	205	7,7	16	189
2,1	224	138	—	—	—
3,9	190	118	20	23	94

*[Ti] = (3,5–7,0)·10⁻² ммоль; [Al]/[Mg] = 3,0–3,5; [Al]/[Ti] = 270–280.

**Время реакции 60 мин.

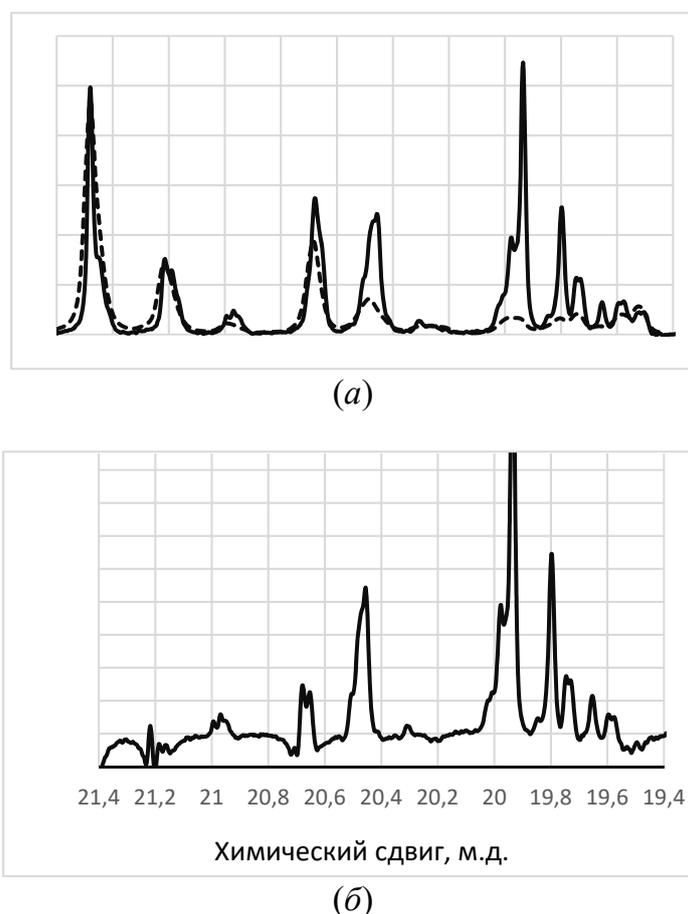


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C ПП в области CH_3 : (а) спектры полимера, полученного с 2,6-ДМП (сплошные кривые) и без 2,6-ДМП (штриховые кривые); (б) спектр синдиотактического компонента

На рис. 1, а приведены спектры ЯМР ^{13}C образцов ПП, полученных с 2,6-ДМП и без него. Спектр ПП, полученного на немодифицированном катализаторе, содержит сигналы пентад *mmmm* (при 21,48 м.д), *mmmr* (при 21,22 м.д) и несколько сигналов различных нерегулярных пентад. В спектре ПП, полученного в присутствии 2,6-ДМП, наряду с сигналами тех же самых изотактических и нерегулярных пентад присутствуют сигналы длинных синдиотактических последовательностей *rrrrrr* (при 19,93 м.д). Количество изотактических и синдиотактических последовательностей в полимерной цепи — 29% и 40% соответственно. При этом нерастворимая фракция такого полимера в основном содержит только длинные изотактические последовательности ($[mmmm] + [mmmr] = 66\%$); содержание синдиотактических последовательностей в ней очень мало: $[rrrr] < 9\%$.

Для выделения синдиотактического компонента спектр ЯМР ^{13}C полимера, полученного без 2,6-ДМП, был вычтен из спектра полимера, синтезированного с использованием 2,6-ДМП. Разностный спектр, представленный на рис. 1, б, — типичный спектр синдиотактического ПП со средне-низкой степенью синдиотактичности: $[rrrr] \sim 46\%$; $[rrr] \sim 64\%$.

Сравнение теоретических и экспериментальных значений содержания различных последовательностей в синдиотактическом компоненте ПП показывает,

что синдиоспецифические активные центры в катализаторе $Ti(Oi-C_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ -2,6-ДМП в основном работают в соответствии с единичной ошибкой в стереоконтроле (уравнения (1)–(3)) [2].

Единичная ошибка в стереоконтроле:



Две расположенные близко стерические ошибки этого типа:



Добавление 2,6-ДМП к модельному катализатору приводило к постепенному увеличению M_w ПП и расширению его молекулярно-массового распределения (ММР) (табл. 2).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов ПП, полученных на системе $Ti(Oi-C_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ -2,6-ДМП

[2,6-ДМП]/[Ti]	M_w	M_n	M_w/M_n
0	31600	9600	3,3
2,1	84500	11500	7,4
3,9	95600	10300	9,3
3,9 (растворимая фракция)	57800	11300	5,1
3,9 (нерастворимая фракция)	320000	68000	4,7
3,9 (синдиотактический компонент)	149600	62300	2,4

Детальный анализ данных ГПХ (рис. 2) показал, что образцы ПП, полученные с использованием 2,6-ДМП, состоят из двух компонентов. Доминирующий компонент с низкой M_w ($M_w^{\max} \sim 20\ 000$) представляет собой тот же продукт, что и полимер, полученный без 2,6-ДМП. Добавление модификатора приводит к появлению высокомолекулярного компонента с M_w в диапазоне $\sim 200\ 000$ – $1\ 000\ 000$, содержание которого увеличивается с увеличением соотношения [2,6-ДМП]/[Ti] (рис. 2, А, кривые 2 и 3). В то же время 2,6-ДМП практически не влияет на величину M_w компонента с низкой M_w , хотя его количество постепенно уменьшается.

Можно предположить, что высокомолекулярный компонент, образующийся в присутствии 2,6-ДМП, состоит из двух различных полимеров. Первый — высокомолекулярный ПП — нерастворим в горячем гептане, это полукристаллический изотактический ПП с содержанием пентад $mmmm \sim 70\%$, ($M_w \sim 320\ 000$, $M_w/M_n = 4,7$) (см. табл. 2). Растворимая фракция образцов ПП, полученная в присутствии 2,6-ДМП, также содержит полимер с высокой ММ (рис. 2, В, кривая 2). Вычитание кривой ГПХ ПП, полученного без 2,6-ДМП, из кривой ГПХ растворимой фракции, полученной при [2,6-ДМП]/[Ti] = 3,9, дает

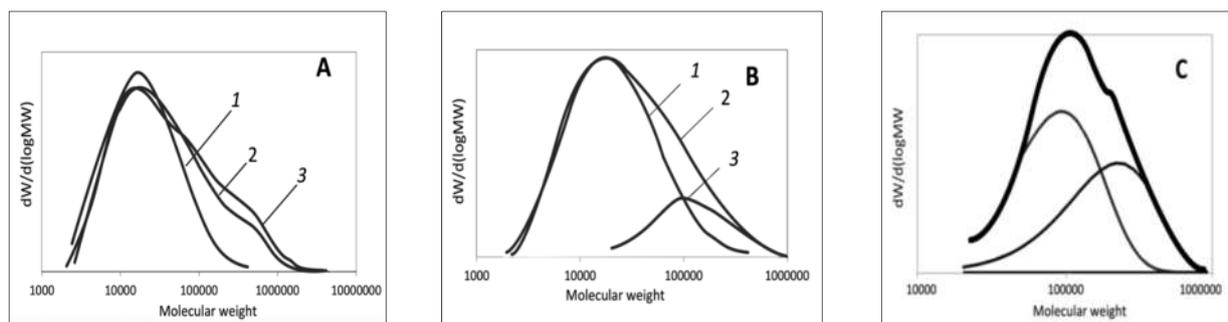


Рис. 2. Кривые ГПХ ПП: (А) полимеры, полученные без 2,6-ДМП (1), при $[2,6\text{-ДМП}]/[\text{Ti}] = 2,1$ (2) и 3,9 (3); (В) растворимые фракции ПП, полученные без 2,6-ДМП (1), при $[2,6\text{-ДМП}]/[\text{Ti}] = 3,9$ (2), и синдиотактический компонент (3); (С) разделение кривой ГПХ синдиотактического полимера на компоненты Флори

кривую ГПХ второго полимера с высокой M_w (см. рис. 2, В, кривая 3). Согласно данным ЯМР ^{13}C , этот полимер обладает средней синдиотактичностью, $[rrrr] \sim \sim 0,5$. Разделение его кривой ГПХ на компоненты Флори (см. рис. 2, С) показывает, что он образуется двумя типами активных центров, которые производят компоненты Флори с $M_w \sim 95\,000$ и $\sim 230,00$ в соотношении 1,5 : 1. Средняя M_w синдиотактического ПП составляет $\sim 150\,000 M_w$, а его ММР невелико: $M_w/M_n = 2,4$.

