

Стендовая сессия, 26/02/21, пятница

- P-1 Влияние модификации эпоксидного связующего термопластом и дисперсным наполнителем на прочностные свойства однонаправленно армированных углепластиков на его основе**

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

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

- P-2 Новый полимеризационно-конденсационный метод синтеза звездообразных поли(-алкил--оксазолин)ов**

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

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург,

- P-3 Кремнийорганический модификатор для самосмазывающихся композиций**

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

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

- P-4 Адсорбция макромолекул амфифильных гомополимеров и сополимеров на границе раздела жидкостей**

Глаголева А. А., Василевская В. В.

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

- P-5 Конформационное поведение микрогеля с полярными группами при приложении внешнего электрического поля**

Гордиевская Ю.Д., Крамаренко Е.Ю.

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

- P-6 Метакриловые производные гидроксикарилоксифосфазенов пониженной функциональности**

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

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

- P-7 Разработка новых механочувствительных металлосилоксановых композиционных материалов для индикации внешних воздействий**

Миняйло Е.О., Белова А.С., Высочинская Ю.С., Филимонова Л.В., Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М.

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

- P-8 Моделирование реструктурирования наполнителя в магнитоактивных эластомерах под действием магнитного поля**

Наджарьян Т.А., Крамаренко Е.Ю.

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

- P-9 Получение перекрестно-сшитых танин-желатиновых гидрогелей**
Осетров К.О., Успенская М.В.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург,
- P-10 Ионпроводящие блок-сополимеры с микрофазным расслоением**
Прокофьева М.Н., Понкратов Д.О., Лозинская Е.И., Шаплов А.С., Выгодский Я.С.
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва
- P-11 Описание трехмерного течения полимерного расплава в канале с прямоугольным сечением на основе аналога структурно-феноменологическая модели**
Рудаков Г.О., Пышнограй Г.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул
- P-12 Сорбенты на основе природного полимера - лигнина**
Чопабаева Н.Н., Мукашева А.Г.
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
- P-13 Оценка эффективности сорбентов на основе лигнина для эндогенной детоксикации при остром панкреатите**
Чопабаева Н.Н., Муканов К.Н., Мукашева А.Г.
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
- P-14 Синтез, свойства и применение полиимидов с различным содержанием боковых сооh-групп**
Чучалов А.В., Байминов Б.А., Сапожников Д.А., Биличенко Ю.В., Выгодский Я.С.
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва
- P-15 Полимерные органические аэрогели: получение и свойства**
Е. Е. Шевелева, В. Г. Пименов, А. М. Сахаров
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва
- P-16 Полноатомное моделирование полимолочной кислоты**
Гусева Д.В., Лазутин А.А., Василевская В.В.
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва
- P-17 Структурно-феноменологическая модель в реологии полимерных сред**
А.Лаас, Г.Пышнограй
Алтайский Государственный Университет, Барнаул

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

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

Эпоксидные связующие широко используются в качестве матриц для композитов с самыми разными армирующими элементами. Однако их главным недостатком является невысокая трещиностойкость и плохие ударные характеристики. Для решения этой проблемы, а также для повышения прочностных показателей композитов на их основе в качестве модификаторов эпоксидных матриц используются термопласты, высокодисперсные нанонаполнители.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследование влияния одновременной модификации связующего на прочностные свойства композитов на его основе.

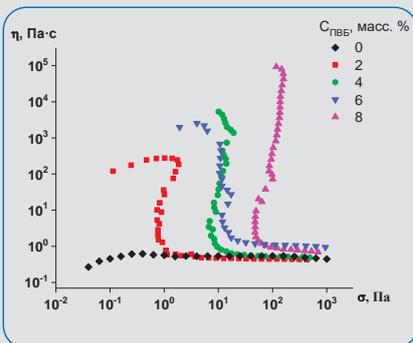
ОБЪЕКТЫ

- эпоксидный олигомер DER-330 (Dow Chemical, США);
- модификаторы связующего: поливинилбутираль (ПВБ) марки КА (Волна-Полимер, Россия) и органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 30B (Southern Clay Products, США);
- отвердитель – изометилтетрагидрофталевый ангидрид (Химэкс Лимитед, Россия);
- низкомолекулярное углеродное волокно марки УМТ45 с линейной плотностью 780 текс, прочностью и модулем 4.5 и 260 ГПа соответственно (Уматекс, Химпромминжиниринг НПК, Россия).

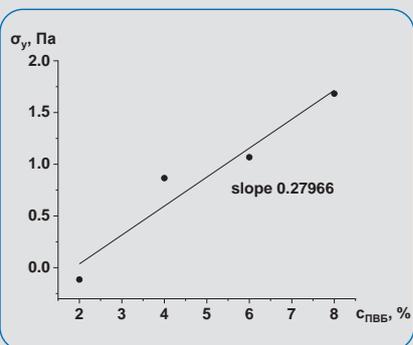
Соотношение смола/отвердитель составляло 100/93.5 (масс. ч.). Отверждение составов осуществлялось ступенчато в следующем режиме: 1 час при 100°C, 3 часа при 120°C, 7 часов при 150°C. При совместном введении модификаторов в первую очередь вводился Cloisite 30B при высокотемпературной обработке [1]. Пропитка углеродных волокон проводилась при температуре 60-80°C с последующей выдержкой пропитанных волокон в термоконвекционном шкафу при режиме отверждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

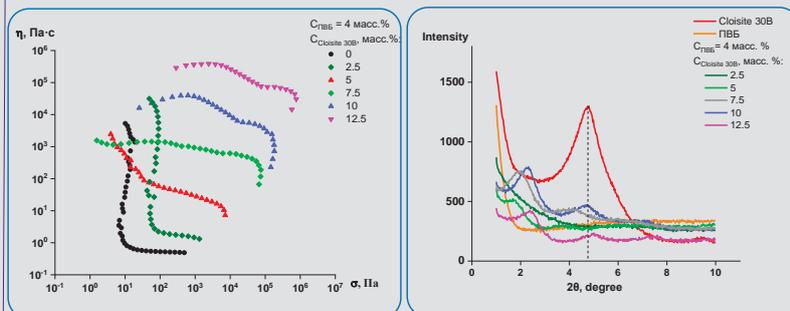
Реологические свойства модифицированного ПВБ связующего



- ✓ Эпоксидные составы с термопластичным модификатором характеризуется пределом текучести;
- ✓ Значение предела текучести увеличивается с ростом содержания ПВБ;
- ✓ Предел текучести связан с образованием структур в смесях и указывает на прочность образующихся структур.



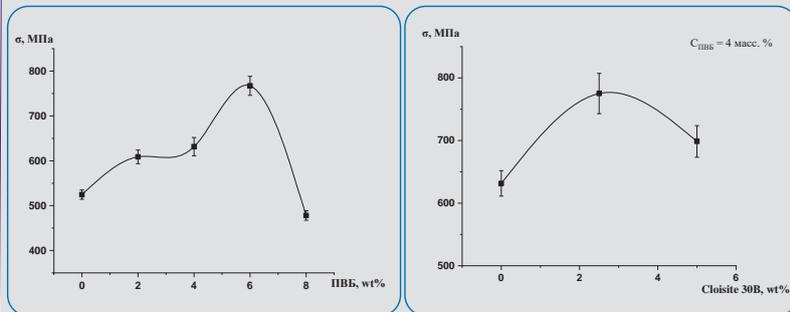
Распределение частиц глины в присутствии термопластичного модификатора



- ✓ Увеличение содержания дисперсного наполнителя при фиксированном содержании термопласта (4%) приводит к постепенному росту вязкости и исчезновению предела текучести;
- ✓ Подобная картина для кривых течения могла возникнуть из-за ориентации частиц вдоль потока, при этом высокая степень анизотрии достигается в том случае, если отдельные пластинки глины отслаиваются от целой группы пластинок;
- ✓ Межплоскостное расстояние среди рассматриваемых систем увеличивается с 18 (чистый Cloisite 30B) до 50 А (для совместно модифицированных систем с 5% глины); при этом для совместно модифицированной системы с 2.5% глины не наблюдается пиков на дифрактограмме.

Прочностные свойства однонаправленно армированных углепластиков

Содержание модифицированного ПВБ связующего в пропитанных системах варьировалось от 65 до 43%. В случае совместной модификации (при содержании ПВБ 4 масс. %) содержание связующего в пропитанных системах изменялось от 47 до 37%.



- ✓ Зависимости прочностных свойств от содержания модификаторов проходят через максимум;
- ✓ Падение прочностных показателей при большем увеличении содержания каждого из модификаторов связано с увеличением вязкости систем, что приводит к ухудшению качества пропитки;
- ✓ Совместно модифицированный состав связующего, соответствующий точке экстремума, имеет прочностные показатели, превышающие значения, характерные для модификации связующего термопластом.

ВЫВОДЫ

- Высокотемпературная обработка приводит к лучшему распределению частиц наполнителя при совместной с термопластом модификации связующего;
- Прочностные свойства пропитанных систем тесно связаны с реологическими: увеличение вязкости систем приводит к ухудшению качества пропитки и, соответственно, к снижению прочностных показателей при увеличении содержания модифицирующего компонента;
- Одновременная модификация связующего ПВБ и Cloisite 30B позволяет по сравнению с аналогичным содержанием термопластичного модификатора достичь больших прочностных показателей пропитанных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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



Лаборатория полимерных композитов и адгезивов
Институт нефтехимического синтеза имени
А.В.Топчиева РАН
www.ips.ac.ru



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

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

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

E-mail: 44stuff44@gmail.com



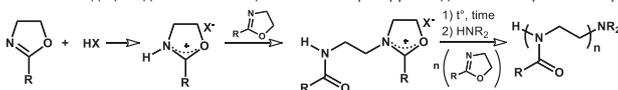
II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» Москва, 25-26 февраля 2021 года



ИНСТИТУТ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

1. Введение

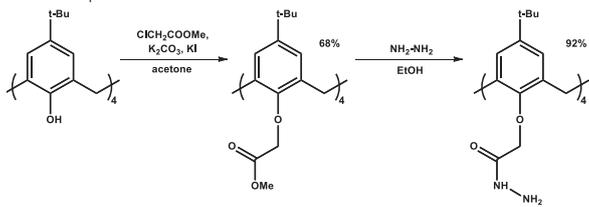
Катионная полимеризация 2-алкил-2-оксазолинов с раскрытием цикла протекает без реакции необратимого обрыва или передачи цепей, что позволяет легко синтезировать блок-сополимеры а также разветвлённые полимеры сложной архитектуры. Поли(2-алкил-2-оксазолины) – термочувствительные биосовместимые полимеры, которые могут применяться в медицине для солюбилизации а также контролируемой доставки лекарственных препаратов.



Известны способы получения разветвлённых поли(2-алкил-2-оксазолинов) с использованием подходов "core first" [1,2] и "arm first" [3], однако о применении подхода "grafting onto" [4], предполагающего конденсацию растущих полимерных цепей на полифункциональном терминирующем агенте, не сообщалось.

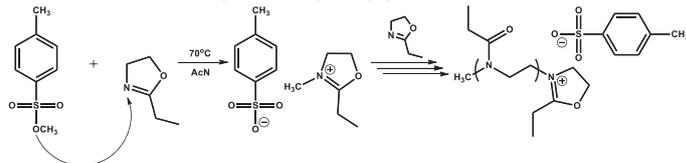
3. Получение полифункционального терминирующего агента

Синтез тетрафункционального терминирующего агента ацилгидразида типа был выполнен в 2 стадии из коммерчески доступного трет-бутилкаликс[4]арена. На первой стадии в нижний обод макроцикла были введены сложноэфирные группировки. На второй стадии гидразинолизом сложноэфирного производного был получен трет-бутилкаликс[4]аренокситетра(ацетилгидразид). Структура синтезированных соединений была подтверждена методами ¹H ЯМР спектроскопии и количественного анализа.



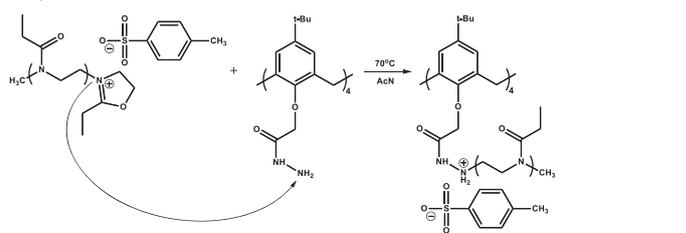
5. Полимеризация 2-этил-2-оксазолина

Для получения полимерных лучей, используемых в сборке звездообразного полимера, была проведена катионная полимеризация 2-этил-2-оксазолина в ацетонитриле при температуре 70°C с использованием инициатора: метилового эфира пара-толуолсульфонилсульфоната [5]. Было выбрано молярное соотношение к мономеру, равное 1:15, с целью получения коротких полимерных лучей с теоретической молекулярной массой 1500 Да. Контроль за процессом полимеризации проводился при помощи метода ¹H ЯМР спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики синтезированного линейного поли(2-этил-2-оксазолина) были определены спектральным методом, а также методом гель-проникающей хроматографии.



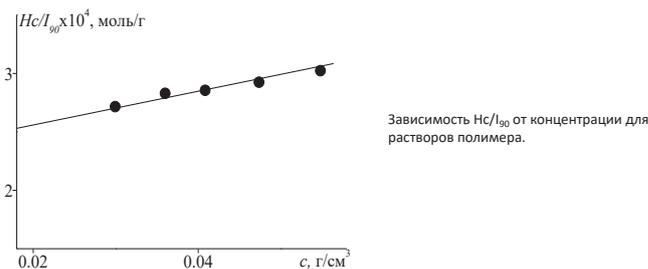
7. Получение звездообразного полимера

Полимеризация 2-этил-2-оксазолина была терминирована "in situ" в среде ацетонитрила добавлением трет-бутилкаликс[4]аренокситетра(ацетилгидразид) в реакционную смесь в соотношении 1:1,5 к инициатору соответственно. Звездообразный полимер очищали от избытка полимерных лучей и растворителя диализом через полупроницаемую мембрану с размером пор 3500 Да. Структуру полученного звездообразного полимера, число лучей и наличие каликсаренового ядра подтверждали методами ¹H ЯМР спектроскопии и УФ-абсорбционной спектроскопии.



9. Исследование образца методом светорассеяния

Молекулярную массу (4400 Да) и гидродинамический радиус R_h (2,4 нм) макромолекул звездообразного полимера определяли методами статического и динамического рассеяния света в нитропропане. Светорассеяние изучали на установке "Photocor Complex" ("Photocor Instruments Inc.", Россия), источником света которой служил диодный лазер "Photocor-DL" с длиной волны λ = 658,7 нм. Калибровку прибора проводили по бензолу (R_v=2,32×10⁻⁵ см⁻¹). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с использованием коррелятора "Photocor-PC2" с числом каналов 288 и обрабатывали с помощью программного обеспечения "DynaL S". Асимметрия рассеянного света отсутствовала, и средневесовые ММ определяли по методу Дебая. Измерения инкремента показателя преломления dn/dc (0,1227 мл/г) проводили на рефрактометре (Refractometer RA-620, KEM, Япония).



10. Заключение

Разработан новый подход к синтезу разветвлённых поли(2-алкил-2-оксазолинов) по схеме "grafting through". На примере поли(2-алкил-2-оксазолина) оказана возможность синтеза четырёхлучевых звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолинов) с каликсареновым ядром, с применением нового подхода. Установлено, что в результате конденсации растущих полимерных цепей на трет-бутилкаликс[4]аренокситетра(ацетилгидразиде) могут быть получены разветвлённые поли(2-алкил-2-оксазолины) заданной архитектуры.

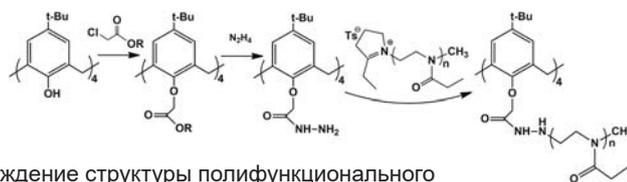
12. Благодарность

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

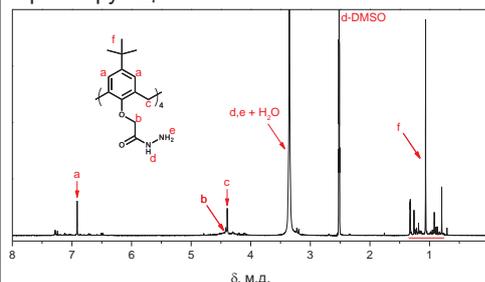
2. Цель работы

Целью настоящего исследования является разработка принципиально нового подхода к синтезу разветвлённых поли(2-алкил-2-оксазолинов) по схеме "grafting onto" на примере синтеза звездообразного поли(2-этил-2-оксазолина) с каликс[4]ареновым центром ветвления.