Анализ данных, полученных при исследовании влияния 2,6-ДМП на модельную каталитическую систему $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ в реакциях полимеризации пропилена позволяет заключить, что модификатор преобразует часть нестереоспецифических активных центров (центров, образующих атактический ПП) в синдиоспецифические центры, которые производят высокомолекулярный синдиотактический ПП с содержанием синдиопендад $> 50\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kissin Y. V., Rishina L. A., Lalayan S. S., Krashennnikov V. G. // Polym. Int., 2023. Vol. 72. P. 655–663. doi: 10.1002/pi 6519.
2. Kissin Y. V. Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts. — Amsterdam: Elsevier, 2008. Ch. 3.

Авторы благодарны А. А. Антонову за запись ЯМР ^{13}C спектров образцов ПП (ФИЦ ИК СО РАН). Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, НАСЫЩЕННЫХ В РАСТВОРАХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Рунцо^{1,2} А. И., Колосова² О. Ю., Лозинский² В. И.

¹Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва

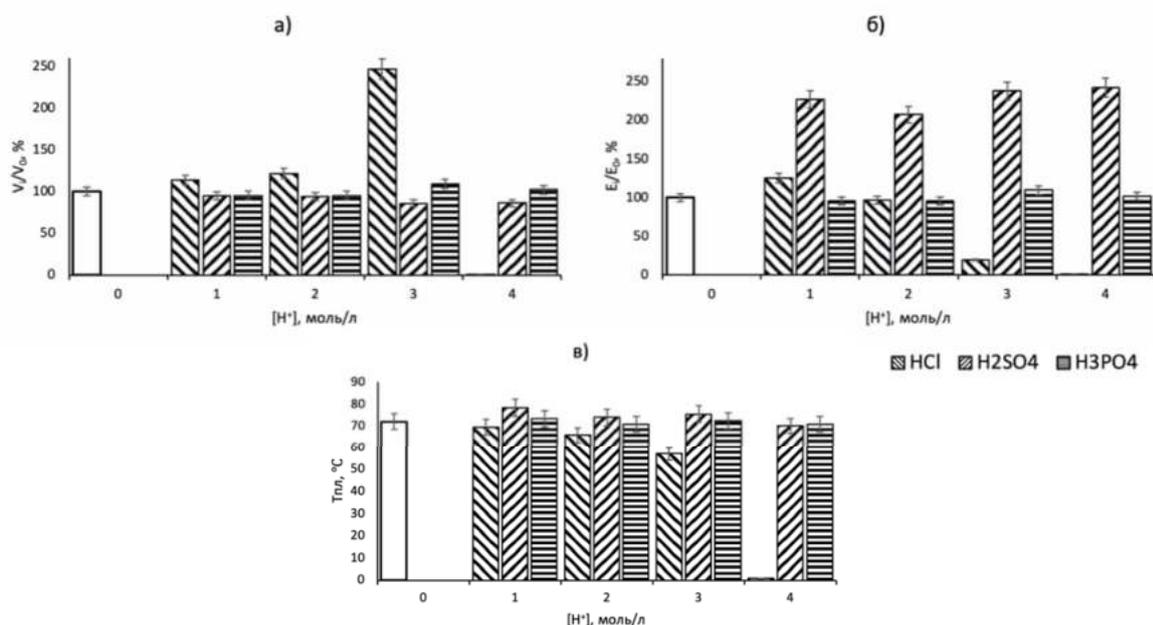
²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, e-mail: ai.runtso@yandex.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-71

EDN: ZQKKQK

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) — это упруговязкие нековалентные гели, которые образуются в процессе замораживания концентрированного раствора полимера, выдерживании в замороженном состоянии и последующем оттаивании. Криогели на основе поливинилового спирта (ПВС) представляют собой значительный интерес в различных прикладных сферах, в частности в области биотехнологий и биомедицины. Они могут использоваться в качестве носителей иммобилизованных биоаффинных лигандов, ферментов и клеток, служить гелевой основой для систем контролируемого высвобождения лекарственных препаратов, а также для создания покрытий для обработки ран и ожогов, искусственных хрящевых протезов. Кроме того, криогели могут применяться в качестве стандартов (так называемых фантомов) для калибровки магнитно-резонансных томографов и ультразвуковой техники, и не только [1–4].

В данной работе сформированные криогели ПВС были насыщены в растворах соляной, серной и ортофосфорной кислот с концентрациями протонов от 1 до 4 моль/л.



Влияние различных концентраций растворов соляной, серной и ортофосфорной кислот на физико-химические характеристики криогелей ПВС: (а) зависимость объема; (б) зависимость модуля упругости; (в) зависимость температуры плавления

После выдерживания в течение трех суток у образцов были оценены геометрические размеры, модули упругости и температуры плавления. Далее насыщенные кислотой криогели ПВС были отмыты избытком дистиллированной воды. У «отмытых» КГПВС вновь были оценены физико-химические характеристики (см. рисунок).

Показано, что насыщение криогелей ПВС в неорганических кислотах приводит к изменению физико-химических свойств, которые не восстанавливаются до исходного состояния после отмывания образцов. При этом отмечено, что неорганические кислоты по-разному влияют на физико-химические свойства КГПВС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В. И., Сахно Н. Г., Дамикалн Л. Г., Бакеева И. В., Зубов В. П., Курочкин И. Н., Курочкин И. И. // Коллоидный ж., 2011. Т. 73. № 2. С. 225–234.
2. Lozinsky V. I., Plieva F. M. // Enzyme Microb. Tech., 1998. Vol. 23. P. 227–242.
3. Chen Ya-N., Jiao Ch., Zhao Y., Zhang J., Wang H. // ACS Omega, 2018. Vol. 3. P. 11788–11795.
4. Lozinsky V. I., Zubov A. L., Titova E. F. // Enzyme Microb. Tech., 1996. Vol. 18. P. 561.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА И ХЕЛАТИРОВАННЫХ АЛКОКСИАЛЮМОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Семенов А. В., Жуков А. М., Юрков Г. Ю., Солодилов В. И.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: seten9856@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-72

EDN: ZRZGXS

Работа направлена на создание магнитных композиционных материалов на основе керамики и наночастиц феррита кобальта. Исследовано влияние условий трансформации керамобразующих олигомеров на магнитные свойства композиций. Ожидается, что у таких материалов будет множество потенциальных применений, в том числе в решении задач электромагнитной совместимости.

На базе нестабильных химически активных органических соединений алюминия сотрудниками ГНИИХТЭОС разработан метод синтеза гидролитически устойчивых в атмосфере воздуха керамообразующих органоалюмоксанов — хелатированных алкоксиалюмоксановых олигомеров (ХААО). Отсутствие связи Al–С в ХААО снижает реакционную способность данных соединений по отношению к кислороду и влаге воздуха и позволяет работать с ними в атмосфере воздуха, а не только в инертной атмосфере, что значительно упрощает процесс получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) на его основе. Поскольку ХААО являются керамообразующими олигомерами, то их использование для получения компонентов ПКМ обеспечивает совершенную структуру, улучшенные физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых на их основе керамокомпозитов.

Наночастицы CoFe_2O_4 (CFO) синтезировали методом совместного осаждения растворов солей кобальта и железа. Два водных раствора $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивали в стехиометрических количествах в деионизированной воде. В приготовленный раствор солей по каплям добавляли раствор гидроксида натрия при перемешивании до образования осадка и доведения водородного показателя раствора, равного $\text{pH} = 12$. Образовавшуюся водную суспензию перемешивали в течение еще 1 ч для гомогенизации системы при температуре 70°C .

Композиционные материалы на основе ХААО и CFO были получены методом смешения. Спиртовой раствор наночастиц феррита кобальта смешивали со спиртовым раствором хелатированного алкоксиалюмоксанового олигомера и перемешивали в течение 2 ч. Для серии образцов, которые в дальнейшем обжигали в среде аргона, перемешивание проводили также в среде аргона.