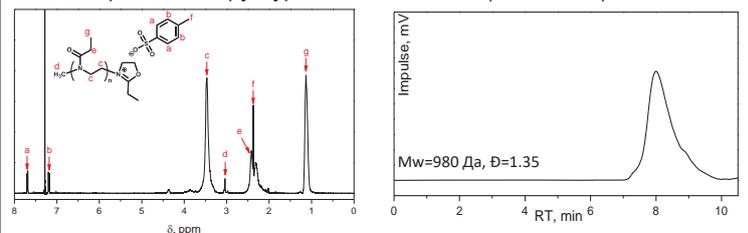
В основе предлагаемого решения лежит возможность использования ацилгидразидов для терминирования катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов. Функционализированные ацилгидразидными группами в нижнем ободу каликс[4]арены могут быть потенциально использованы в качестве полифункциональных терминирующих агентов в целях получения звездообразных полимерных структур.



4. Подтверждение структуры полифункционального терминирующего агента

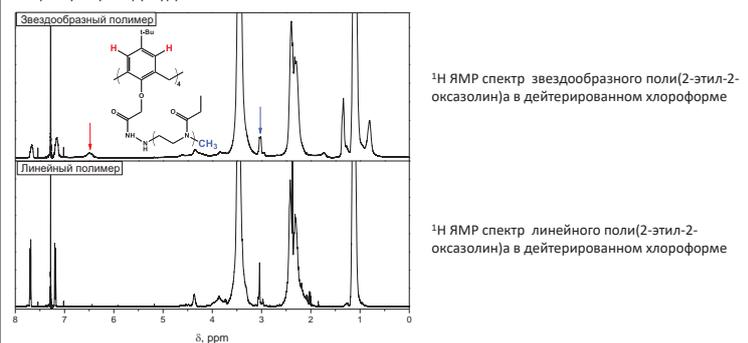


6. Подтверждение структуры линейного поли(оксазолина)



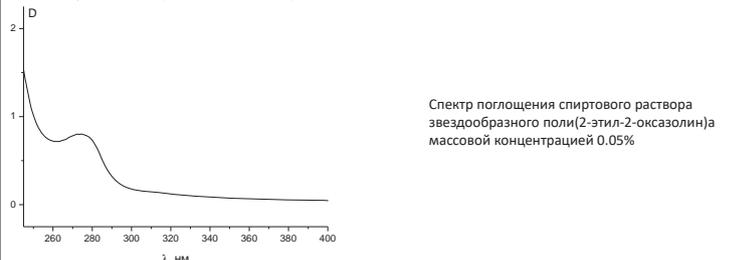
8. Подтверждение наличия каликс[4]аренового ядра в структуре звездообразного поли(2-этил-2-оксазолина)

Методом ¹H ЯМР спектроскопии было показано наличие каликс[4]аренового фрагмента в структуре звездообразного поли(2-этил-2-оксазолина). По соотношению интенсивности сигналов протонов каликсаренового фрагмента и концевой метильной группы, равному 2:3 соответственно, установлено, что звездообразный полимер имеет четырёхлучевую структуру.



10. Исследование полимера методом УФ-спектроскопии

Методом УФ-абсорбционной спектроскопии было показано наличие каликс[4]аренового фрагмента в структуре звездообразного поли(2-этил-2-оксазолина).



11. Цитированная литература

- [1] R. Hoogenboom, M.W.M. Fijten, G. Kickelbick, et al. // Beilstein J. Org. Chem. V.6 (2010) P.773.
- [2] G. Pereira, C. Huin, S. Morariu, et al. // Aust. J. Chem. V.65 (2012) P.1145.
- [3] Blokhin A.N., Kurlykin M.P., Razina A.B., et al. // Polym. Sci., Ser. B, 2018, V.60, №4, P.421.
- [4] J.M. Ren, T.G. McKenzie, Q. Fu, et al. // Chem. Rev. 2016, V.116, 6743.
- [5] R. Hoogenboom, M.W.M. Fijten, U.S. Schubert // J. Polym. Sci.: Part A. 2004. V.42. P.1830.

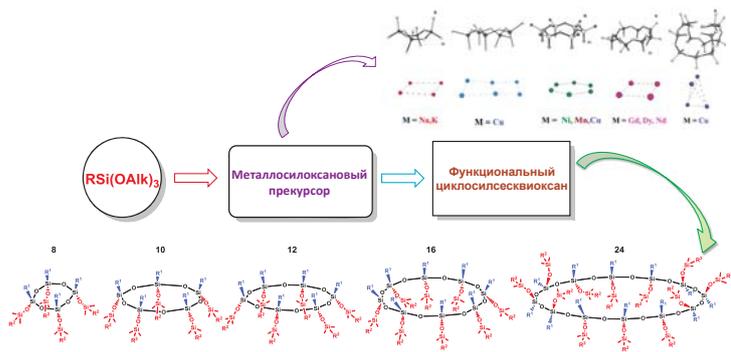


Цель наших исследований – разработка модифицирующих добавок для создания самосмазывающихся кремнийорганических композиций антиобледенительных покрытий, наносимых на конструкции летательных аппаратов.

Один из способов достижения эффекта самосмазывания поверхности – это создание «жидкого» слоя на поверхности композиции. Такой эффект может быть достигнут путем введения соединения, сочетающего органическую и кремнийорганическую составляющие, в композицию, обеспечивающие совмещение с силиконовой матрицей, а по другую сторону децильные фрагменты для достижения самосмазывающего эффекта поверхности. Следуя данному принципу, наилучшие результаты могут быть достигнуты путем введения кремнийорганического модификатора «Янус»-структуры.

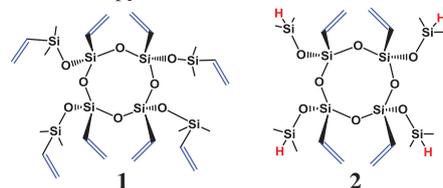
Для достижения поставленной цели нами была разработана уникальная схема синтеза «Янус»-структур, сочетая последовательно реакции гидротитлирования и гидросилилирования на силоксановой матрице. Такая схема состоит из трех основных стадий: синтез стереорегулярного органицикლოსилсесквиоксана, реакция гидротитлирования и реакция гидросилилирования.

Общая схема синтеза стереорегулярных органицикლოსилсесквиоксанов

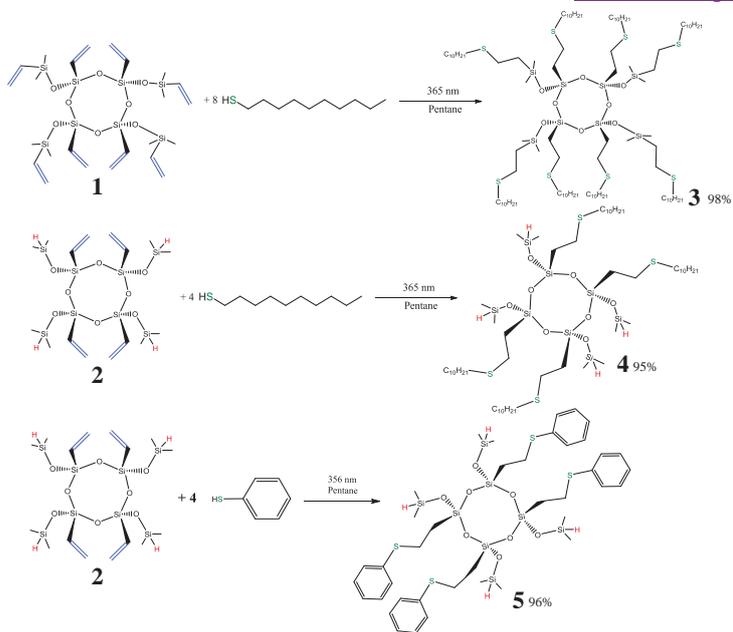


[1] Anisimov, A. A., Kononovich, Y. N., Buzin, M. I., Peregodov, A. S., Shchegolikhina, O. I., and Muzafarov, A. M. Convenient synthesis of new si-h and si-vinyl functionalized stereospecific 8-, 12- and 24-membered cyclosiloxanes. *Макростероиды* 9, 4 (2016), 442–452.

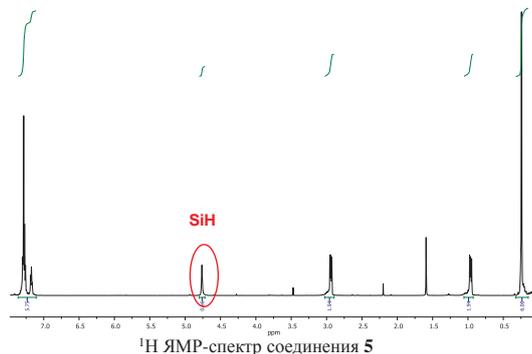
Для отработки реакции гидротитлирования на силоксановой матрице нами был использован *цис*-тетра[винил(винилдиметилсилокси)циклотетрасилоксан (1), что бы в дальнейшем перенести методику гидротитлирования на *цис*-тетра[винил(диметилсилокси)циклотетрасилоксан (2), поскольку такая молекула содержит уже две различные по функциональности группы.



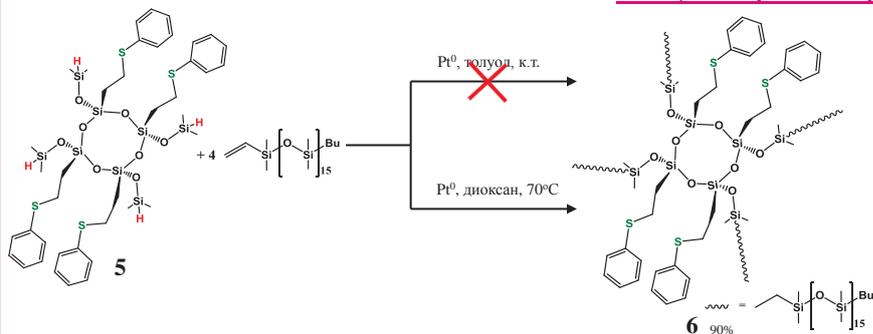
Реакция гидротитлирования



Реакция гидротитлирования была успешно отработана на соединении 1, с полным замещением всех винильных групп на тиодецильные производные. Далее данную методику распространили и на соединение 2, а также показали вариативность реакции модификации различными тиолами. Все соединения были полностью охарактеризованы современными методами анализа. В качестве примера приведен ¹H ЯМР-спектр соединения 5, который показывает полноту проведения реакции и сохранение гидридной группы.



Реакция гидросилилирования



Реакцию гидросилилирования отработывали на соединении 5. Стоит отметить, что реакция не идет в условиях, которые были использованы в статье [2]. Мы предполагаем, что идет образование устойчивого комплекса Pt⁰ и серы в соединении 5. Однако нам удалось подобрать условия при которых реакция протекает полностью с образованием звездообразного полимера «Янус»-структуры, у которого по одну плоскость цикла располагаются тиофенильные фрагменты, а по другую олигодиметилсилоксановые лучи.

[2] Vysochinskaya, Y. S., Anisimov, A. A., Peregodov, A. S., Dubovik, A. S., Orlov, V. N., Malakhova, Y. N., Stupnikov, A. A., Buzin, M. I., Nikiforova, G. G., Vasil'ev, V. G., Shchegolikhina, O. I., and Muzafarov, A. M. Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: synthesis and properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 57, 11 (2019), 1233–1246.

АДСОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ АМФИФИЛЬНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЕЙ

Глаголева А. А., Василевская В. В.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова, 28

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

Исследование процессов самоорганизации макромолекул на границе раздела жидкость–жидкость важно для решения различных технологических задач и понимания функционирования биологических систем. Концентрирование полимера на границе жидкостей происходит при экстракции и эмульгации, создании мембран, пленок, наноконтейнеров и т.д.

В данной работе методом компьютерного моделирования исследована самоорганизация в слоях, образуемых амфифильными макромолекулами на границе жидкость–жидкость. Рассмотрены макромолекулы, в которых звенья, отличающиеся сродством к растворителям α и β , были по-разному распределены вдоль цепи (рис. 1).

Модель

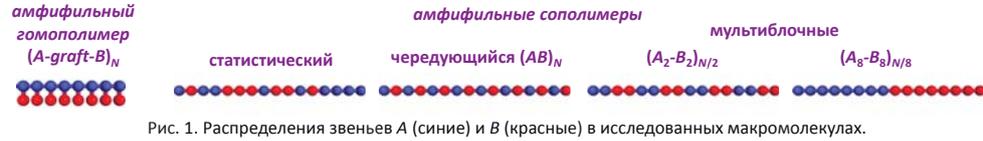
α – хороший растворитель для групп А (синие), плохой для групп В (красные)
 β – хороший растворитель для групп В, плохой для групп А

Селективность растворителей (ступенчатый потенциал):

$$E_{A\beta} = \frac{1}{2} \xi_{A\beta} (1 + \tanh(kz)),$$

$$E_{B\alpha} = \frac{1}{2} \xi_{B\alpha} (1 - \tanh(kz))$$

$E_{A\beta}$ относится к группам А, $E_{B\alpha}$ – к группам В.
 Таким образом, в плохом растворителе каждая группа приобретает избыток энергии $\xi_{A\beta} = \xi_{B\alpha} = \xi$.
 ξ – параметр селективности границы (в единицах kT),
 $k \approx 10$ – толщина границы раздела жидкостей (порядка размера группы),
 $N = 256$ – длина цепи



Толщина и плотность поверхностных слоев полимера:

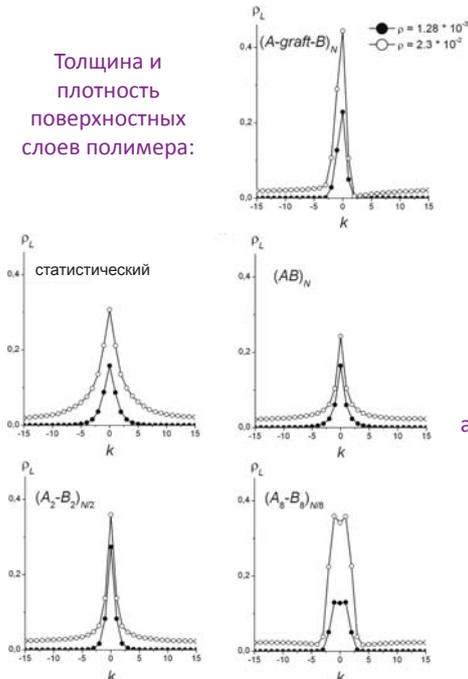


Рис. 3. Концентрация полимера ρ_L в k -ом слое (бине) при разной средней концентрации полимера ρ . Слои с $k < 0$ – растворитель α , $k > 0$ – растворитель β , $\xi = 3.0$.

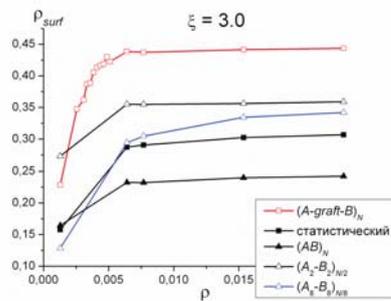


Рис. 4. Зависимость концентрации полимера в поверхностном слое ρ_{surf} от средней концентрации полимера ρ .