Частицы обладают преимущественно сферической формой и склонны к агломерации. Распределение частиц по размерам находится в диапазоне от 10,5 до 14 нм (рис. 1).

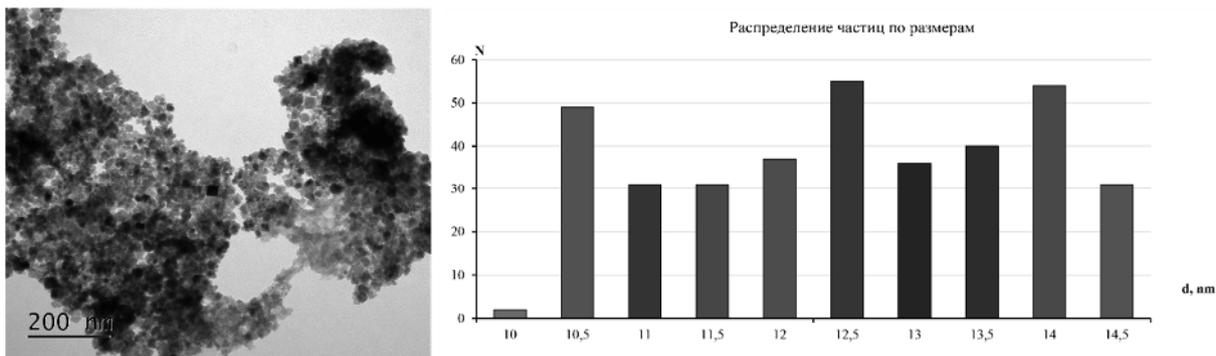


Рис. 1. ПЭМ микрофотография и распределение по размерам наночастиц CFO

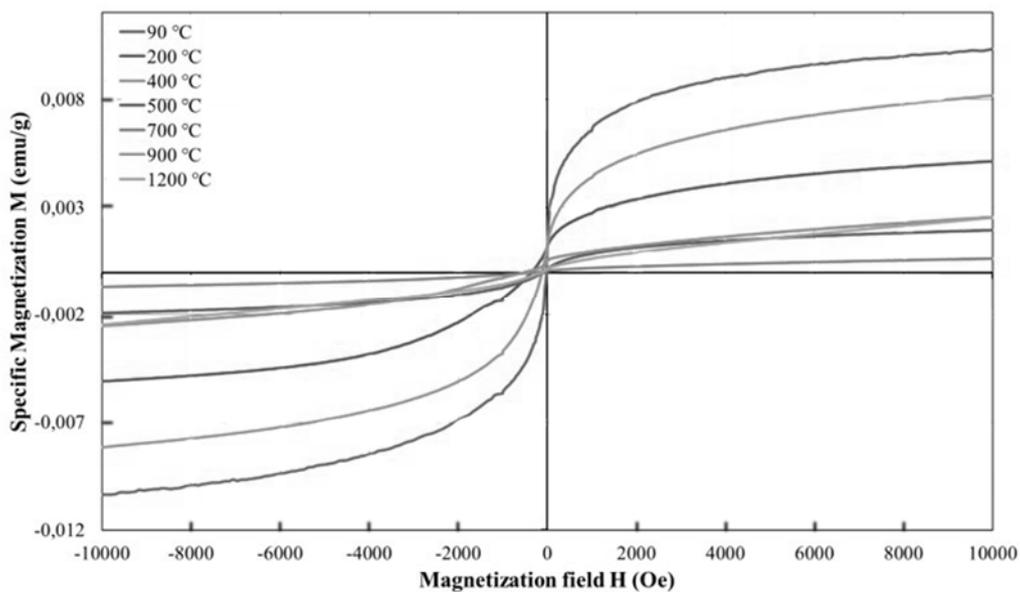
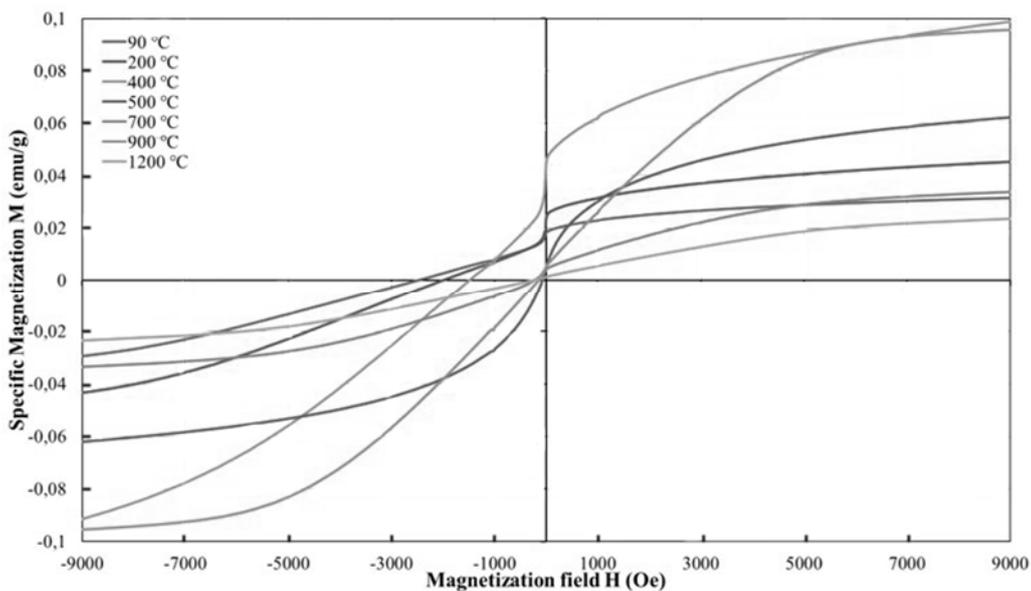


Рис. 2. Кривые размагничивания образцов, отожженных в аргоне (а) и на воздухе (б)

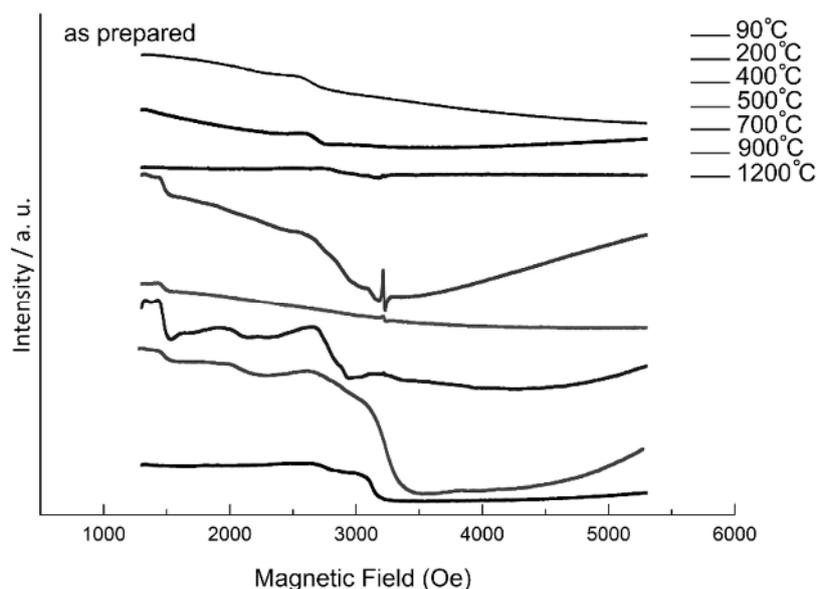
Измерения статической намагниченности образцов алюмооксидной керамики с наночастицами феррита кобальта показали (рис. 2) пониженное значение намагниченности насыщения (в пересчете на массу образца) при комнатной температуре по сравнению с объемным ферритом кобальта (80 эме/г) и максимальными значениями намагниченности для наночастиц феррита кобальта, синтезированных сонохимическим методом (40 и 80 эме/г) или методом соосаждения в водном растворе мочевины в присутствии олеиновой кислоты как стабилизатора (20 эме/г).

Относительное уменьшение удельной намагниченности в нанокompозитных образцах, полученных в нашей работе, объясняется как уменьшением весовой доли магнитной фазы в образцах, так и присутствием аморфных (или с ухудшенным кристаллическим порядком) магнитных фаз, для которых характерно существенное снижение величины намагниченности по сравнению с кристаллическими аналогами. Механизм влияния температуры отжига на магнитные свойства, по-видимому, нетривиальный, так как в экспериментах наблюдается как усиление магнитных свойств (увеличение намагниченности и коэрцитивной силы) с ростом температуры отжига, так и ослабление (например, уменьшение величины магнитного момента на атом с увеличением температуры отжига).