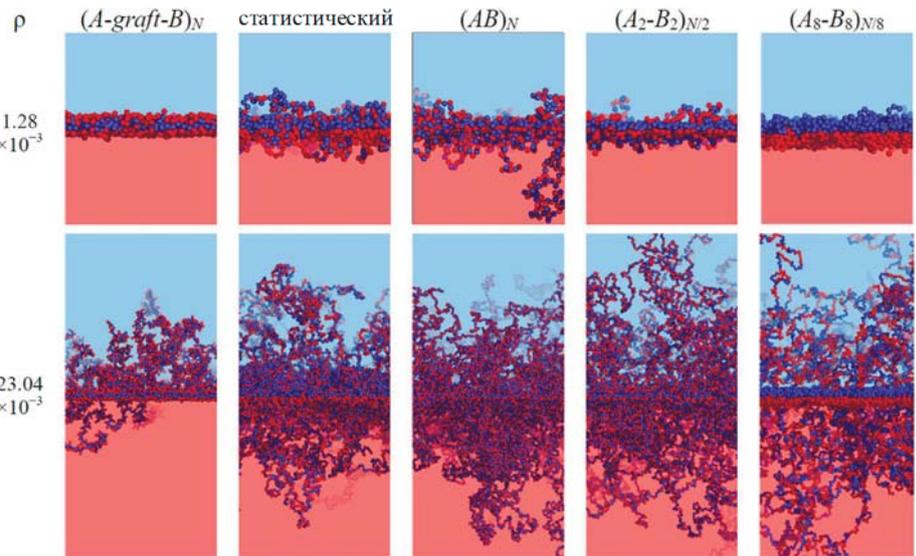


Рис. 2. Мгновенные снимки адсорбированного на границе слоя для макромолекул разного строения при различной средней концентрации полимера ρ (цепи в объеме растворителей не показаны).

Мембраноподобная структура слоя из амфифильного $(A\text{-graft-}B)_N$ гомополимера:

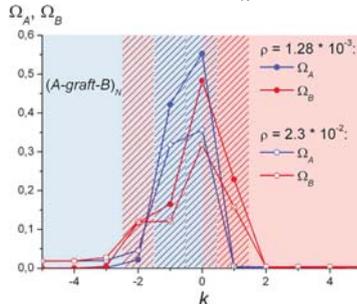


Рис. 5. Распределение долей Ω_A и Ω_B групп А и В амфифильного гомополимера $(A\text{-graft-}B)_N$ в адсорбированном слое. $\xi = 3.0$. Слои с $k < 0$ – растворитель α , $k > 0$ – растворитель β . Штриховка обозначает области, где преобладают звенья основной цепи (синяя) и боковых цепей (красная).

Несимметричное расположение петель и хвостов в слоях амфифильного $(A\text{-graft-}B)_N$ гомополимера:

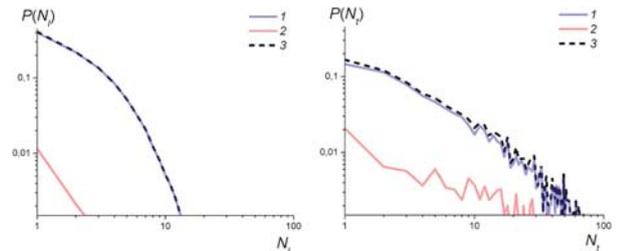


Рис. 6. Распределение петель $P(N)$ и хвостов $P(N_i)$ макромолекул амфифильного $(A\text{-graft-}B)_N$ гомополимера по длинам в растворителях α (1) и β (2) и на обеих сторонах границы (3). $\xi = 3.0$. $\rho = 7.68 \times 10^{-3}$.

Выводы:

- Среди исследованных макромолекул амфифильные гомополимеры формируют на границе двух жидкостей наиболее тонкие и плотные слои.
- Слои из амфифильного гомополимера имеют выраженную мембраноподобную (В-А-А-В) структуру.
- Слои таких макромолекул имеют наименьшее количество петель и хвостов, при этом петли и хвосты расположены несимметрично, преимущественно на одной стороне слоя, в растворителе хорошо для звеньев А основной цепи.

В связи с этим, амфифильные гомополимеры могут быть использованы в качестве эффективных эмульгаторов и стабилизаторов, а также служить моделью клеточной мембраны для изучения факторов, влияющих на ее проницаемость и целостность. Несимметричное расположение петель и хвостов преимущественно на одной стороне мембраны может быть перспективно для разработки биомиметических поверхностей, молекулярных сенсоров и защитных покрытий.

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

Литература:

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

Конформационное поведение микрогеля с полярными группами при приложении внешнего электрического поля

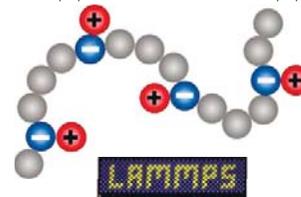
Гордиевская Ю.Д.^{1,2}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

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

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

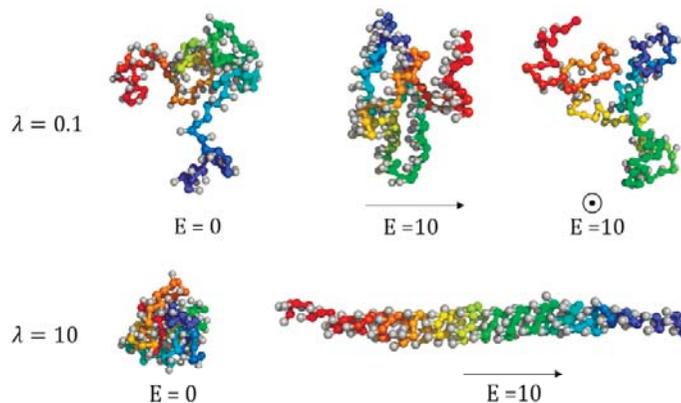
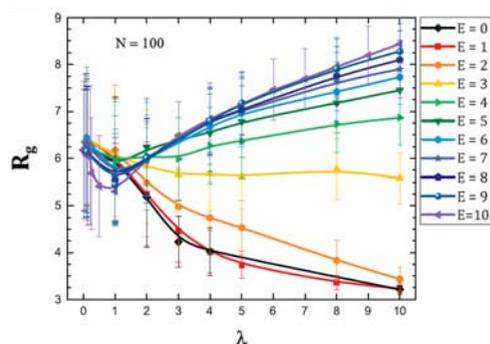
E-mail: gordievskaya@polly.phys.msu.ru

Модель и метод



Методом молекулярной динамики исследуется конформационное поведение одиночной цепи и микрогеля с полярными группами. Каждая полярная группа представляет собой пару заряженное звено основной цепи и противоположно заряженная боковая группа.

Одиночная цепь



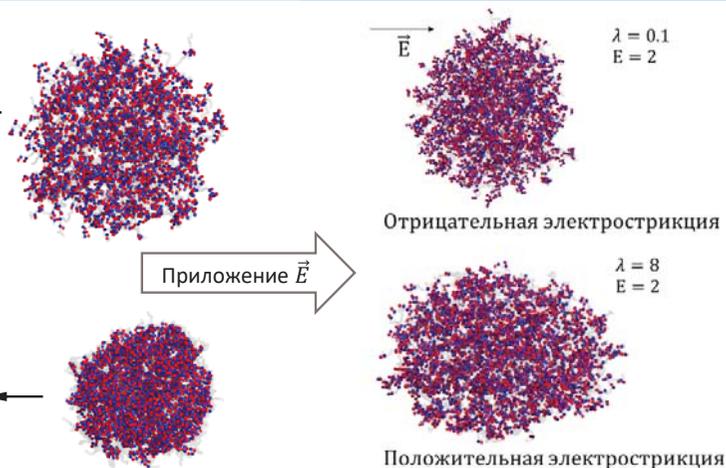
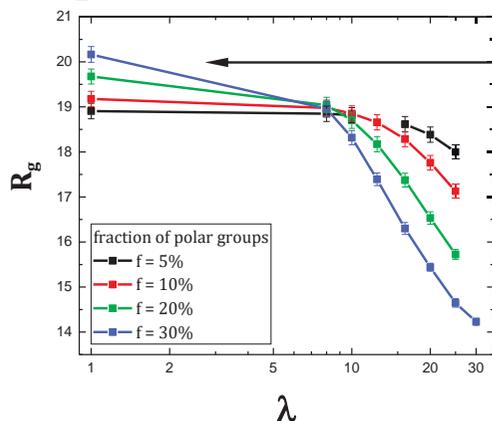
Величину электростатических взаимодействий характеризует параметр λ , где $\lambda = l_B/\sigma$ – отношение длины Бьеррума к размеру звена основной цепи. \vec{E} – напряженность внешнего электрического поля. R_g – радиус инерции цепи. Доля полярных групп – 100%.

$E = 0$. Увеличение λ приводит к коллапсу цепи с полярными группами, реализуется иономерный режим.

$\lambda > 1$: $\uparrow \vec{E} \rightarrow$ вытягивание цепи вдоль направления поля.

$\lambda < 1$: цепь располагается в плоскости $\perp \vec{E}$.

Микрогель



При увеличении доли полярных групп коллапс микрогеля смещается в область меньших величин электростатических взаимодействий, а его амплитуда растёт. Кроме того, исследуемые микрогели являются электроактивными за счёт наличия структурных составляющих, имеющих дипольные моменты. Показано, что в зависимости от величины электростатических взаимодействий микрогели проявляют положительную и отрицательную электрострикцию. Последнее согласуется с поведением одиночной цепи с полярными группами [1].

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

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

Метакриловые производные гидроксикарбоксихлоридов пониженной функциональности

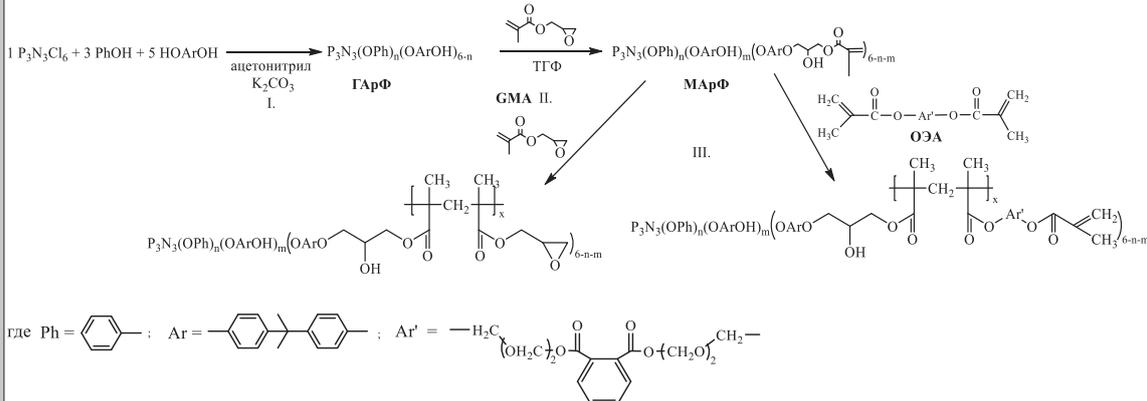
Жуков А.М., Кириллов В.Е., Лупенко К.Ф., Кравцова А.А., Биличенко Ю.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Факультет нефтехимии и полимерных материалов, Москва, Россия

Аннотация

В ходе нашей работы показана потенциальная возможность использования метакрилатных производных арилоксидтрифосфазенов (МАрФ) пониженной функциональности в качестве модификаторов олигоэфиракрилатов (ОЭА). За счет пониженной функциональности увеличивается содержание фосфора в конечном соединении, а также снижается вязкость фосфазена. Синтез МАрФ проводили в два этапа. Третьим этапом работы была сополимеризация полученного МАрФ с глицидилметакрилатом (ГМА) и олигоэфиракрилатом.

Схема синтеза



Условия реакции. Этап I

- Акцептор – K_2CO_3 ;
- $t = 82^\circ C$;
- $\tau = 10$ ч.

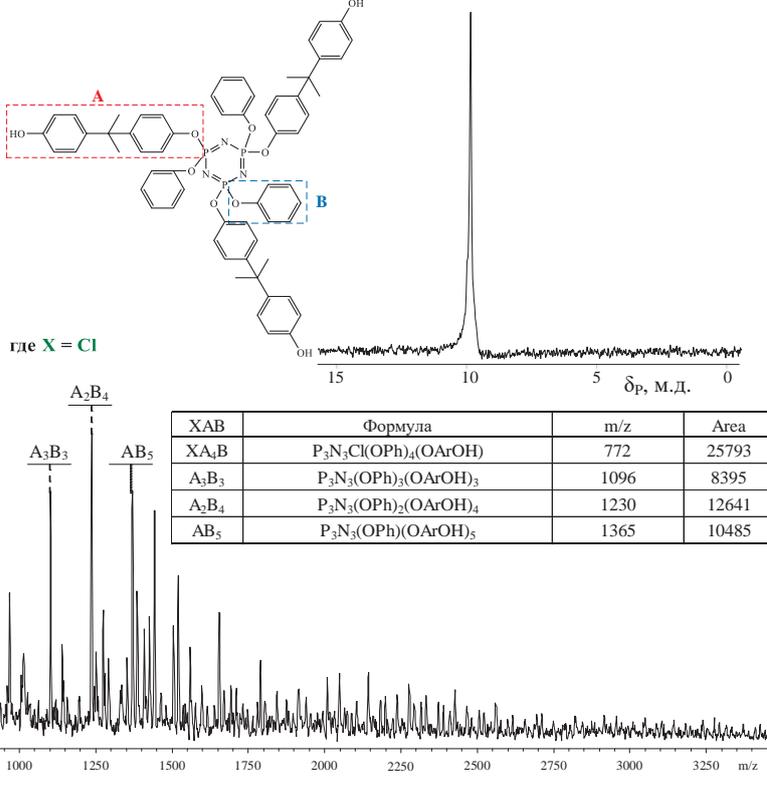
Условия реакции. Этап II

- Катализатор – ПТСК;
- $t = 65^\circ C$;
- $\tau = 9$ ч.

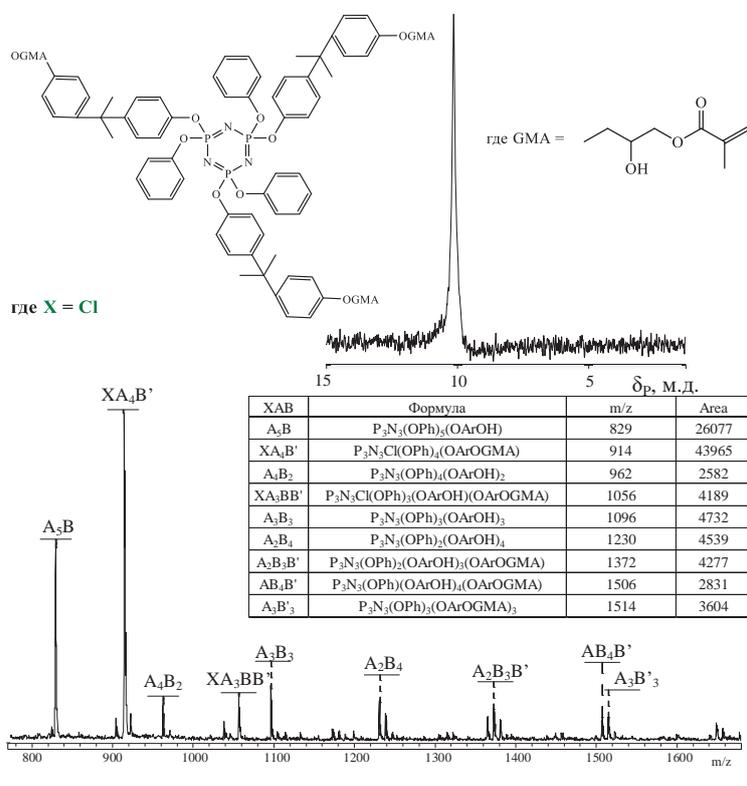
Условия реакции. Этап III

- Инициатор – перекись бензоила;
- $t = 80^\circ C$;
- $\tau = 2$ ч.