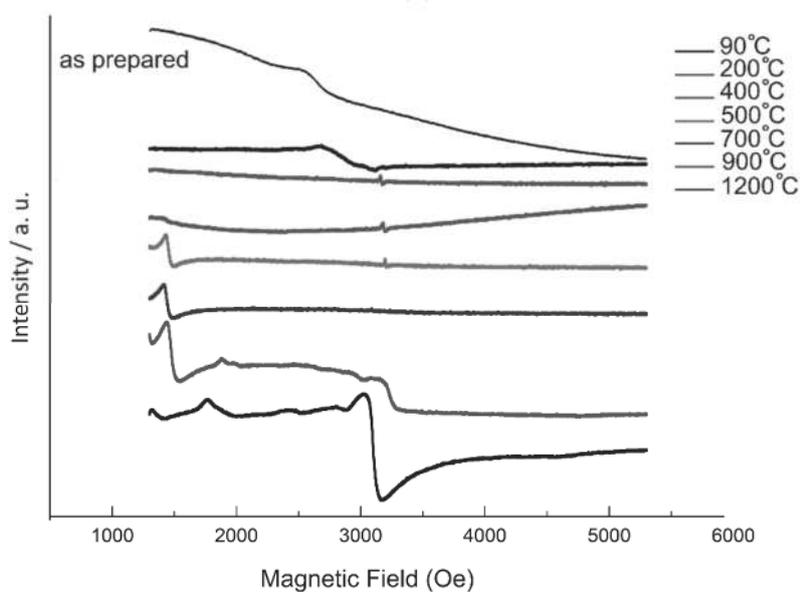
При отжиге в аргоне (рис. 2, а) максимальная намагниченность в поле 9 кЭ насыщения, которая может служить оценкой для намагниченности насыщения, достигаемой в значительно больших магнитных полях (около 20 кЭ, возрастает при увеличении температуры отжига от 90 до 400 °С. При дальнейшем увеличении температуры отжига намагниченность насыщения монотонно уменьшается (см. рис. 2, а). Исключение составляет образец 900Ar, намагниченность насыщения которого резко возрастает до значения, аналогичного образцу 400Ar. Остаточная намагниченность заметно отлична от нуля только при температурах отжига, меньших 500 °С. Интересно, что для процессов размагничивания, характеризующихся ненулевой остаточной намагниченностью, намагниченность релаксирует (нестационарна) в нулевом внешнем поле, на что указывают почти вертикальные участки кривых $M(H)$ для этих случаев. Это дополнительное свидетельство существования магнитоаморфных фаз в изучаемых образцах.

При отжиге на воздухе (см. рис. 2, б) намагниченность на порядок меньше по сравнению с образцами, подвергнутыми отжигу в аргоне. При этом остаточная намагниченность близка к нулю для всех температур отжига. С ростом температуры отжига намагниченность насыщения уменьшается, стабилизируясь на низком уровне при температурах отжига выше 900 °С.

Данные статической магнитометрии можно интерпретировать следующим образом. Во-первых, малая величина намагниченности насыщения (более чем в 100 раз меньше значения, соответствующего макроскопическим образцам феррита кобальта) указывает на значительную степень дефектности структуры наночастиц, обусловленную либо заменой магнитных атомов на немагнитные, либо нарушением межатомных связей, ответственных за обменное магнитное взаимодействие. Во-вторых, малая величина остаточной намагниченности предполагает кроме однодоменности частиц уменьшенную величину энергии магнитной



(a)



(б)

Рис. 3. Спектры ЭПР для образцов, отожженных в аргоне (а) и на воздухе (б)

анизотропии. И в-третьих, не очень большая (примерно 10 кЭ) величина внешнего магнитного поля выхода на насыщение намагниченности позволяет исключить предположение, что слабый магнетизм исследованных образцов можно описать в рамках парамагнетизма. Для парамагнетиков в области использованных в наших экспериментах магнитных полей должна наблюдаться линейная зависимость намагниченности от внешнего поля. Наличие секстета в мессбауровских спектрах также подтверждает наличие магнитоупорядоченных областей. Таким образом, магнитный отклик исследованных образцов обусловлен суперпозицией суперпарамагнитного и парамагнитного вклада. Это подтверждают результаты исследования образцов, подвергнутых отжигу в аргоне и в воздухе, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (рис. 3).

На рис. 3, *a* показаны спектры ЭПР образцов, отождествленных в атмосфере аргона. Самый узкий сигнал, хорошо видный на спектре ЭПР образца 400Ar, характеризуется значением g -фактора 2,00, характерным для изолированных парамагнитных центров (например, Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии). Сдвинутый в область низких полей (резонансное поле равно примерно 2800 Э) относительно широкий сигнал с $g = 2,1$ характерен для суперпарамагнитных наночастиц феррита кобальта. Сигнал в магнитном поле около 1500 Э ($g = 4,3$) может относиться к парамагнитному иону железа Fe^{3+} в низкосимметричном окружении. И, наконец, широкая нерезонансная линия на спектре ЭПР образца 400Ar может относиться либо к наночастицам в блокированном магнитном состоянии (т. е. с размером, большим диаметра блокировки), либо к агломерату суперпарамагнитных частиц с сильным магнитным межчастичным взаимодействием. Отметим, что широкая нерезонансная линия ЭПР отмечается в образце с наибольшими значениями намагниченности насыщения и остаточной намагниченности (см. рис. 2, *a*). Аномальное увеличение намагниченности насыщения (при нулевой остаточной намагниченности), отмечаемое для кривой $M(H)$ образца 900Ar (см. рис. 2, *a*), проявляется заметным увеличением компоненты ЭПР спектра, характерной для суперпарамагнитных наночастиц с $g = 2,1$ (см. рис. 3, *a*).

Для спектров ЭПР образцов, отождествленных на воздухе (см. рис. 3, *б*), характерно отсутствие широких нерезонансных компонент. Исключение составляет спектр образца 400Ox, в спектре которого такая линия заметна. Это коррелирует с поведением кривых $M(H)$ на рис. 2, *б*, для которых тенденция уменьшения намагниченности насыщения при увеличении температуры отжига с 90 до 200 °С для температуры 400 °С нарушается. Заметное присутствие в спектрах ЭПР на рис. 3, *б* парамагнитных сигналов с $g = 4,3$ и вблизи $g = 2,0$, возможно, указывает на относительно большой вклад парамагнетизма в общий магнитный момент образцов, отождествленных на воздухе, что коррелирует с их существенно меньшей величиной намагниченности по сравнению с образцами, отождествленными в аргоне (см. рис. 2).

Результаты измерения статической намагниченности свидетельствуют о нескольких магнитных фазах в полученных образцах, необязательно пространственно-разделенных. Это в основном суперпарамагнитная фаза и парамагнитные центры, более выраженные в образцах с отжигом на воздухе. Обнаружены примеры немонотонного характера изменения магнитных свойств при увеличении температуры отжига, что может свидетельствовать о нескольких температурно-зависимых механизмах влияния структуры полученного материала на его магнетизм.

Авторы выражают благодарность д.ф.м.н., проф. Кокшарову Ю.А. и к.х.н., доц. Панкратову Д.А. за помощь в исследованиях. Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И КЕРАТИНА

Смыковская Р. С., Горбатова В. Н., Мединцева Т. И., Кузнецова О. П.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: sunrina29@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-73

EDN: ZSBIPL

На сегодняшний день производство полимерных композиционных материалов является прогрессирующей отраслью промышленности. Каждый год производство изделий из композитов и отдельных компонентов композиционных материалов увеличивается примерно на 10%. Особенно это касается инновационных материалов, которые обладают специальными эксплуатационными свойствами.

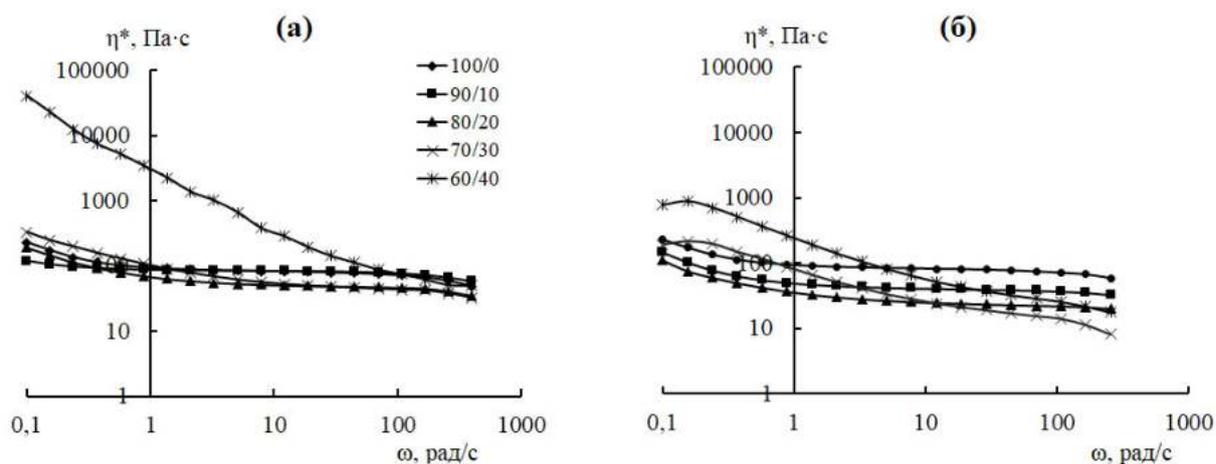
Повышенные требования к полимерным материалам и расширение областей их применения создают перспективные предпосылки для создания биоразлагаемых композитов с использованием, в частности, полилактида (ПЛ). В отличие от обычных термопластов ПЛ представляет собой биоразлагаемый алифатический полиэфир, который может использоваться либо в чистом виде для получения биоразлагаемых продуктов, либо в качестве матрицы в наполненных композитах. В свою очередь кератин, полученный из белкового концентрата куриного пера, представляет собой новый источник недорогого сырья для производства биоразлагаемых полимерных материалов.

Реологические свойства расплавов наполненных композитов являются определяющим фактором при выборе оптимальных условий их переработки. В работах [1, 2] показано, что вязкость дисперсно-наполненных композитов зависит от концентрации частиц наполнителя и их размера.

В настоящей работе для приготовления композитов были использованы ПЛ марки 4043D (NatureWorks, США), нефракционированный кератин на основе белкового концентрата из куриного пера (Россия) и фракционированный кератин с размером частиц от 0,100 до 0,315 мм. Композиты получали механическим смешением ПЛ и кератина в Plastograph® EC (Brabender, Германия) при температуре 170 °С и скорости вращения роторов 100 об/мин. Содержание кератина в смесях варьировалось от 10 до 40 %(масс.).

Реологические испытания композитов проводили методом ротационной вискозиметрии на реометре Anton Paar 702e (Австрия) с использованием измерительной системы типа пластина–пластина диаметром 25 мм. Испытание проводили в осцилляционном режиме при деформации 1% и частоте испытания от 0,1 до 400 рад/с.

Найдено, что комплексная вязкость расплавов ПЛ и композитов, содержащих до 20 %(масс.) нефракционированного кератина, практически не зависит от частоты испытаний (см. рисунок, фрейм (а)). При дальнейшем увеличении количества кератина в смеси на начальном участке кривой зависимости η^* от ω на-



Зависимости комплексной вязкости η^* от частоты ω для композитов, содержащих нефракционированный кератин (а) и фракционированный кератин с размерами частиц от 100 до 315 мкм (б). Содержание кератина от 0 до 40 % (масс.)

наблюдается монотонное снижение вязкости с ростом частоты испытания. Вязкость композитов, содержащих нефракционированный кератин, практически не зависит от его содержания. Исключением является смесь ПЛ/кератин = 60/40, вязкость которой значительно возрастает, особенно на начальном участке кривой. Существенный спад значений вязкости наблюдается в области частот вплоть до $\omega = 50$ рад/с, а в остальной области частот вязкость данной смеси совпадает с другими композитами (см. рисунок, фрейм (а)).

Зависимости динамической вязкости композитов, содержащих фракционированный кератин, от частоты испытаний имеют отличия (см. рисунок, фрейм (б)). Видно, что вязкость композитов, содержащих 10 и 20 % (масс.) кератина, немного ниже вязкости ПЛ. Наклон кривых для смесей на основе 30 и 40 % (масс.) кератина больше, чем для остальных материалов, т. е. их вязкость более резко снижается с ростом частоты. Следует отметить, что на начальном участке вязкость композита, содержащего 30 % (масс.) кератина, совпадает с вязкостью ПЛ, а при увеличении ω выше 1 рад/с заметно ниже. Повышение содержания кератина до 40 % (масс.) приводит к возрастанию вязкости композита в области частот от 0,1 до 10 рад/с по сравнению с исходным ПЛ, а при дальнейшем увеличении частоты наблюдается ее заметное снижение.

Таким образом, реологическое поведение исследованных композитов на основе ПЛ и кератина зависит от концентрации и дисперсности частиц наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Волик В. Г., Прут Э. В. // Хим. физика, 2020. Т. 39. № 5. С. 76.
2. Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Медничева Т. И., Волик В. Г., Прут Э. В., Берлин А. А. // Хим. физика, 2022. Т. 41. № 4. С. 60.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН.

ВИТРИМЕРНЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И 2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРСТИРОЛА

Хлопов С. А., Ханин Д. А., Афанасьев Е. С.,
Локшин Б. А., Барабанова А. И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН», Москва*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-74

EDN: ZYRBLG

В свете текущей эпидемиологической ситуации разработка покрытий, препятствующих прикреплению вирусов и бактерий, становится особенно важной. Особенно интересны покрытия, которые сохраняют свою эффективность на протяжении длительного времени. Такие покрытия могут быть получены из витримеров — сетчатых материалов с перестраиваемой матрицей, обладающих способностью к повторному формованию и самозаживлению. Это достигается за счет контролируемого протекания реакций межцепного обмена и сохранения количества швов в системе (рис. 1).

В данной работе мы впервые используем сополимеры 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и глицидилметакрилата (ГМА) для создания самоочищающихся витримерных покрытий. Звенья ПФС придают покрытию низкую поверхностную энергию, что делает материал гидрофобным и устойчивым к загрязнению и контаминации. В свою очередь, звенья ГМА отвечают за формирование полимерной сетки в присутствии гексагидро-4-метилфталевого ангидрида и переэтерификацию под действием катализатора цинка ацетилацетоната (ZnAA).

Получены пленки и покрытия на гладких и шероховатых подложках из сополимеров различного состава. Исследованы их морфология, химический состав, а также репеллентные свойства покрытий на ткани и механические свойства пленок.