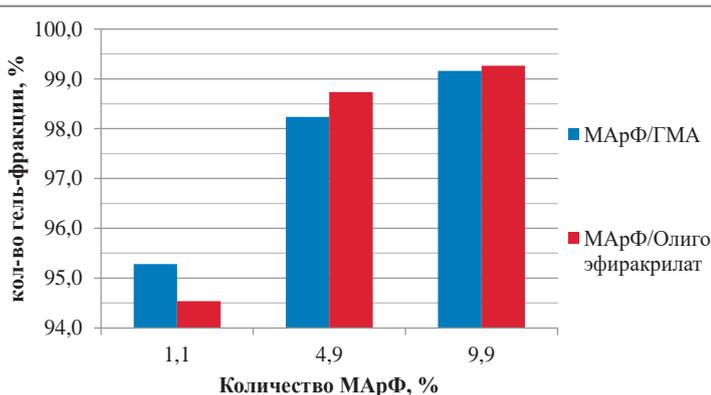
Этап I. ^{31}P -ЯМР и MALDI-TOF масс-спектры ГАрФ



Этап II. ^{31}P -ЯМР и MALDI-TOF масс-спектры МАрФ



Этап III. Определение гель-фракции продуктов сополимеризации МАрФ/ГМА и МАрФ/олигоэфиракрилат



Выводы

- Предложена методика синтеза метакриловых производных гидроксикарбоксихлоридов пониженной функциональности.
- Сополимеризацией полученных МАрФ с ГМА и ОЭА показано, что синтезированные метакриловые производные фосфазенов легко сополимеризуются с олигоэфиракрилатом и глицидилметакрилатом с образованием пространственных сетчатых структур. Это демонстрирует возможные пути дальнейшего применения МАрФ в качестве добавок к полимерным материалам.

Библиографический список

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

- Инициатор – перекись бензоила (3% от количества ГМА/ОЭА);
- $t = 80^\circ C$;
- $\tau = 2$ ч.



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

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

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

*e-mail: ekaminayaylo1995@mail.ru

Данное исследование посвящено созданию механочувствительных металлосиликоксановых композиций для индикаторных полимерных покрытий, которые могут быть использованы при неразрушающем контроле и диагностике состояния различных конструкций летательных аппаратов и определения мест ударных повреждений в процессе эксплуатации. В рамках данного исследования нами получены новые композиционные материалы на основе полиуретансиликоксановых сополимеров, используемых в качестве полимерной матрицы (ПМ), и полифенилвропийсилоксана (ПФЭС), используемого в качестве молекулярного наполнителя для полимерных индикаторных покрытий, с регулируемым содержанием атомов европия в составе полимера. На основе полученных компонентов были получены и протестированы образцы люминесцентных индикаторных покрытий (без и в присутствии электронодонорных лигандов (2,2-бипиридил (БП) и фенантролин (ФТ))). Были исследованы образцы с содержанием европия в полифенилвропийсилоксане 18,77% (ПФЭС-1) и 21.15% (ПФЭС-2). Содержание европия в полимерной матрице составляло 1.7%. Соотношение 2,2-бипиридила или фенантролина по отношению к атому европия было 1:1 и 1:2.

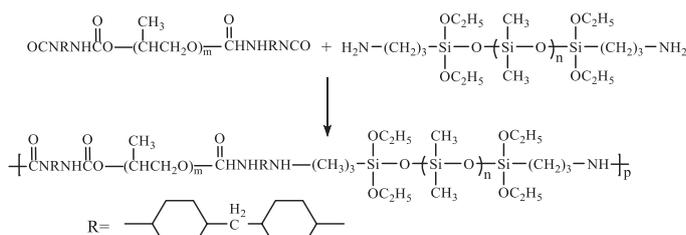
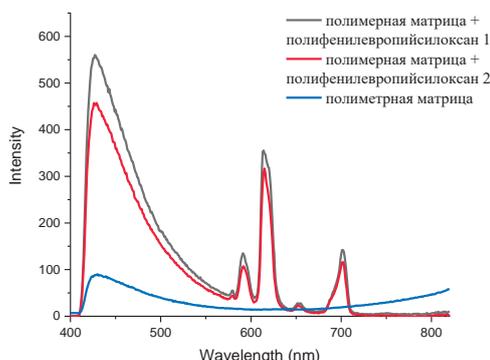


Схема синтеза полиуретансиликоксанового сополимера



Спектры испускания полимерной матрицы и пленок без электронодонорных лигандов

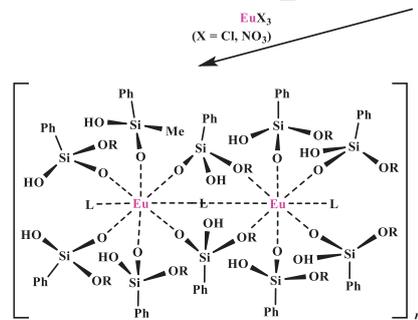
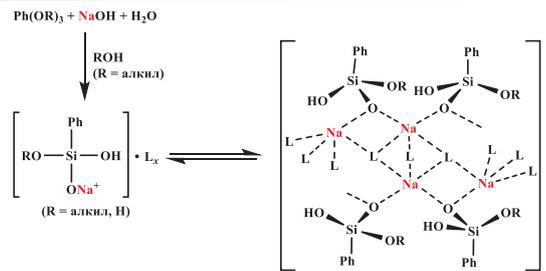
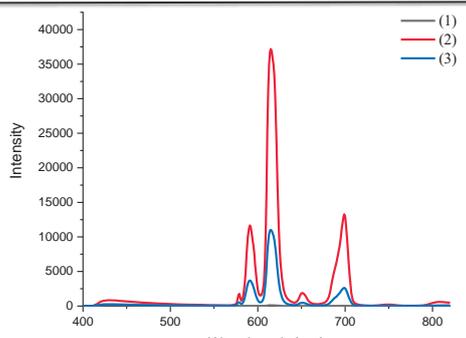
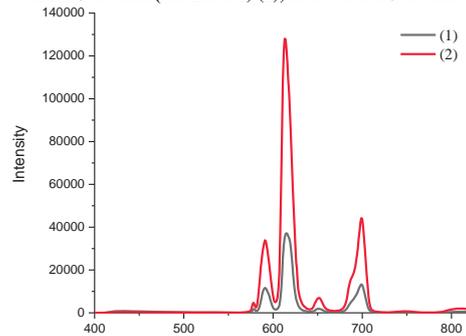


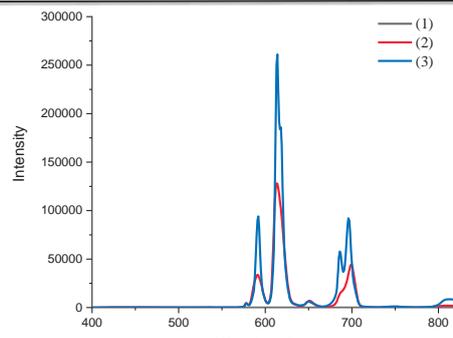
Схема синтеза полифенилвропийсилоксана



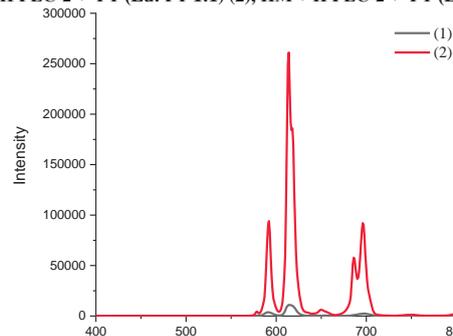
Спектры испускания пленок на основе ПМ + ПФЭС-2 (1), ПМ + ПФЭС-2 + БП (Eu:БП 1:1) (2), ПМ + ПФЭС-2 + БП (Eu:БП 1:2) (3)



Спектры испускания пленок на основе ПМ + ПФЭС-2 + БП (Eu:БП 1:1) (1), ПМ + ПФЭС-2 + ФТ (Eu:ФТ 1:1) (2)



Спектры испускания пленок на основе ПМ + ПФЭС-2 (1), ПМ + ПФЭС-2 + ФТ (Eu:ФТ 1:1) (2), ПМ + ПФЭС-2 + ФТ (Eu:ФТ 1:2) (3)



Спектры испускания пленок на основе ПМ + ПФЭС-2 + БП (Eu:БП 1:2) (1), ПМ + ПФЭС-2 + ФТ (Eu:ФТ 1:2) (2)

Таким образом, в результате данного исследования были получены новые композиционные материалы на основе полиуретансиликоксановых сополимеров и полифенилвропийсилоксанов. Были исследованы люминесцентные свойства таких пленок и проведена оценка эффективности использования электронодонорных лигандов (2,2-бипиридил и фенантролин) для усиления люминесцентных свойств исследуемых полимерных композиционных материалов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕСТРУКТУРИРОВАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

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

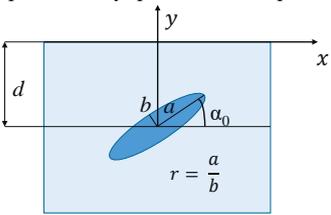
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

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

E-mail: nadzharjian.timur@physics.msu.ru

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – это полимерные композитные материалы, состоящие из мягкой полимерной матрицы и ферромагнитного наполнителя. При помещении таких материалов в магнитное поле их внутренняя структура претерпевает изменения за счёт движения частиц наполнителя в полимерной среде. Частицы наполнителя образуют кластеры и цепочки, меняя тем самым вязкоупругие, магнитные и диэлектрические свойства композита. Возможность управлять свойствами материала при помощи магнитного поля является основной причиной активного научного интереса к МАЭ.

Первым шагом в исследовании реструктурирования наполнителя в МАЭ является рассмотрение некоторого уединённого объекта, представляющего собой (в зависимости от выбранных масштабов и модели магнитных свойств) либо частицу произвольной формы, либо некоторый агрегат ферромагнитных частиц. Пусть форма такого объекта является эллипсоидальной. Рассмотрим движение этого объекта в гиперупругой полимерной среде под действием внешней силы, приблизительно описывающее эволюцию некоторой структурной единицы наполнителя. В зависимости от формы объекта имеет место различное упрочнение материала.



Энергия ячейки: $E_{single-particle} = E_H + E_A + E_E$

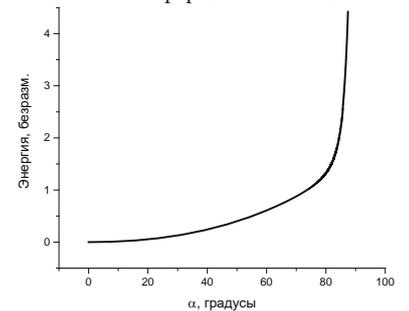
Упругий потенциал: $\psi = \frac{G}{2}(I_1 - 3) - G \ln(J) + \frac{\lambda}{2} \ln^2(J)$

Энергия упругости: $E_E = \int_{\Omega \setminus \Omega_p} \psi dV = f(\alpha)$

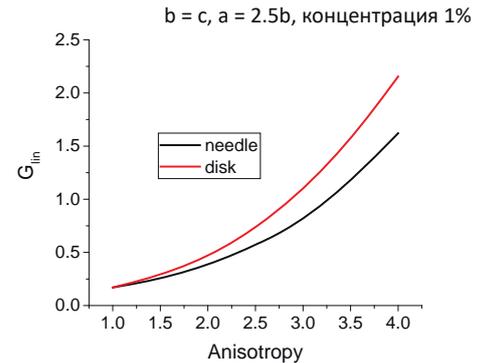
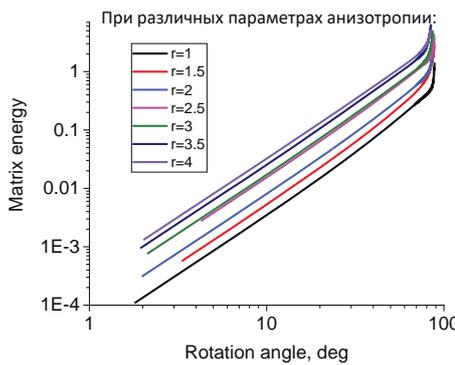
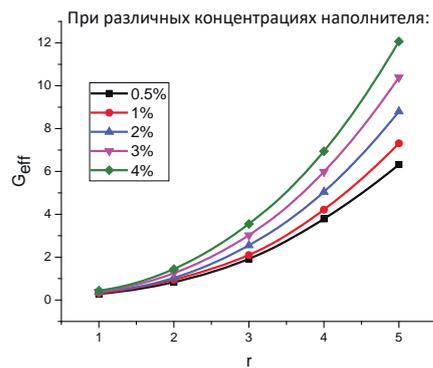
Модель Стонера-Вольфарта:

$E_{single-particle} = -MVH \cos \beta - KV \sin^2(\alpha_0 + \alpha + \beta) + f(\alpha)$

$f(\alpha) = kx^2 e^{qx^5}$



α, градусы



Исследование эволюции кластеров ферромагнитного наполнителя предлагается начать с изучения движения уединённой сферической частицы ферромагнетика в вязкоупругой полимерной среде. Движение возникает под действием внешнего магнитного поля, а также создаваемых другими частицами наполнителя полями. В результате возникает распространяющееся по полимерной матрице механическое возмущение. Это возмущение также влияет на другие частицы наполнителя, поэтому такая задача является базовой при изучении реструктурирования наполнителя в МАЭ. Для этого получено и численно решено дробно-дифференциальное уравнение движения сплошной вязкоупругой среды с памятью. При $\alpha = 0$ имеем уравнение Навье-Коши, а при $\alpha = 1$ имеем уравнение Навье-Стокса.

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} + \alpha \rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}, \vec{v} \right) \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = (\alpha \eta + (1 - \alpha)G) \Delta D_t^\alpha \vec{u} + (\alpha(\eta + \zeta) + (1 - \alpha)(G + \lambda)) \vec{\nabla}(\vec{v}, D_t^\alpha \vec{u}) + \rho \vec{f}$$

$$u|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad u|_{r=R} = U \quad \vec{f} = \frac{1}{2} \mu_0 \mu (\mu - 1) \vec{v} H^2$$

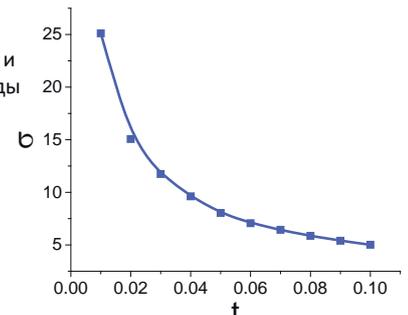
$${}_a^c D_t^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(1 - \alpha)} \int_a^t (t - \xi)^{-\alpha} D_\xi f(\xi) d\xi$$

α – показатель дробности, G и λ – параметры Ламэ, η и ζ – первый и второй вязкостные коэффициенты, ρ – плотность полимерной среды

Предлагаемое уравнение эволюции фрактальной среды (кластера), состоящей из некоторого количества частиц наполнителя:

$$\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = -g \sum_{j=1}^3 A_j \frac{\partial^j \vec{u}}{\partial x_j^j} + \vec{F}(\vec{u})$$

β вычисляется из степенного характера парного взаимодействия частиц (например, диполь-дипольное) и размерности кластера, g и A_j – константы плотности и магнитного взаимодействия. Поле $\vec{F}(\vec{u})$ отвечает вязкоупругости объёмлющей полимерной среды.



Вязкоупругая (степенная) релаксация напряжения в заданной точке

Использование дробно-дифференциальных моделей позволяет рассмотреть эволюцию объектов, имеющих нерегулярную микроструктуру, и обобщить классические уравнения движения сплошной среды на случай реструктурирования в полимерных композитах.

Благодарность

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

Введение

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

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

Применение смешанного (по ковалентному и ионному) механизма сшивания (рис. 1) полимерных цепей биополимеров позволяет получить более упорядоченную сетку и добиться воспроизводимости характеристик.

Материалы и методы исследования

Использованные реактивы:

желатин (П-11), танин (пищ.) натрия гидроокись (хч), хлорид натрия (хч), перекись водорода 3% водный раствор (фарм.), хлорид железа (III) (хч).

Использованные методы исследования:

Сорбция - гравиметрическим методом, морфология с помощью микроскопа МБС-9, термические характеристики с помощью термоанализатора SDT-Q600 (скорость нагрева 10 °С/мин, продувочный газ –воздух).

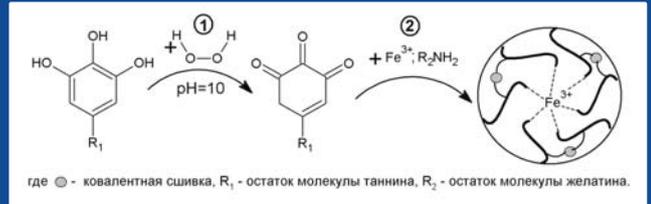


Рисунок 1 – Схема реакций [1]

Результаты и обсуждение

Сорбция

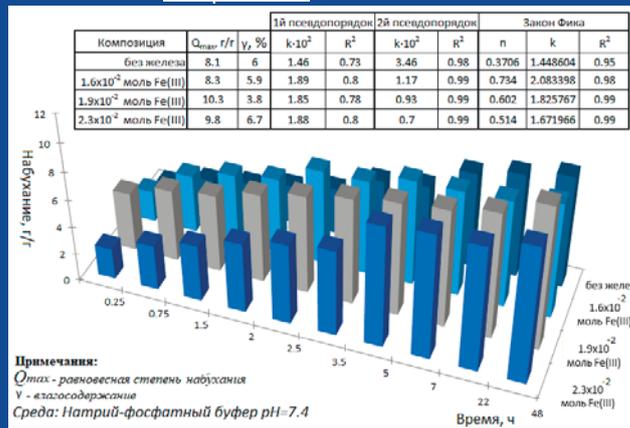


Рисунок 2 – Сорбционные кривые и их анализ по уравнениям Фика, 1 и 2 –го псевдопорядка. Композиции без железа обладали меньшей доступностью среды для проникновения среды вглубь полимерной сетки (k). С введением железа

скорость релаксации цепей на начальном этапе (до Q<0.6Q_{равн}) становилась большей, приводя к более гибкой структуре, что позволяет с более высокой скоростью насыщать сетку растворителем.

Для материалов характерна невысокая корреляция с уравнением псевдопервого порядка, в приближении которого концентрация раствора считается постоянной [2]. С увеличением содержания железа системы достигают равновесной степени набухания быстрее (k₂), в связи с большей способностью растворителя проникать в полимерную матрицу (ограничивающий временной фактор).

Морфология

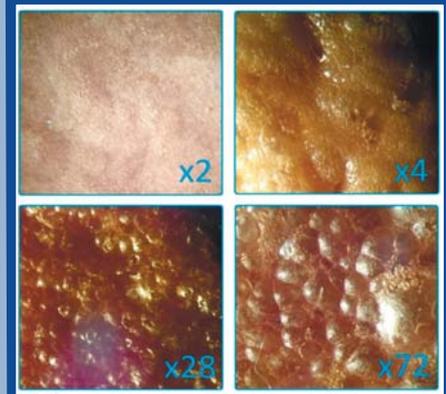


Рисунок 4 – Морфология поверхности образцов, полученных с применением 1.9x10⁻² моль железа

Синтезированные образцы обладали однородной поверхностью, для которой характерно наличие макропор диаметром 100÷1000 μm (рис. 4). Наличие пор вероятно связано с использованием пероксида водорода в качестве окислителя, склонностью к распаду при повышенных температурах. В то же время существует вероятность разрыва части гликозидных связей, имеющих в избытке в производных молекул танина, посредством действия перекиси водорода, как было продемонстрировано ранее на примере полисахаридов [3].

Термогравиметрия

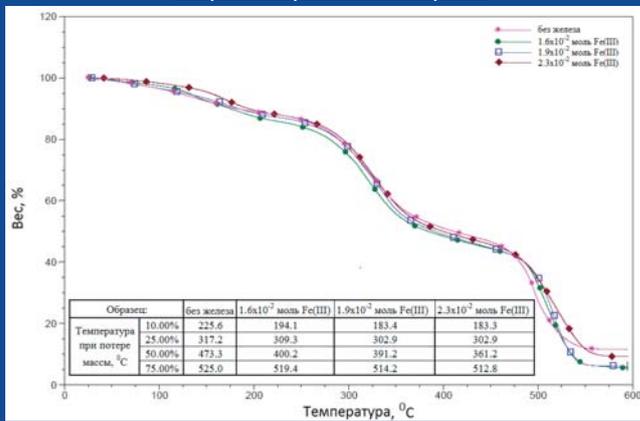


Рисунок 3 – Кривые термогравиметрического анализа

Первая стадия (дегидратация, до 150 °С, рис. 3) протекает с уменьшением максимальной температуры испарения воды при увеличении содержания железа в рецептуре. В температурном интервале 150÷300 °С надмолекулярная структура у образцов с железом разрушается с несколько большей скоростью. Образцы без железа демонстрировали более высокую термическую стойкость на стадии разложения органических соединений (350÷500 °С).

Выводы

В ходе работы получены перекрестно-сшитые танин-желатиновые гидрогели. Проведен анализ сорбционного поведения морфологии и термических свойств. Показано, что при введении в рецептуру железа образуется пористая поверхность увеличивается скорость набухания в буферном растворе (pH=7.4), уменьшается термическая стойкость композиций.

Список литературы:

[1] W. Zhang и др. Catechol-functionalized hydrogels: biomimetic design, adhesion mechanism, and biomedical applications // Chemical Society Reviews. 2020. № 49. С. 433-464. [2] E. Karadag, O. Uzum, D. Saraydin, O. Guven Dynamic swelling behavior of-radiation induced polyelectrolyte poly(AAm-co-CA) hydrogels in urea solutions // International Journal of Pharmaceutics. 2005. № 301. С. 102-111. [3] K. Makuuchi Critical review of radiation processing of hydrogel and polysaccharide // Radiation Physics and Chemistry. 2010. №79 С. 267-271.

ИОНПРОВОДЯЩИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С МИКРОФАЗНЫМ РАССЛОЕНИЕМ

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

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

² МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Пр-т Вернадского, д. 78, 119454

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

E-mail: Mattur@mail.ru

Введение

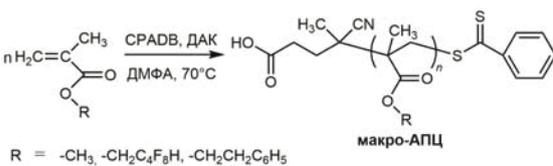
Замена жидкого электролита на полимерный электролит с одним типом подвижных зарядов (а именно, катионами Li⁺) позволяет избежать градиента концентрации ионов и затрудняет рост дендритов лития. Однако, ионная проводимость полимеров, как правило, значительно ниже проводимости растворов солей, что ограничивает их практическое применение. Повысить проводимость полимерного электролита можно путём создания материала с микрофазным расслоением, в котором образуются области и каналы с высокой концентрацией носителей заряда.

Нами были синтезированы и изучены блок-сополимеры с несовместимыми блоками. Ионпроводящий блок представляет собой статистический сополимер ионного мономера с катионом Li⁺ и полиэтиленгликольметакрилата, а в качестве неионного блока использовали полиметилметакрилат, 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторфенил метакрилат и фенилэтилметакрилат.

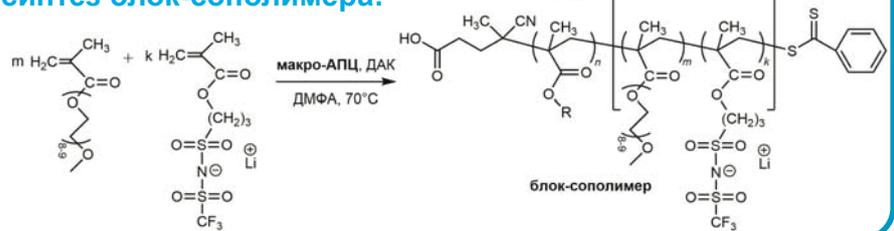
Синтез ионпроводящих блок-сополимеров

Сочетание в сополимере несовместимых блоков было достигнуто последовательной RAFT-полимеризацией неионных и ионных мономеров. На первом этапе был синтезирован неионный полимер. Затем он был использован в качестве макроагента передачи цепи (макро-АПЦ) при сополимеризации ионного мономера 1-[3-(метакрилокси)пропилсульфонил](трифторметан-сульфонил)-имида лития с полиэтиленгликольметакрилатом.

синтез I блока:



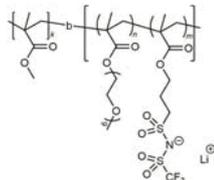
синтез блок-сополимера:



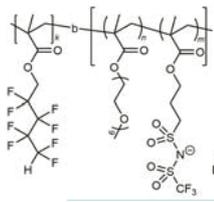
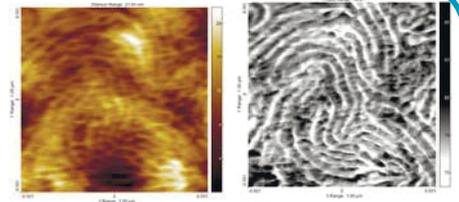
Блок-сополимер [нейтральный мономер] + [(Li-мономер)+(ПЭГМ)]

RAFT-полимеризация

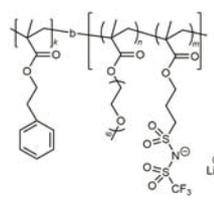
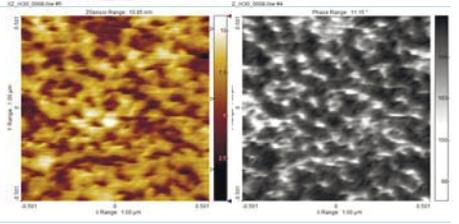
- ✓ Ионы лития сольватируются оксиэтиленовыми фрагментами;
- ✓ Улучшение ионной проводимости за счет микрофазного расслоения;
- ✓ Прочность пленок, обеспечивается вкладом неионного блока;
- ✓ Проводимость до 3.8×10^{-7} См/см при 25 °С;
- ✗ Сложность выбора оптимальной трехкомпонентной системы.



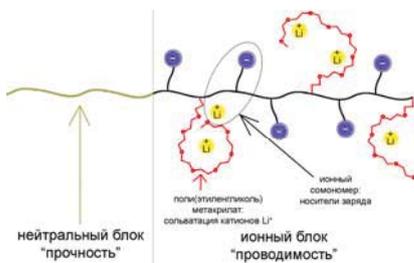
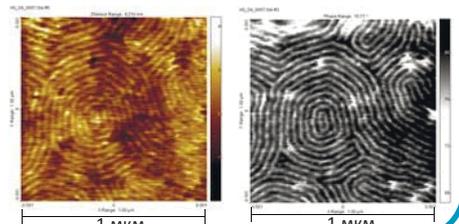
- ✓ Твердые пленки;
- ✗ проводимость до 1.5×10^{-8} См/см при 25 °С.



- ✗ Очень вязкая жидкость;
- ✗ Макрофазовое разделение;
- ✗ Проводимость до 2.0×10^{-8} См/см при 25 °С.



- ✓ Твердое покрытие;
- ✓ Высокая проводимость (до 3.8×10^{-7} См/см при 25 °С)



Выводы

- ✓ Синтезированы новые полимерные электролиты с одним типом подвижных зарядов: статистические и блоксополимеры метакрилатного мономера с катионом лития (Li-мономер) с ПЭГМ (поли-этиленгликольметакрилатом), а также тройные блок-сополимеры Li-мономера с ПЭГМ и другими нейтральными мономерами.
- ✓ Блок-сополимер [Li-мономер]+[PEGM] представляет из себя очень вязкую жидкость и демонстрирует самую высокую ионную проводимость до $2,3 \times 10^{-6}$ См/см при 25 °С.
- ✓ Тройной сополимер [(Li-мономер)+(PEGM)] + [фенилэтилметакрилат] образует твердые покрытия с проводимостью до $3,8 \times 10^{-7}$ См/см при 25 °С. Предположительно, изменяя отношение и молекулярную массу (Mn) блоков, можно значительно увеличить проводимость за счет микрофазного расслоения при сохранении хороших механических свойств пленок.

Описание трехмерного течения полимерного расплава в канале с прямоугольным сечением на основе аналога структурно-феноменологической модели

Г.Рудаков¹, Г.Пышнограй^{1,2}

¹ Алтайский Государственный Технический Университет им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия – raryu_96@mail.ru

² Алтайский Государственный университет, Барнаул, Россия - pyshnograi@mail3.ru



РЕЗЮМЕ

Известно, что промышленная переработка полимеров производится в вязкотекучем состоянии. Значительная часть процессов переработки полимеров происходит в областях с изменяющейся формой. Соответственно, одной из значимых задач реологии является исследование течений полимерных расплавов в областях со сложной геометрией, а именно, в сходящихся каналах. Одним из методов исследования таких течений является математическое моделирование с применением современных реологических моделей, которые получены на основе мезоскопического подхода, и высокопроизводительных вычислительных систем.

ВВЕДЕНИЕ

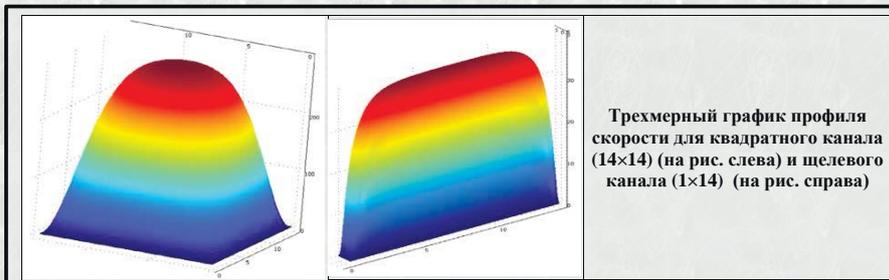
В работе предложена новая реологическая модель, полученная на основе mVP [1] модели:

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

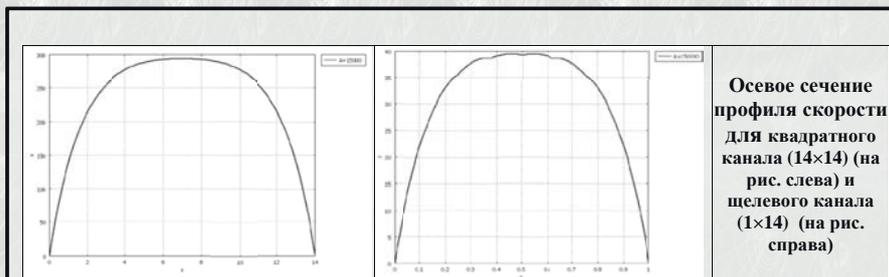
$$\frac{d}{dt} a + \frac{1+(\kappa_0 D)^{n_0}}{\tau_0} a_{ik} = \frac{2}{3} \gamma + \tau_0 \sigma_1(D) (\omega \gamma + \gamma \omega^T) + \tau_0 \sigma_2(D) \gamma \gamma \quad (2)$$

Здесь σ является тензором полных напряжений; p – гидростатическое давление; I – единичный тензор; η_0 и τ_0 – начальные значения сдвиговой вязкости и времени релаксации; ω – антисимметричный тензор скоростей деформации; γ – симметризованный тензор скоростей деформации; a – симметричный тензор анизотропии или тензор дополнительных напряжений, $tr(a)$ – след безразмерного тензора дополнительных напряжений; $D = tr(\gamma \gamma)$, κ_0 , n_0 , $\sigma_1(D)$, $\sigma_2(D)$ – параметры модели.