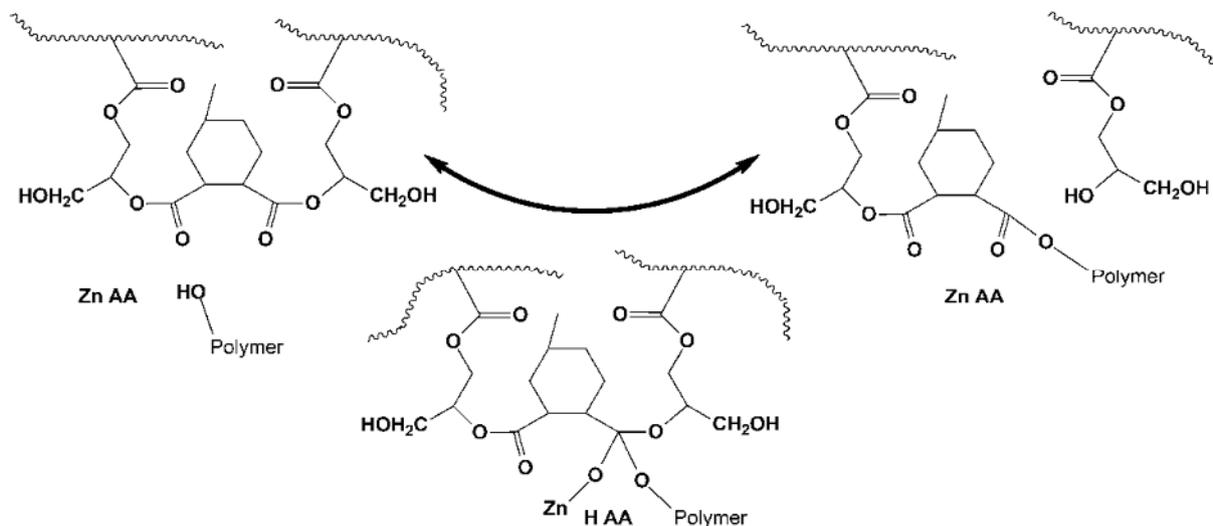


Рис. 1. Схема реакции переэтерификации

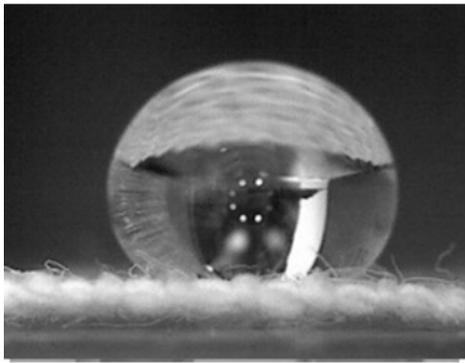


Рис. 2. Капля на обработанной сополимером ткани

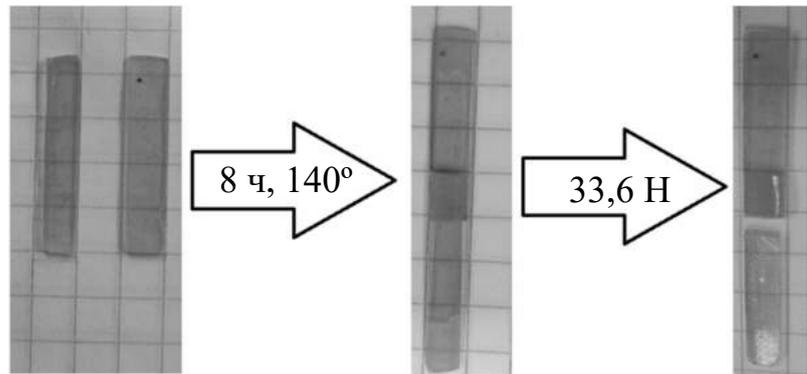


Рис. 3. Разрезанный и повторно сшитый образец

Краевой угол смачивания водой ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 125^\circ \pm 5^\circ$) у образцов ткани, обработанной сополимером, содержащим 80 %(мол.) звеньев ПФС (рис. 2), несмотря на наличие звеньев ГМА, превышает аналогичный показатель для ткани, пропитанной гомополимером ПФС ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 102^\circ$).

Прочность повторно сшитых пленок (рис. 3) на разрыв составила 33,6 Н. Разрыв не по месту сварного соединения пластин свидетельствует о высокой способности материала к самозалечиванию.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, АДСОРБИРОВАННЫХ В ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОМ ЗАЗОРЕ

Цыганков¹ Д., Вишняков^{1,2} А. М.

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, Москва

²Aramco Innovations LLC; Москва, e-mail: aleksey.vishnyakov@aramcoinnovations.com

DOI: 10.30826/POLYMERS-2025-75

EDN: WPKWMJ

Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на взаимодействия между коллоидными частицами дисперсной фазы (твердыми или жидкими, скажем, каплями или пузырьками в микроэмульсии) является фундаментальной проблемой, которая привлекает большое внимание исследователей [1, 2]. Особенно характерны линейные ПАВ с большой разницей в длине адсорбирующегося и неадсорбирующегося сегмента (рис. 1). Эту ситуацию часто называют «полимер с мобильным якорем» [3]: короткие («адсорбированные») сегменты молекул ПАВ в монослое хорошо взаимодействуют с дисперсной фазой. Они разделены на значительные расстояния друг от друга из-за энтропийного отталкивания между длинными сегментами. Длинные сегменты ведут себя как привязанные к поверхности полимерные цепочки, которые выступают в непрерывную фазу, являющуюся для них хорошим растворителем. Такие ПАВ производятся промышленным способом и применяются для стабилизации эмульсий в нефтяной промышленности.

Если частицы дисперсной фазы намного больше длины полимера, система близка к взаимодействию между двумя плоскими поверхностями, покрытыми

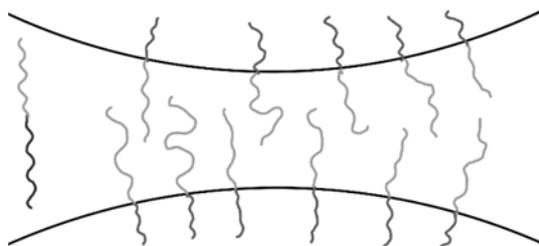


Рис. 1. Схема рассматриваемой системы: ПАВ на близко расположенных поверхностях при сильно различающихся длинах цепочек, адсорбированных на границе раздела между дисперсной и сплошной фазой, которая является хорошим растворителем для длинных сегментов.

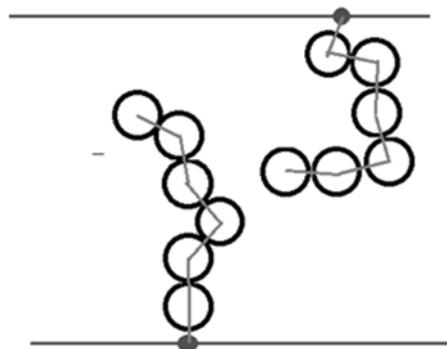


Рис. 2. Схема моделирования: короткий «адсорбирующийся» сегмент ПАВ связан к точечному якорю, который перемещается вдоль поверхности. Длинные сегменты смоделированы как последовательность гранул с отталкивательными взаимодействиями. Растворитель не явный

полимерными щетками. Полимероподобный неадсорбированный сегмент прикрепляется, как якорем, к поверхности с помощью гораздо более короткого адсорбированного сегмента. Есть два важных отличия от классических щеток:

- (1) якорь может скользить по поверхности в отличие от точки крепления полимерной щетки;
- (2) молекула ПАВ может десорбироваться в окружающий объем.

Целью представленной работы является предсказание этих эффектов с помощью моделирования методом Монте-Карло. На первом этапе мы представляем исследование полимеров, прикрепленных к поверхностям в щелевидном зазоре, образованном двумя плоскими поверхностями (рис. 2).

Компьютерное моделирование: модель представлена на рис. 2. Полимеры моделируются последовательностью бусин, которые взаимодействуют друг с другом с помощью потенциала Уикса–Чандлера–Андерсена:

$$U_{\text{WCA}}(r) = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(r) + \epsilon & r < 2^{1/6}\sigma \\ 0 & r \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (1)$$

где σ — эффективный диаметр. Якоря были в 5 раз меньше, чем эффективные мономеры. Мономеры были связаны гармоническими связями $K_{\text{bond}} = 100kT/\sigma^2$. Частицы перемещались по стандартной схеме Метрополиса, якорь перемещался только вдоль границы раздела. Поверхность раздела отталкивала полимерные шарики с одинаковым потенциалом (уравнение (1)). Длина полимера изменялась от 10 до 30 мономеров, размер пор варьировался от 7σ до 60σ , а поверхностная концентрация полимеров варьировалась от 0 до 0,2 цепочек на σ^2 . Ячейка была периодической в латеральных направлениях $L = 60\sigma$. Общая длина цепи Маркова для каждой системы составляла миллиард пробных сдвигов, из которых полмиллиарда сдвигов не учитывались в расчетах равновесных свойств. На рис. 3 показаны примеры молекулярных конфигураций.