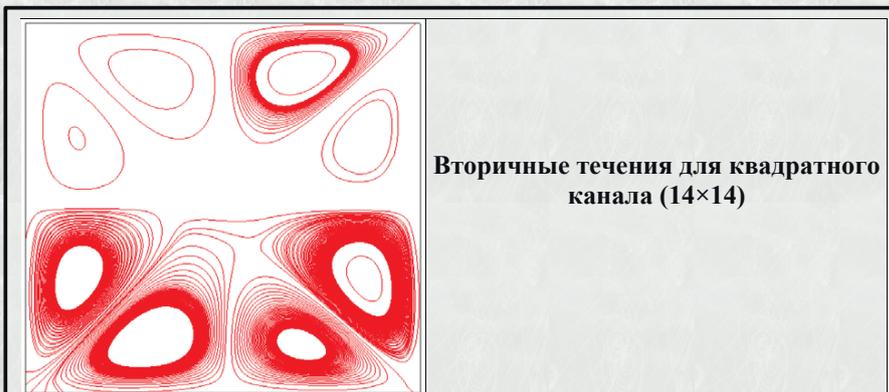
Система уравнений (1), (2) не является реологическим определяющим соотношением в классическом понимании, так как для нее не выполняется принцип материальной объективности [2]. Однако ее стационарные решения совпадают со стационарными решениями mVP и погрешность, допущенная при переходе к (2), будет пропорциональна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



Трехмерный график профиля скорости для квадратного канала (14×14) (на рис. слева) и щелевого канала (1×14) (на рис. справа)



Осевое сечение профиля скорости для квадратного канала (14×14) (на рис. слева) и щелевого канала (1×14) (на рис. справа)



Вторичные течения для квадратного канала (14×14)



Вторичные течения для щелевого канала (1×14)

ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

На основе модели (1,2) были выполнены расчеты напорного или Пуазейлевского течения полимерной жидкости в каналах с параллельными стенками под действием постоянного перепада давления A . В этом случае систему уравнений необходимо дополнить уравнением сохранения импульса и уравнением неразрывности. Три компоненты вектора скорости, поле давления и шесть компонент тензора дополнительных напряжений при этом являются функциями двух пространственных координат. Для сравнения были взяты канал с квадратным сечением (14×14) и щелевой канал с сечением (1×14). Расчеты производились в вычислительной среде COMSOL, которая реализует метод конечных элементов. В расчетах были использованы следующие значения параметров:

$$\kappa_0 = 0.1; \quad n_0 = 0.35; \quad \eta_0 = 5000; \quad \tau_0 = 0.1; \quad \sigma_1(D) = \frac{2}{3} \frac{1+(\kappa_0 D)^{n_0}}{1+(\kappa_1 D)^{n_1}}$$

$$\sigma_2(D) = \frac{4}{3} (1 - \beta) \frac{1+(\kappa_0 D)^{n_0}}{1+(\kappa_1 D)^{n_1}}$$

Эти значения соответствуют течению расплава полиэтилена при температуре 200С [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Из рисунков видно, что профили осевого сечения скорости сильно отличаются от параболических, что наблюдается в экспериментах. Отсюда можно сделать вывод о качественном соответствии теоретических и экспериментальных данных. Из сравнения линий тока для канала с квадратным сечением (14×14) и щелевого канала (1×14) видно, что в канале с квадратным сечением образуются восемь вихревых зон, а в щелевом канале их только четыре. Таким образом, можно сделать вывод о существенном влиянии геометрии канала с прямоугольным сечением на гидродинамическую структуру вторичных потоков. Заметим, что это влияние легко можно обнаружить в реальных течениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность проведения инженерных расчетов двух и трехмерных течений полимерных сред на основе аналога структурно-феноменологической модели (1,2) с применением метода конечных элементов. При этом в расчетах удалось достичь высоких (порядка 60) значений числа Вайсенберга, которое характеризует отношение характерного времени течения (ширина канала отнесенная к максимальной скорости жидкости) к времени релаксации.

ССЫЛКИ

1. Макарова М.А., Мальгина А.С., Пышнограй Г.В., Рудаков Г.О. Моделирование реологических свойств расплавов полиэтиленов при их одноосном растяжении// Вычислительная механика сплошных сред, 2020, Т. 13, №1, С. 73-82
2. Oldroyd, J.G. On the Formulation of Rheological Equations of State. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1950, 200, 523-541. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1950.0035>
3. M. Schmidt, E. Wassner, H. Munstedt. Setup and Test of a Laser Doppler Velocimeter for Investigations of Flow Behavior of Polymer Melts// Mechanics of Rime Depended: Materials. №3 1999. P.371-393.



СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА - ЛИГНИНА

Чопабаева Н.Н., Мукашева А.Г.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
E-mail: nazch@mail.ru

Обозначения и сокращения

ЛПВП	Липопротеины высокой плотности
ЛПНП	Липопротеины низкой плотности
ЛПОНП	Липопротеины очень низкой плотности
ПЭИ	Полиэтиленимин
ПЭПА	Полиэтиленполиамин
2-ВП	2-Винилпиридин
ТЭА	Триэтиламин
ЭД-20	Эпоксидно-диановая смола
ЭХГ	Эпихлоргидрин
ОЭХГ	Олигомер эпихлоргидрина
ХС	Холестерин
СОЕ	Статическая обменная емкость

СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ХЛОПКОВОЙ ШЕЛУХИ

Таблица 1 - Влияние концентрации катализатора на состав и физико-химические свойства α-оксидного производного лигнина хлопковой шелухи (t=100°C, τ=1 ч)

[ЭД-20] : [ТЭА], моль	Элементарный состав		Эпоксидная группа, %	Привес, %	Степень набухания, %
	С	Н			
1.0 : 0.0	56.10	6.47	0.00	0.00	53.7
1.0 : 0.5	60.26	7.10	4.05	20.53	102.0
1.0 : 1.0	63.50	7.20	4.65	26.10	114.3
1.0 : 2.0	62.92	7.19	4.20	25.20	99.5
1.0 : 5.0	60.66	7.09	2.20	21.40	58.8

Таблица 2 - Состав лигнина хлопковой шелухи и его α-оксидных и аминопроизводных

Соединения	Функциональные группы, %					
	ОНз	ОНперв	ОНвтор	ОНфен	СО	СООН
Исходный лигнин	5,66	6,52	2,46	5,00	7,2	4,20
Эпоксидированный лигнин	5,50	1,90	11,80	1,50	7,0	2,00
Лигнин-ПЭИ	5,7	1,6	18,9	1,2	1,4	2,7
Лигнин-ПЭПА	5,4	1,8	17,6	1,2	1,4	2,2
Лигнин-2-ВП	5,4	1,9	14,2	1,2	6,8	1,8



Рисунок 1 - SEM микрофотографии лигнина, эпоксирированного при 100°C в течение 1 ч (а), 3 ч (б), 5 ч (в)

Таблица 3 - Оптимальные условия получения и характеристики ионообменников на основе лигнина хлопковой шелухи

Сорбенты	Оптимальные условия		СОЕ, экв/г		N, %	Выход, %	Vуд, мл/г	pK	
	[Лигнин-ЭД-20] : [Амин], масс. соотн.	T, °C	τ, ч	HCl					NaCl
Лигнин-ПЭИ	1.0 : 1.5	40	2	3.00	0.38	12.9	95.90	7.56	6.76
Лигнин-ПЭПА	1.0 : 0.75	40	1	2.15	0.22	8.9	90.13	3.87	6.20
Лигнин-2-ВП	1.0 : 1.0	60	1	-	1.24	6.6	92.31	3.20	2.50

Рисунок 2 - Рентгеновские дифрактограммы исходных и модифицированных лигнинов: 1 - экстрагированный лигнин; 2 - эпоксирированный лигнин; 3 - сорбент на основе лигнина и ПЭИ; 4 - сорбент на основе лигнина и ПЭПА; 5 - сорбент на основе лигнина и 2-ВП.

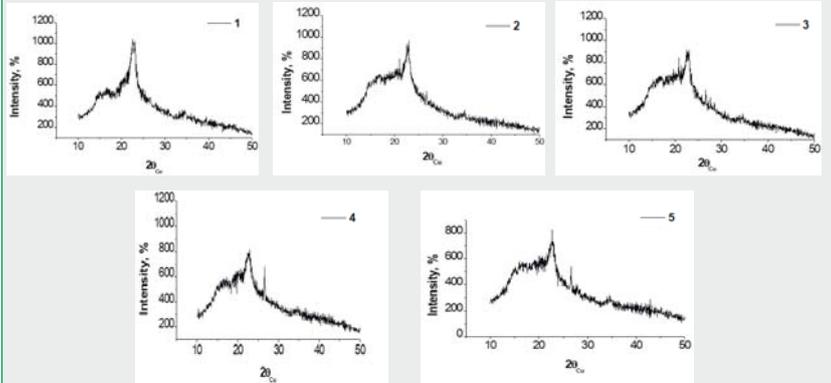
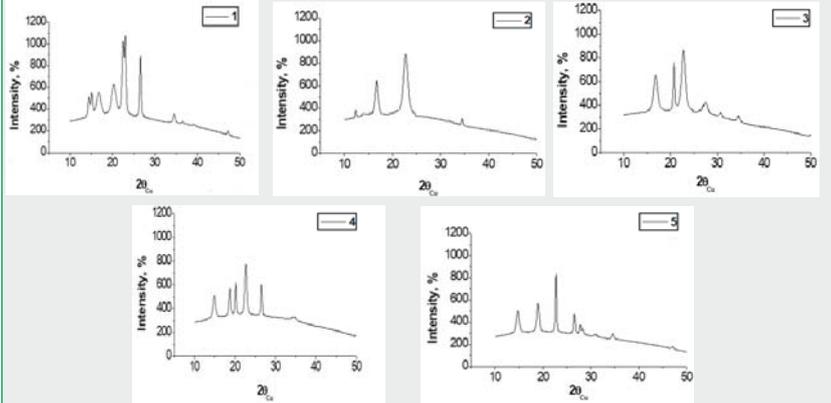


Рисунок 3 - Расчетные рентгеновские дифрактограммы исходных и модифицированных лигнинов: 1 - экстрагированный лигнин; 2 - эпоксирированный лигнин; 3 - сорбент на основе лигнина и ПЭИ; 4 - сорбент на основе лигнина и ПЭПА; 5 - сорбент на основе лигнина и 2-ВП.



ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА ХЛОПКОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ ОЧИСТКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ



Рисунок 4 - Детоксикация сыворотки крови больных сахарным диабетом

Таблица 4 - Липидные показатели и холестеринный индекс атерогенности (ХИА) сыворотки крови больных сахарным диабетом

Липидные показатели и ХИА	Физиологическая норма	Пролиферативная диабетическая ретинопатия	Начальный уровень	Липидные показатели и ХИА сыворотки крови после контакта с сорбентами		
				ПЭИ	ПЭПА	2-ВП
ХИА	1.56	3.90	10.81	9.00	8.49	7.67
СХС СЛПВП-ХС	2,6±0,17	4,9±0,11	11,81	10,00	9,49	8,67
СЛПНП-ХС СЛПОНП-ХС	-	3,45	8,36	7,21	6,92	6,24

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- ✓ Синтезированы сорбенты на основе гидролизного лигнина хлопковой шелухи взаимодействием природного биополимера с эпоксидами мономерами и олигомерами (ЭХГ, ОЭХГ, ЭД-20) с последующим аминированием хлор- и α-оксидных производных алифатическими и гетероциклическими аминами.
- ✓ Исследованы их структура, состав, физико-химические и детоксикационные свойства по отношению к патологической сыворотке крови экспериментальных животных и больных с сахарным диабетом.



ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА ДЛЯ ЭНДОГЕННОЙ ДЕТОКСИКАЦИИ ПРИ ОСТРОМ ПАНКРЕАТИТЕ

Чопабаева Н.Н.¹, Муканов К.Н.², Мукашева А.Г.¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

²Медицинский университет Астана, Астана, Республика Казахстан

E-mail: nazch@mail.ru

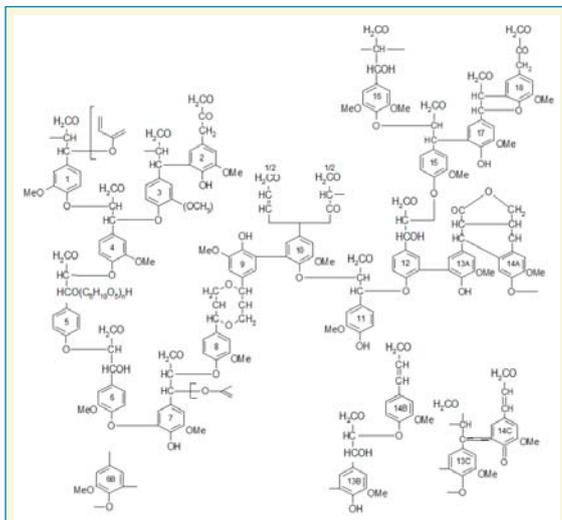


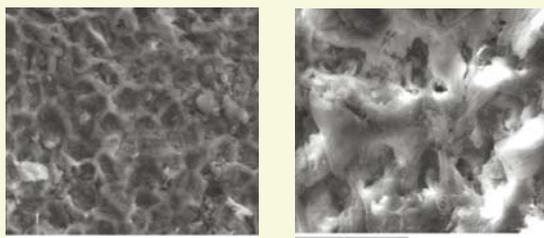
Рисунок 1 - Структурная модель лигнина



а)

б)

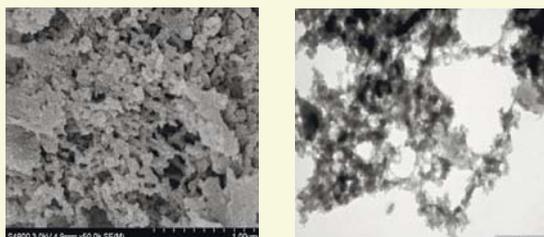
Рисунок 2 – Гидролизный лигнин хлопковой шелухи Шымкентского гидролизного завода в отвалах (а) и экстрагированный гидролизный лигнин (б)



а)

б)

Рисунок 3 – SEM микрофотографии исходного (а) и экстрагированного (б) лигнина хлопковой шелухи



а)

б)

Рисунок 4 – Микрофотографии SEM (а) и TEM (б) сорбента на основе модифицированного лигнина хлопковой шелухи

Таблица 1 - Состав гидролизного лигнина хлопковой шелухи

Содержание, %					Функциональные группы, %					Элементный состав, %		
Целлюлоза	Гемцеллюлоза	Лигнин	Зольность	Экстрактивные вещества	ОСНз	ОНспирт	ОНфен	СО	СООН	С	Н	N
14,3	4,6	74,8	3,5	3,9	5,66	8,98	5,00	7,2	4,20	53,9	5,7	1,2

Таблица 2 - Состав, физико-химические свойства и эмпирическая формула сорбента на основе лигнина хлопковой шелухи

Элементный состав, %				Функциональный состав, %							pKa	Вуд, мл/г	Свет, м ² /г
С	Н	O	N	ОСНз	ОНспирт	ОНспирт	ОНфен	ОНобщ	СООН	СО	6,76	7,56	5,20
57,77	8,87	20,27	13,09	5,71	1,62	18,92	1,24	21,78	1,48	2,65			
Эмпирическая формула													
$C_9H_{12,41}O_{0,04}N_{1,89}(OCH_3)_{0,37}(OH_{спирт})_{0,13}(OH_{алиф})_{2,12}(Oco)_{0,17}(OONCOOH)_{0,05}$													

IN VIVO СОРБЦИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА

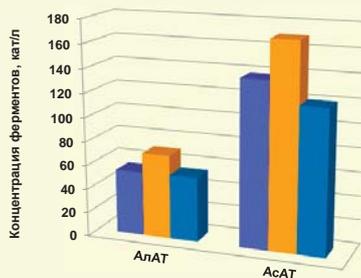
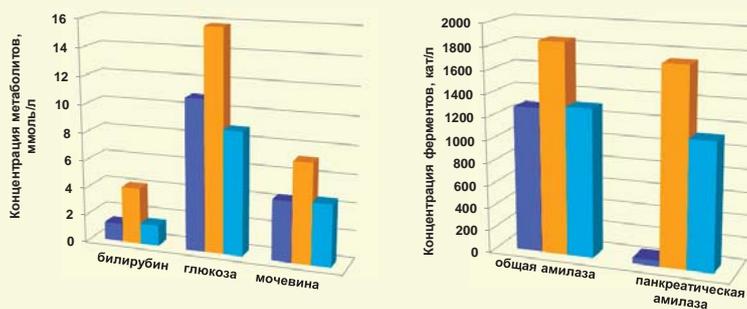


Рисунок 5 – Детоксикационные свойства сорбента на основе лигнина на модели экспериментального панкреатита у лабораторных крыс

■ Физиологическая норма
■ Начальный уровень
■ После сорбции

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- ✓ Сорбенты, синтезированные модификацией гидролизного лигнина хлопковой шелухи эпоксидно-диановой смолой ЭД-20 и полиэтиленимином (ПЭИ), использованы для детоксикации патогенной флоры кишечника в условиях in vivo при остром панкреатите.
- ✓ При экспозиции с сорбентом установлено достоверное снижение концентрации глюкозы, триацилглицеридов, холестерина, билирубина, креатинина, мочевины, пищеварительных ферментов (трипсина, липазы, общей и панкреатической амилазы), щелочной фосфатазы и цитолитических ферментов (АлАТ и АсАТ) без нарушения белково-электролитного состава биологической жидкости. Это позволяет рассматривать лигниновый сорбент как эффективное средство для коррекции эндотоксикоза при остром панкреатите.

Чучалов А.В.^{1,2}, Байминов Б.А.¹, Сапожников Д.А.¹,
Биличенко Ю.В.², Выгодский Я.С.¹

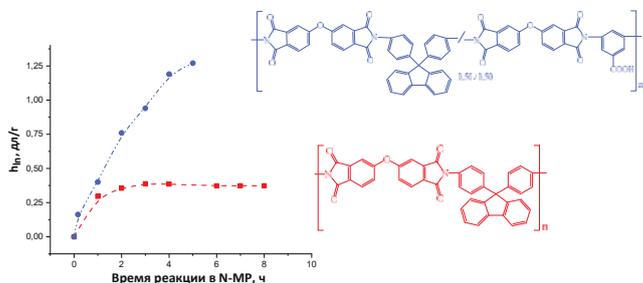
¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия.

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Введение

В настоящее время термостойкие полимеры широко используются в различных областях высоких технологий, включая электронику, аэрокосмическую, энергетическую, нефтегазовую промышленность и медицину. В частности, карбоксилсодержащие полиимиды (ПИ) находят все больший научный и практический интерес при создании газоразделительных мембран, покрытий и т.д. Однако традиционный метод синтеза ПИ основан на применении полиамидокислот (ПАК) и имеет существенные недостатки: нестабильность ПАК, неполная циклизация ПАК до ПИ, нерастворимость получаемых полиимидов в органических растворителях, как правило, высокая жесткость покрытий, необходимость использования аппарата для улучшения адгезии. Одностадийный синтез органорастворимых ПИ позволяет избежать ряда проблем, а применение 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК), выступающей одновременно в роли мономера и катализатора, и проведение синтеза в N-МП делает возможным использование полученных растворов минуя стадии выделения и очистки полимера.

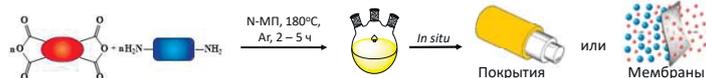
ДАБК – катализатор синтеза ПИ



✓ Замена 0,5 моль анилинфлуорена на ДАБК приводит к значительному изменению скорости нарастания молекулярной массы сополимера и синтезу высокомолекулярного продукта уже через 2 ч реакции.

✓ ДАБК эффективно катализирует образование высокомолекулярных гомо- и сополимеров как в м-крезоле, так и в N-МП даже при содержании 25 мол. %.

Преимущества метода и области применения ПИ



✓ Синтез высокомолекулярных полиимидов в N-МП на основе ДАБК позволяет использовать полученные полимерные лаки *in situ*, минуя стадии выделения и очистки полимера, в изготовлении покрытий оптических волокон или мембран.

✓ Отсутствие химических реакций при формировании покрытий и мембран.

✓ Использование стабильных растворов полиимидов в N-МП не требует специальных условий хранения.

✓ Установлено, что покрытия из карбоксилированных ПИ обладают удовлетворительной адгезией к световоду без введения аппарата.

Выводы

✓ Методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации синтезированы карбоксилсодержащие (со)полиимиды, изучены их свойства и продемонстрирована перспективность их применения в роли высокотермостабильных защитных покрытий оптических волокон и газоразделительных мембран.

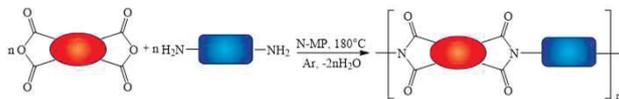
✓ Синтез ПИ в N-МП позволяет использовать полученный раствор в формировании покрытий или мембран, минуя стадии выделения и очистки полимера.

✓ Изучено влияние строения ПИ на свойства формируемых покрытий и показано, что световоды с покрытиями на основе ПИ-3 не теряют прочность после отжига при 300 °C в течение 72ч.

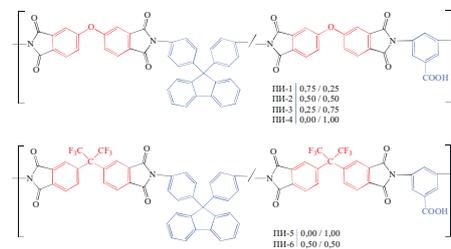
Цели

- Синтез и исследование свойств (со)полиимидов на основе ДАБК с различной долей карбоксилсодержащих фрагментов.
- Использование полученных растворов ПИ в N-МП *in situ* в изготовлении покрытий оптических волокон, газоразделительных мембран и тестирование их свойств.

Синтез ПИ



Методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в отсутствие дополнительно вводимого катализатора синтезированы органорастворимые высокомолекулярные (со)полиимиды представленного строения. Выбор и соотношение мономеров продиктован желанием придать полимеру растворимость, улучшить адгезионные свойства, повысить эластичность или жесткость пленок и покрытий, улучшить газопроницаемость и т.д.



Свойства ПИ

ПИ	η_{inh} , ДЛ/Г (N-МП)	T_{cr} , °C	$T_{10\%}$, °C (на воздухе)	Пленки			Растворимость	
				σ , МПа	E, МПа	ϵ , %	N-МП, ДМАА	Циклогексанон
1	0,5	-	560	100	1,4	8	+	-
2	1,0	345	540	135	1,2	15	+	-
3	0,8	-	530	-	-	-	+	-
4	1,0	320	520	140	1,2	15	+	-
5	1,0	350	515	100	1,0	10	+	+
6	0,6	340	470	60	0,9	7	+	+

ПИ обладают высокой тепло- и термостойкостью, растворимы в N-МП и ДМАА, а их молекулярная масса достаточна для образования прочных и гибких пленок.

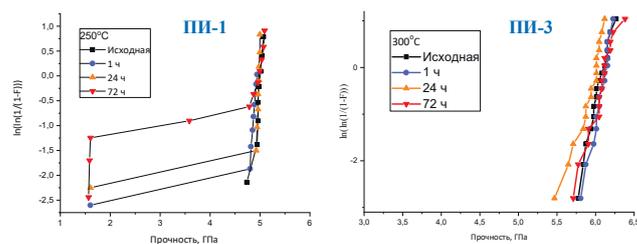
Газопроницаемость ПИ

ПИ	Коэффициент проницаемости					Селективность					
	O ₂	N ₂	CO ₂	He	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	He/N ₂	He/CH ₄	N ₂ /CH ₄
ПИ-2	0,588	0,063	1,635	9,507	0,030	9,35	25,99	54,17	151,11	314,89	2,08
ПИ-5	2,359	0,538	11,282	31,349	0,234	4,38	20,95	48,29	58,22	134,1	2,30

ПИ-2 характеризуется высокой селективностью разделения смеси He / CH₄, а ПИ-5 демонстрирует более высокую селективность по парам гелий / азот и гелий / метан.

Испытания световодов

Световоды с ПИ-покрытием выдерживали 1, 24 и 72 ч. при 250 и 300 °C. Прочность световодов определяли методом двухточечного изгиба.



Зависимость прочности образцов световодов с покрытием, представленная в виде графиков Вейбулла, от условий термических испытаний (ось абсцисс – прочность в логарифмическом масштабе, ось ординат – функция Вейбулла, где F – накопленная вероятность разрушения световода).

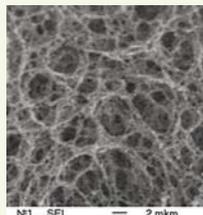
Установлено, что увеличение доли боковых карбоксильных групп приводит к повышению прочности образцов световодов (ПИ-3), что, по-видимому, связано с улучшенной адгезией покрытия к световоду.



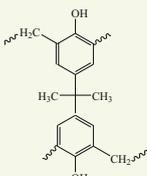
Полимерные органические аэрогели: получение и свойства

Е. Е. Шевелева, В. Г. Пименов, А. М. Сахаров

Федеральное государственное бюджетное учреждение наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский проспект 47, 119991 Москва. Телефон: +7 499 137-29-44, Fax: +7 499 135-53-28,
e-mail: sheveleva@ioc.ac.ru



Микрофотография структуры дианоформальдегидного аэрогеля. Концентрация исходного раствора $c = 2$ мг/мл.



Низкоплотные дианоформальдегидные аэрогели

Поликонденсацией диана и формальдегида получали дианоформальдегидные гели из низкоконцентрированных растворов мономеров. На первой стадии готовили водно-щелочной раствор дианоформальдегидной смолы, представляющий собой раствор гидроксиметильных производных диана. На второй стадии его разбавляли до концентрации 5 ± 20 мг/мл (0.5 ± 2 масс.%) и проводили термоотверждение при 225°C . Гели использовали в качестве основы для получения аэрогелей низкой плотности до 11 мг/см³ и размером пор от $5,8$ мкм до $0,7$ мкм. Удаление растворителя проводили с помощью сверхкритической сушки с использованием CO_2 . На стадии предшествующей гелеобразованию изучали механизм структурирования в процессе поликонденсации. Полученные результаты позволили описать процесс гелеобразования как диффузионно-лимитированную кластер-кластерную фрактальную агрегацию наночастиц золя. Сшивка фрактальных агрегатов, имеющих низкую плотность по всему объему, приводит к образованию макропористой структуры с большим объемом пор и к аэрогелю низкой плотности.

Таблица 1. Свойства дианоформальдегидных аэрогелей

Параметр	Концентрация раствора дианоформальдегидной смолы c , мг/мл		
	5	10	15
Удельная поверхность, м ² /г	620	524	716
Средний диаметр пор, мкм	1.29	0,76	0.37
Средний диаметр частиц, * нм	6.8	8,0	5.8

Patent RU 2565209 C1 2015 1020 Pimenov, V. G.; Sheveleva, E. E.; Sakharov, A. M.; Pikulin, I. V.; Repin, P. B.; Selemir, V. D. Sheveleva E.E., Pimenov V.G., Pikulin I.V., Sakharov A.M. // Polym. Sci. Ser. B. 2016. V. 58. №. 2. P. 173.

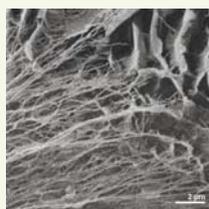


Внешний вид дианоформальдегидного аэрогеля.

Низкоплотные аэрогели на основе дейтерополиэтилена



Использован дейтерополиэтилен (D-CD₂), приготовленный Российским научным центром «Прикладная химия»
Отношение D/H > 90%, плотность $\rho = 1,060$ г/см³
Температура размягчения $t = 125-130^\circ\text{C}$
Растворитель: тетралин (1,2,3,4-тетрагидроароматолан, 95-98%)
Частные железа введены в раствор полимера в составе Fe(CO)₅. Содержание Fe в аэрогеле 5 масс. %
(V.G. Pimenov et al. *Instruments and Experimental Techniques*, 2015, Vol. 58, No. 6, pp. 817-819.)
These loads have passed successful tests on the Angara 5-1 high-current generator
(Yu.L. Bakshaev et al. 2014 *Plasma Phys. Rep.*, vol. 40, p. 437.)



40 мг/см³, волокончатая структура



Методом термостимулированного гелеобразования/кристаллизации в системе дейтерополиэтилен/тетралин получены пеночиллиндры ($d = 1 \pm 2$ мм, $l = 10 \pm 15$ мм), плотность аэрогеля составила $20-200$ мг/см³.



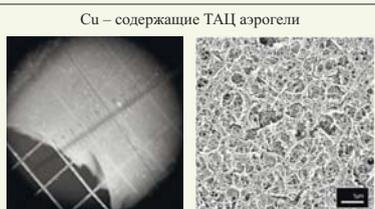
Полученные вспененные цилиндры успешно использовались в ряде экспериментов, включая динамическое исследование сжатой плазмы в Z-пинчах из дейтерированного полиэтилена низкой плотности и изучение влияния высокоинтенсивного лазерного луча на выход нейтронов.
(*Journal de physique* 2006, 133: 507-509; *Journal de physique* 2006, 133: 887 - 890).
Фото опубликовано В. Д. Королевым в материалах XXII Международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество» (2007 г)

Низкоплотные микроячеистые ацетатцеллюлозные аэрогели

(V.G. Pimenov, E.E. Sheveleva, A.M. Sakharov. 2007. *Int. Conf. "3rd Moscow Workshop on Target @ Applications"*)



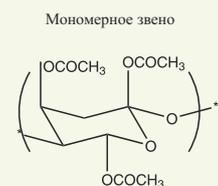
Самонесущие лазерные мишени сверхнизкой плотности до 1 мг/см³ и толщиной тористого слоя $60-500$ мкм и диаметром окна $2,5$ мм изготовили методом литья между стеклянными пластинами с последующим инициированием термостимулированного гелеобразования в растворе ацетата целлюлозы (ТАЦ) с использованием смеси растворителей.
(V.Pimenov et al. *Instruments and Experimental Techniques*, 2016, Vol. 59, No. 2, pp. 321-324.)



Введение частиц меди осуществляли с использованием нанопорошка меди со средним диаметром частиц 280 Å (удельная поверхность S составляла около 24 м²/г). Содержание Cu до 10 масс.%. Суспензию медного порошка в смеси хлороформа и метанола добавляли в перемешанный предварительно приготовленный гелеобразующий раствор ацетата целлюлозы.
Лазерные мишени низкой плотности, содержащие наночастицы Cu, использовали для исследования управляемого поглощения лазерного излучения, гомогенизации плазмы и переноса энергии в плазме.
(N.G.Borisenko N.G et al. 2007. *Int. Conf. "3rd Moscow Workshop on Target @ Applications"*, p.52).



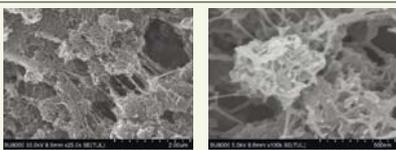
Хлор вводили путем прямого хлорирования предварительно приготовленных ТАЦ гелей. Гели, находящиеся в формах, поменяли в раствор CCl_4 и пропустили через него хлор при комнатной температуре. Для лазерной лучевой диагностики были приготовлены Cl-содержащие ацетатцеллюлозные аэрогели.
(N.G.Borisenko et al, 2005 - Preprint 26. Moscow: Lebedev Physical Institute).



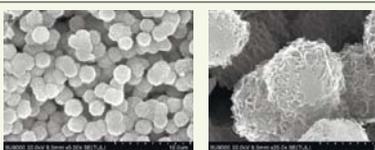
Элементный состав
C = 50.0 масс. %
H = 5.56 масс. %

Плотность d, мг/см ³	Добавки	
	Cu, размер частиц 28 нм, масс. %	Cl, масс. %
5-10	10-15	
3-6		5-16

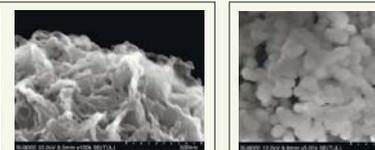
Низкоплотные поливинилиденфторидные (ПВДФ) аэрогели



Структура ПВДФ аэрогеля
Исходный аэрогель. Мономерное звено $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$.
Элементный состав
C = 37,5 масс. %
H = 3,1 масс. %
F = 59,4 масс. %
 $S_w = 53.2193 \pm 0.4693$ м²/г (BET)
Плотность $d = 185$ мг/см³



Структура частично дегидрофторированного ПВДФ аэрогеля
Возможный состав полимерных звеньев $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$; $(-\text{CH}=\text{CF}-)_n$; $(-\text{C}=\text{C}-)_n$
Содержание фтора
F = 26,5 59,4 масс. %
 $S_w = 110.1735 \pm 0.8662$ м²/г (BET)
Плотность $d = 133$ мг/см³



Частично дегидрофторированный ПВДФ аэрогель с добавками оксида графена
Оксида графена введено 4,47 масс. %
 $S_w = 114.7317 \pm 1.1076$ м²/г (BET)
Оксида графена введено 17,60 масс. %
 $S_w = 94.6129 \pm 0.7376$ м²/г (BET)

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

МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ

- Аморфные системы поли (L-молочной кислоты) (PLLA) и поли (LD-молочной кислоты) (PLDLA)
- Полноатомная модель
- Периодические граничные условия по осям X, Y, Z
- NPT-ансамбль, давление p=1 атм
- Уравновешивание систем: при температурах T=100-600 K в течение 90 нс, при T=600 K - 1000 нс; при T=300 K - 1000 нс
- Свойства получены при T=600 K и 300 K
- Для расчета температуры стеклования - ступенчатое охлаждение со скоростью v=2.5 K/нс

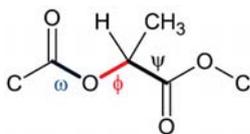


Схема химической структуры полимолочной кислоты

Моделирование – методом молекулярной динамики с помощью пакета Gromacs.