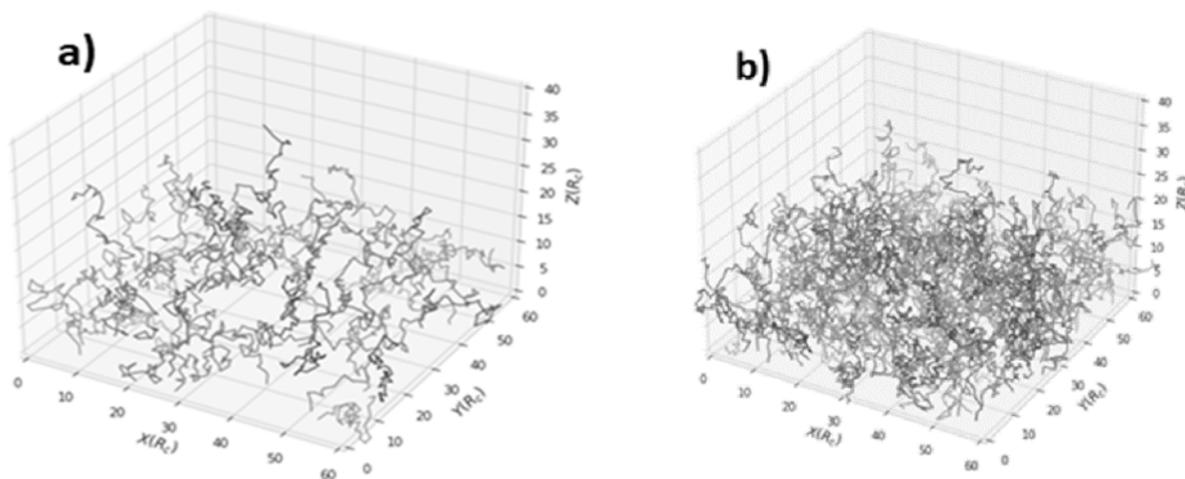


Рис. 3. Примеры молекулярных конфигураций: (a) $h = 60$, $N = 30$, $\rho_s = 0,002$; (b) $h = 60$, $N = 30$, $\rho_s = 0,083$

Характеризация структуры: Молекулярная структура сорбата была охарактеризована стандартным образом с помощью (1) профиля плотности (концентрации) бусин по порам; (2) профиля плотности для каждого монослоя в отдельности (подсчитанного от его собственной стенки); (3) высоты щетки; (4) радиуса инерции латеральной проекции цепочки.

Когда ширина зазора между поверхностями существенно превышает радиус вращения одной цепи, система работает как две независимые щетки с подвижными креплениями.

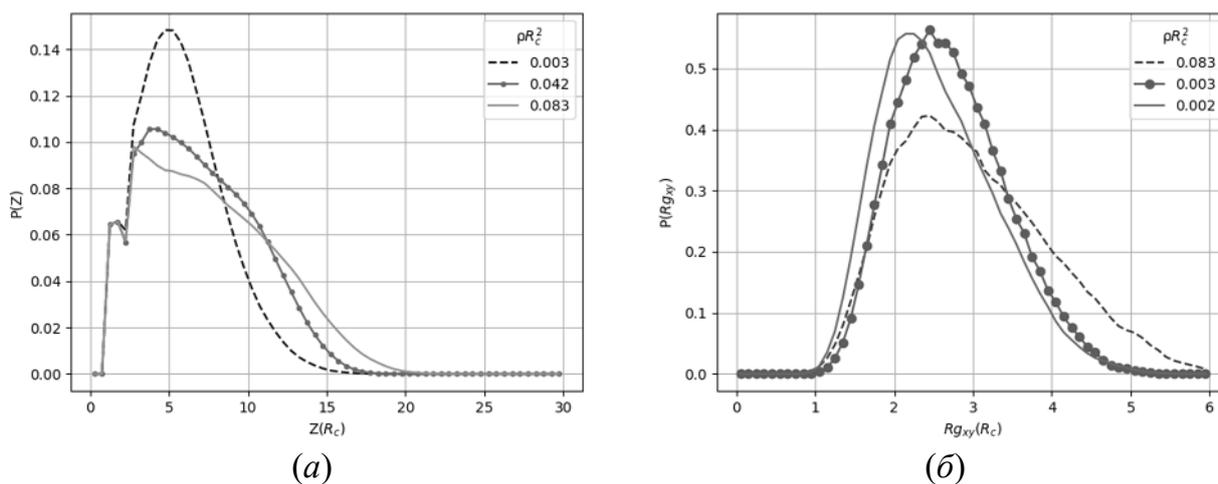


Рис. 4. Профили плотности (усредненные по слоям) (а) и распределение радиусов вращения в плоскости (б) для полимерных щеток с подвижными якорями; $h = 60\sigma$; $N = 30$; поверхностная концентрация варьируется

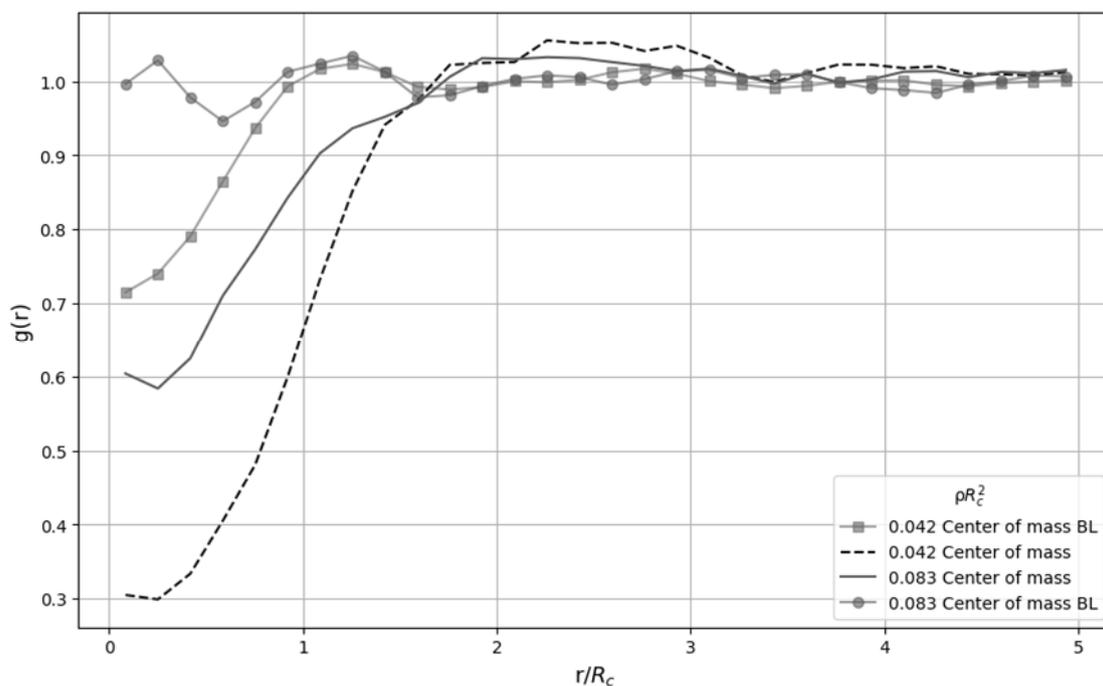


Рис. 5. Функции радиального распределения в плоскости для каждой из цепей, внутри и между слоями. Квадратные символы $h = 15\sigma$, $N = 10$ (явно виден межслойный порядок). В остальных случаях $h = 60\sigma$, $N = 30$. Поверхностная концентрация на подписи: BL — RDF межслойная, в остальных случаях внутрислойная

На рис. 4 показаны распределения плотности вероятности для радиуса вращения проекции полимерной цепи R_{gxy} в щетке с $N = 30$ и $h = 50\sigma$ при увеличении поверхностной концентрации цепей от $\rho = 0,002\sigma^{-2}$ до $0,042\sigma^{-2}$. Наблюдается классическое удлинение цепей: высота щетки увеличивается, а радиус вращения уменьшается. Когда длина цепи становится сравнимой с шириной зазора, структурные корреляции между монослоями становятся очевидными. Например, на рис. 5 показаны радиальные функции распределения (RDF) центра масс полимерных цепей в пределах их собственного слоя и между слоями: RDF демонстрируют слабую, но четкую структурированность, вызванную пространственным отталкиванием между цепями, так называемым «энтропийным штрафом», поскольку полимерная цепь ограничивает набор конформаций, доступных соседним цепям.