Название системы	Распределение	Содержание D, %	Длина цепей N	Количество цепей
13LLA	-	0	13	500
64LLA	-	0	64	100
150LLA	-	0	150	45
32L32DLA	Диблок	50	64	100
64LA_4DD	Случайное	12.5	64	100
64LA_8DD	Случайное	25	64	100
64LA_12DD	Случайное	37.5	64	100
64LA_16DD	Случайное	50	64	100

СИЛОВОЕ ПОЛЕ

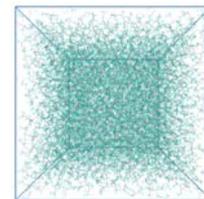
Использовалось силовое поле General Amber Force Field [3].

Топология цепей (список связей, пар, углов, диэдралов), параметры несвязанных и связанных взаимодействий) и параметры силового поля были получены с помощью программы ANTECHAMBER из AmberTools [3] и ACPYPE [4] с использованием спиральной цепочки ПМК из 13 мономеров (с координатами, взятыми из кристаллической α-формы ПМК) [5].

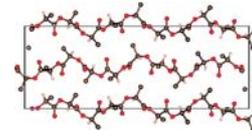
Частичные заряды внутренних мономеров были усреднены.

Функциональная форма силового поля GAFF [3]:

$$U = \sum_{\text{связи}} \frac{1}{2} k_b (r - b_0)^2 + \sum_{\text{углы}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{торсионные углы}} k_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_s)) + \sum_{\text{неправильные торсионные углы}} k_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_s)) + \sum_{\text{несвязанные взаимодействия}} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right\}$$

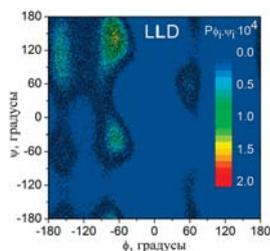
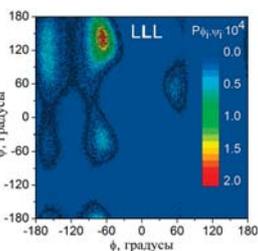


Снимок аморфного расплава поли (L-молочной кислоты). T=600 K. N=150.



Снимок кристаллической структуры полимолочной кислоты в α-форме.

РЕЗУЛЬТАТЫ

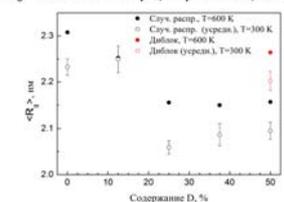


Распределения вероятностей углов внутреннего вращения вокруг связей C-O (φ) и C-C (ψ) для системы «64RNDLA_16DD». Результаты построены для мономеров, имеющих различных ближайших соседей по цепи, т. е. для центральных мономеров последовательности: LLL (слева) и LLD (справа). T=600 K.

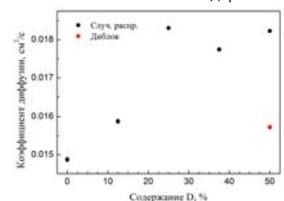
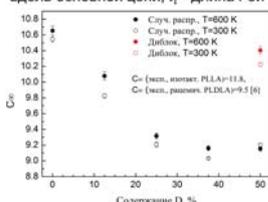
$$R_g = \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^{N_a} m_i (\bar{r}_i - \bar{r}_0)^2 \right)^{0.5}, \quad \bar{r}_0 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \bar{r}_i, \quad C_N = \frac{(R^2(N))}{\sum_{i=1}^N l_i^2}$$

m_i и \bar{r}_i - масса и радиус-вектор атома цепи, N_a - число атомов в цепи, M и \bar{r}_0 - масса и вектор центра масс цепи

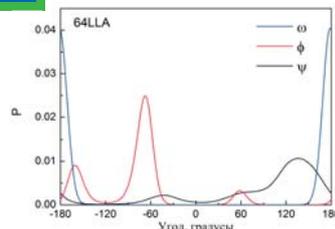
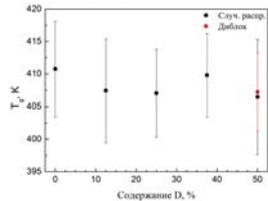
$R^2(N)$ - квадрат расстояния между мономерами, разделенными N связями вдоль основной цепи, l_i - длина i-ой связи



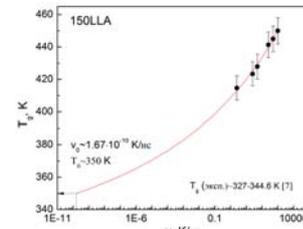
Средний радиус инерции (слева) и характеристическое отношение (справа) в зависимости от содержания D. T = 600 K и T = 300 K. N=64.



Коэффициент диффузии (T=600 K, слева) и средняя температура стеклования (справа) в зависимости от содержания D. N=64.



Распределения углов внутреннего вращения вокруг связей C-O (ω), O-C (φ) и C-C (ψ) для системы PLLA. T=300 K. N=64.



Средняя температура стеклования PLLA как функция скорости охлаждения. N = 150. Экстраполяция аппроксимирующей кривой до v=10 K/мин (~1.6 · 10⁻¹⁰ K/нс) дает температуру стеклования T₀ ~ 350 K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Построена модель, в рамках которой структурные и теплофизические свойства систем PLLA согласуются с существующими экспериментальными данными и данными моделирования.
- Подтверждено, что для систем PLLA наиболее вероятный угол вращения вокруг связи C-O, ω, соответствует состоянию t (составляет около 180°, в конвенции UIPAC), глобальный максимум на двумерном распределении вероятностей углов вращения вокруг связей O-C (φ) и C-C (ψ), соответствует конфигурации gt.
- Для системы PLDLA, мономерные звенья L, окруженные по цепи звеньями L, имеют те же самые вероятные состояния, что и мономерные звенья в системе PLLA, в то время как для центрального мономера последовательности LLD вероятность состояния gt увеличивается.
- Для систем со случайным распределением DD-димеров радиус инерции, характеристическое отношение уменьшаются, коэффициенты диффузии увеличиваются, с увеличением содержания D. Основное изменение этих значений наблюдается для систем с содержанием D менее или равным 25 %. Диблочная система с содержанием D 50%, будучи относительно региорегулярной имеет значения, близкие к значениям системы PLLA.
- С увеличением содержания D плотности незначительно увеличиваются (~ на 0.02%), температуры стеклования в среднем снижаются (на 1-4 градуса).

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

[1] Editors: M. L. Di Lorenzo, R. Androsch (Eds.), *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, Springer, Cham (2018) Chapter 1.
 [2] D. V. Guseva, A. A. Lazutin, V. V. Vasilevskaya, *Atomistic simulation of poly (lactic acid) of different regioregularity*, в печати.
 [3] J. M. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *Development and testing of a General Amber Force Field*, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1157–1174.
 [4] A. W. Sousa da Silva, W. F. Vranken, *ACPYPE - AnteChamber PYthon Parser interface*, *BMC Res. Notes.* 5 (2012) 367-1-8.
 [5] S. Sasaki, T. Asakura, *Helix distortion and crystal structure of the α-form of poly(L-lactide)*, *Macromolecules* 36 (2003) 8385–8390.
 [6] C. A. P. Joziasse, H. Veenstra, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *On the chain stiffness of poly(lactide)s*, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 2219–2229.
 [7] J. H. McAllilly, D. A. Bruce, *Development of force field parameters for molecular simulation of polylactide*, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 3756–3767.

Структурно-феноменологическая модель в реологии полимерных сред

А.Лаас¹, Г.Пышнограй^{1,2}

1 Алтайский Государственный Университет, Барнаул, Россия – alexandr_laas@mail.ru

2 Алтайский Государственный Технический Университет им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия – pyshnograi@mail.ru



РЕЗЮМЕ

Встречающиеся на практике полимеры обладают существенной полидисперсностью и разветвленной структурой. Это приводит к необходимости учета многих релаксационных процессов при записи реологического уравнения состояния. Каждая из мод соответствует учету вкладов в тензоре напряжений той или иной полимерной фракции и характеризуется своим временем релаксации и вязкостью. При этом определение внутреннего трения зависит от параметров, которые в свою очередь зависят от первого инварианта тензора анизотропии. Это позволяет применять обобщенную модель в широком диапазоне частот, внешне действующих на изучаемые полимерные материалы. Выходит, можно достаточно точно описывать медленные потоки полидисперсных полимеров с помощью уникального подхода.

МНОГОМОДОВАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В силу особенностей строения полимерные материалы обладают уникальными свойствами: способностью к большим необратимым деформациям в состоянии высокоэластичности; твердостью и текучестью в зависимости от времени (частоты) деформирования.

Ранее была сформулирована модель mVP (модифицированная модель Виноградова-Покровского) [1], которая хорошо считает вискозиметрические функции. Она имеет вид:

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

$$\frac{d}{dt} a - \nabla v \cdot a - a(\nabla v)^T + \frac{1+(\kappa-\beta)\text{tr} a}{\tau_0} a = \frac{2}{3} \gamma - 3 \frac{\beta}{\tau_0} a \cdot a \quad (2)$$

$$\text{Тензор } a \text{ зависит от } \nabla v \text{ и } t. \text{ Представим } a \text{ в виде, выделив стационарную часть: } a(\nabla v; t) = s(\nabla v) + \varepsilon(\nabla v; t) \quad (3)$$

$$\text{где } a \text{ меняя на } s \text{ получаем: } \frac{1+(\kappa-\beta)\text{tr} s}{\tau_0} s = \frac{2}{3} \gamma + \nabla v \cdot s + s(\nabla v)^T - 3 \frac{\beta}{\tau_0} s \cdot s \quad (4)$$

$$\text{и, следовательно, получим: } \frac{d}{dt} \varepsilon - \nabla v \cdot \varepsilon - \varepsilon(\nabla v)^T + \frac{1+(\kappa-\beta)\text{tr} s}{\tau_0} \varepsilon = -3 \frac{\beta}{\tau_0} (a \cdot \varepsilon + \varepsilon \cdot a) \quad (5)$$

В (5) опущены слагаемые пропорциональные $\varepsilon \cdot \varepsilon$, так как считаем ε малой величиной. Перепишем (4) в виде аналога

$$\frac{1+(\kappa_0 D)^{n_0}}{\tau_0} s = \frac{2}{3} \gamma + \tau_0 \cdot \sigma_1(D) (\omega \cdot \gamma + \gamma \cdot \omega^T) + \tau_0 \cdot \sigma_2(D) \gamma \cdot \gamma \quad (6)$$

где $D = (\tau_0)^2 \text{tr} (\gamma \cdot \gamma)$. Тогда (1,3,5,6) – новая реологическая модель. Назовем ее структурно-феноменологической реологической моделью (SPRM). Эта модель удовлетворяет принципу материальной объективности Олдройда [2]. Если продолжить уравнение, то можно записать в виде:

$$\frac{d}{dt} a + \frac{1+(\kappa_0 D)^{n_0}}{\tau_0} a = \frac{2}{3} \gamma + \tau_0 \cdot \sigma_1(D) (\omega \cdot \gamma + \gamma \cdot \omega^T) + \tau_0 \cdot \sigma_2(D) \gamma \cdot \gamma \quad (7)$$

Система уравнений (1)-(7) – аналог SPRM, который назовем SPAR моделью. Следует ожидать, что SPAR модель будет успешно использована при проведении инженерных расчетов течений полимерных жидкостей.

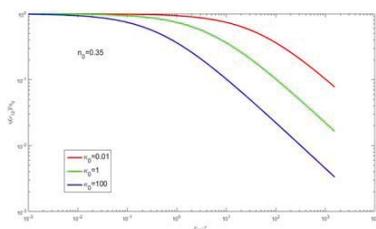


Рис. 1 Влияние параметра модели κ_0 на сдвиговую вязкость

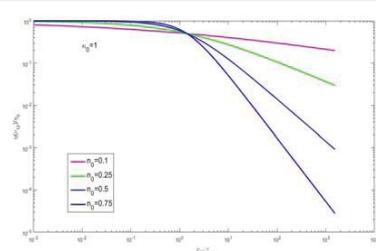


Рис. 2 Влияние параметра модели n_0 на сдвиговую вязкость

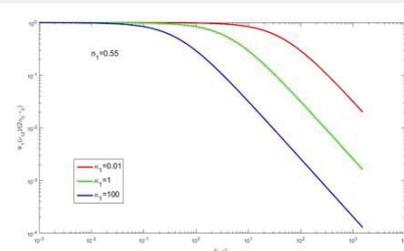


Рис. 3 Влияние параметра модели κ_1 на коэффициент первой разности нормальных напряжений

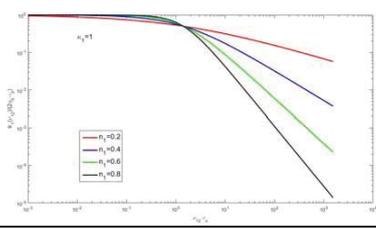


Рис. 4 Влияние параметра модели n_1 на коэффициент первой разности нормальных напряжений

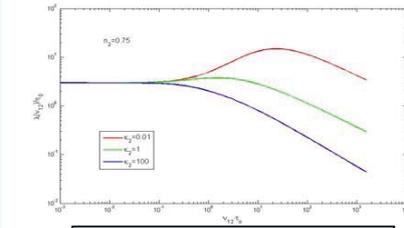


Рис. 5 Влияние параметра модели κ_2 на разность при растяжении

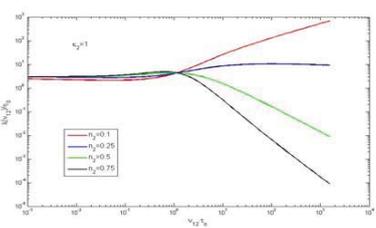


Рис. 6 Влияние параметра модели n_2 на разность при растяжении

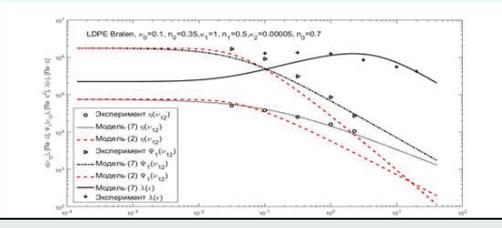


Рис. 7 Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей сдвиговой вязкости, вязкости при растяжении и коэффициента первой разности нормальных напряжений

ЭКСПЕРИМЕНТ

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

1. Стационарная сдвиговая вязкость:

$$\eta(s) = \frac{\eta_0}{1+(\kappa_0 s^2/2)^{n_0}} \quad (8)$$

2. Коэффициент первой разности нормальных напряжений:

$$\psi_1(s) = \frac{2\eta_0 \tau_0}{1+(\kappa_1 s^2/2)^{n_1}} \quad (9)$$

3. Стационарная вязкость при одноосном растяжении:

$$\lambda(s) = \frac{3\eta_0}{1+(\kappa_2 s^2/2)^{n_2}} \left(1 + \frac{(1-\beta) \cdot s}{1+(\kappa_2 s^2/2)^{n_2}} \right), \quad (10)$$

где $s = \tau_0 v_{12}$ – безразмерная скорость сдвига.

Из выражений (8-10) видно, что реологическое поведение системы характеризуется параметрами κ_0 , n_0 , κ_1 , n_1 , κ_2 , n_2 . Также из (8-10) можно сделать вывод, что η и ψ_1 – убывающие функции скорости сдвига, λ демонстрирует немонотонную зависимость, сначала вязкость при растяжении является возрастающей функцией скорости растяжения, а затем, после перехода через максимум, убывает.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Из рисунков видно, что модель (1)-(7) с достаточной точностью описывает аномалию сдвиговой вязкости и немонотонную зависимость элонгационной вязкости. На последнем рисунке приведено сравнение экспериментальных зависимостей с теоретическими, выявлено хорошее согласование между ними

Таким образом, за счет подборов коэффициентов κ_0 , κ_1 , κ_2 и n_0 , n_1 , n_2 можно достаточно хорошо описывать вискозиметрические функции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность проведения инженерных расчетов течений полимерных сред на основе аналога структурно-феноменологической модели (1)-(2). Полученная модель позволяет достаточно точно описывать стационарные и нестационарные характеристики расплавов разветвленных полимеров. При этом следует ожидать, что полученная здесь модель окажется пригодной и для концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров. В дальнейшем предполагается использовать эту SPAR модель для проведения более сложных расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

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