В целом, мы исследовали молекулярную структуру полимерных щеток с подвижными фиксаторами, сформированными в зазоре между двумя поверхностями, заполненными хорошим растворителем. Следующим этапом является расчет давления [4] и химического потенциала полимеров с использованием методов расширенных ансамблей [5] и измерительной ячейки [6, 7] для изучения термодинамики ПАВ с различными размерами сегментов при посредничестве межчастичных взаимодействий в коллоидных суспензиях/эмульсиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Israelachvili J. N.* Intermolecular and surface forces. — 3rd ed. — Elsevier; 2011. 704 p.
2. *Cheng J., Vishnyakov A., Neimark A. V.* // *Langmuir*, 2014. Vol. 30. P. 12932.
3. *Faria B. F., Palyulin V. V., Vishnyakov A. M.* // *Colloid. Surface. A*, 2022. Vol. 649. P. 129443.
4. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. — М.: Наука, 1985. 398 с.
5. *Lyubartsev A., Martsinovski A., Shevkunov S., Vorontsov-Velyaminov P.* // *J. Chem. Phys.*, 1992. Vol. 96. P. 1776.
6. *Vishnyakov A., Neimark A. V.* // *J. Chem. Phys.*, 2009. Vol. 130. P. 224103.
7. *Rasmussen C. J., Vishnyakov A., Neimark A. V.* // *J. Chem. Phys.*, 2011. Vol. 135. P. 214109.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдуллин И. К.	188	Гаврилов М. Ю.	129
Абдуллин И. Ш.	96	Гагиева С. Ч.	204
Абушахманова З. Р.	32, 39	Галигузов А. А.	131
Авдеев В. В.	131	Гасымов М. М.	136
Акованцева А. А.	123	Гилева Н. Г.	73
Аксенова Н. А.	23, 91, 126, 191	Гирина С. А.	82
Аникин В. Н.	158	Глаголев Н. Н.	107, 191
Анпилова А. Ю.	32, 39	Горбаткина Ю. А.	138, 142
Антина Е. В.	180	Горбатова В. Н.	84, 220
Афанасьев Е. С.	222	Гордеева И. В.	84
Аюпова А. Р.	73	Гороховский А. В.	165
		Горшков А. В.	87, 145, 151
		Горшкова Ю. Е.	47
Баженов С. Л.	9	Грачев А. В.	97
Балабаев Н. К.	56	Гриневич Т. В.	151
Барабанова А. И.	222	Гудков М. В.	100, 186
Баранникова Л. В.	77	Гулин А. А.	204
Бекешев В. Г.	123	Гусаров С. С.	87, 204
Белов Н. А.	56		
Бемов Д. Н.	34	Денькова Е. В.	17
Берлин А. А.	97, 136, 161	Джангуразов Э. Б.	154
Бирюков М. В.	23	Дмитряков П. В.	201
Бойченко Е. А.	82	Добрица И. И.	158
Буглаков А. В.	63	Дроздов Ф. В.	120
Булатов П. В.	151	Дударева Т. В.	84
Булгаков Д. А.	128		
Булычев Б. М.	204	Ерёмин С. А.	158
		Ерина Н. А.	161
Вайшбейн Л. И.	32	Ершов П. А.	80
Варьян И. А.	78, 118		
Васильева А. С.	138	Жигач А. Н.	87
Вассерман Л. А.	199	Жорина Л. А.	136, 161
Виноградов Д. Б.	151	Жуков А. М.	165, 215
Вишняков А. М.	10, 224	Жулькина А. Л.	12
Воронцов П. А.	80		

Забалов М. В.	168	Красоткина И. А.	84
Заболотнов А. А.	204	Крашенинников В. Г.	168, 204, 209
Завьялов С. А.	170, 175	Кривандин А. В.	64, 170, 175, 191
Загоскин Ю. Д.	201	Крупнин А. Е.	201
Зархина Т. С.	91	Ксенофонтов А. А.	180
Зернова Ю. Н.	34	Кудинов В. В.	188
Иванова О. П.	170, 175	Кудинова О. И.	87
Иванова-Мумжиева В. Г.	138, 142	Кузнецов Н. М.	201
Ивченко П. В.	110	Кузнецова О. П.	136, 161, 220
Иорданский А. Л.	12, 34, 199	Купинский Н. Г.	39
Ирмухаметова Г. С.	46	Курьянова А. С.	23, 126, 191
Иштеев А. Р.	82	Кучеренко Е. Л.	34
Каплин В. С.	91	Ладыгина Т. А.	87
Карандаева О. Н.	17	Лалаян С. С.	204, 209
Кардумян В. В.	23, 126, 191	Левина М. А.	168
Кирейнов А. В.	154	Лобанов А. В.	180, 183
Кириленко Д. А.	100	Лозинский В. И.	77, 213
Кириллов В. Е.	92	Локшин Б. А.	222
Киселев А. Г.	95	Локьяева З. А.	101, 128
Клименко И. В.	180, 183	Ломакин С. М.	136
Клинов А. П.	25	Мазо М. А.	56
Клямкина А. Н.	186	Макарова Н. П.	129
Ковалева М. А.	111	Маклакова И. А.	87
Ковалева Н. А.	27	Малахов С. Н.	201
Коваленко В. В.	199	Мальшев Н. С.	196
Колосова О. Ю.	77, 213	Маркин В. С.	12
Комова Н. Н.	82	Масталыгина Е. Е.	32, 39
Копылов А. С.	91, 107, 123	Махаева Д.	46
Корженевский А. Л.	61	Мединцева Т. И.	161, 220
Корнеева Н. В.	96, 188	Мельников В. П.	95, 100, 116
Королева И. П.	29	Молодцов Д. Ю.	129
Корохин Р. А.	138, 154	Мухаметова Г. М.	199
Косевич Ю. А.	25, 29, 31	Недорезова П. М.	186
Косенко Р. Ю.	34	Некрасов И. К.	96, 188
Кравченко И. В.	43		
Крайкин В. А.	73		

Некрасова Т. Н.	46	Савельев С. Д.	100
Никуленкова О. В.	201	Савин А. В.	25
Новиков В. А.	97	Савин В. В.	80
Новокшонова Л. А.	87	Савко М. А.	91, 126
Новосадов Н. И.	100	Сагитова Ф. Р.	96
		Садртдинова Г. И.	110
		Садыкова О. В.	126
Овчинникова В. И.	110	Сальников В. Д.	80
Ольхов А. А.	32, 34, 39	Селезнёва Л. Д.	32
		Семенов А. В.	215
Омельянчик А. С.	80	Смеянова Н. К.	17
		Смирнов В. В.	111
		Смыковская Р. С.	220
Павлов К. С.	17	Смыслов Р. Ю.	46
Палазник О. М.	186	Соловьева А. Б.	23, 91, 107, 123, 126, 191
Паламарчук А. А.	38		
Пантюхов П. В.	32, 39, 64	Солодилов В. И.	92, 154, 196, 215
Патлажан С. А.	43	Сорокин С. А.	111
Петрова Т. В.	196	Стегно Е. В.	97
Пирязев А. А.	170, 175	Струкова Е. Н.	120
Платонова Е. О.	101, 196		
Позднякова Н. Н.	52		
Пономарева П. Ф.	101, 128		
Попов А. А.	32, 39, 64, 78, 118	Тертышная Ю. В.	52
		Тимашев П. С.	91
Придатченко М. Л.	145, 151	Тимофеева В. А.	123
		Торкунов М. К.	116
		Третьяков И. В.	154, 165, 196
Рабчинский М. К.	100	Турусов Р. А.	55, 106
Разакова Р.-Р. В.	106	Тускаев В. А.	204
Рачев С. М.	107	Тюбаева П. М.	78, 118
Ришина Л. А.	204, 209		
Роговина С. З.	136, 161		
Родионова В. В.	80	Фатыхов А. А.	73
Роздина И. Г.	145		
Рощин Д. Е.	43		
Рудяк В. Ю.	63	Ханин Д. А.	222
Рунцо А. И.	213	Хлопов С. А.	222
Рывкина Н. Г.	116	Холошенко И. В.	120
Рыжих В. Е.	56	Холуйская С. Н.	199

Худобин Р. В.	56	Шаулов А. Ю.	97
Хуторянский В. В.	46	Шевченко А. В.	17
		Шевченко В. Г.	136, 186
		Шеленков П. Г.	64
Цыганков Д.	224	Шершнеv И. В.	91, 107, 123, 126
		Шиянова К. А.	82, 116
Чапек С. В.	129	Шкинев П. Д.	120
Чвалун С. Н.	201		
Чеврычкина А. А.	61	Юмагулова Р. Х.	73
Чепурнова С. Ю.	120	Юрков Г. Ю.	92, 154, 165, 215
Черкасова А. В.	91, 107		
Чернышев В. С.	129		
Черняк А. В.	23		
Чертович А. В.	63	Яковский Д. С.	69
Чистяков Е. М.	38	Янгиров Т. А.	73
Чмутин И. А.	82, 116	Яшин Н. В.	131
Шалина Н. А.	17		
Шаповалова О. В.	82	Kissin Y. V.	204, 209