



**I Коршаковская Всероссийская
с международным участием
конференция**

**«ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ И ПОЛИМЕРЫ»**

Программа и тезисы докладов

18-20 февраля 2019 г.

Москва



Василий Владимирович КОРШАК
(1909 - 1988)

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

**I Коршаковская Всероссийская
с международным участием конференция**

**«ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ И ПОЛИМЕРЫ»**

Программа и тезисы докладов

18-20 февраля 2019 г.

Москва

Председатель конференции – акад. РАН А.Р. Хохлов

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

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

акад. РАН Берлин А.А.

чл.-корр. РАН Панарин Е.Ф.

акад. РАН Егоров М.П.

чл.-корр. РАН Пономаренко С.А.

акад. РАН Новаков И.А.

чл.-корр. РАН Шibaев В.П.

член.-корр. РАН Волынский А.Л.

чл.-корр. РАН Ярославов А.А.

член-корр. РАН Гришин Д.Ф.

д.х.н. Киреев В.В.

чл.-корр. РАН Куличихин В.Г.

д.х.н. Коршак Ю.В.

чл.-корр. РАН Озерин А.Н.

к.х.н. Молодцова Ю.А. (*ученый секретарь*)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

д.х.н. Серенко О.А. (*председатель*)

д.х.н. Васнев В.А. (*со-председатель*)

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

д.х.н. Аскадский А.А.

д.х.н. Бадамшина Э.Р.

к.х.н. Валецкий П.М.

д.х.н. Даванков В.А.

д.х.н. Пономарев И.И.

д.х.н. Салазкин С.Н.

д.х.н. Шапошникова В.В.

д.х.н. Шифрина З.Б.

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

Проводится при финансовой поддержке:



**Институт Новых Углеродных
Материалов и Технологий**



Наши информационные партнеры:



ПРОГРАММА
I Коршаковской Всероссийской с международным участием
конференции
«ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПОЛИМЕРЫ»

18/02/19, понедельник

09:20-10:00	<i>Регистрация в ИНЭОС РАН (Москва, ул. Вавилова, д. 28)</i>	
10:00-10:20	Открытие конференции: <i>Академик РАН Хохлов А.Р., академик РАН Музафаров А.М., директор ИНЭОС РАН Трифионов А.А.</i>	
Председатели: Васнев В.А., Валецкий П.М.		
10:20-10:45	PL-1	Синтез конденсационных, преимущественно карбоновых, полимеров с ценными свойствами <i>Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Крайкин В.А., Гилева Н.Г.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
10:50-11:15	PL-2	Фосфазенсодержащие эпоксидиановые олигомеры <i>Киреев В.В.</i> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
11:20-11:35	О-1	Синтез, химические и термические трансформации полиарилендифталидов <i>Крайкин В.А., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Ионова И.А., Абдуллин Б.М., Салазкин С.Н.</i> УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия
11:40-12:00	Кофе-брейк	
12:00-12:25	PL-3	Полиимиды на основе производных каркасных структур <i>Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Потаенкова Е.А., Савельев Е.Н.</i> ВолгГТУ, Волгоград, Россия
12:30-12:55	PL-4	Синтез полиимидных макромолекул различной топологической структуры в активной среде - расплаве карбоновых кислот <i>Кузнецов А.А.</i> ИСПМ РАН, Москва, Россия
13:00-13:15	О-2	Синтез и применение некоторых органорастворимых полиимидов <i>Сапожников Д.А., Байминов Б.А., Семенов С.Л., Косолапов А.Ф., Забегаева О.Н., Чучалов А.В., Чайка Е.М., Выгодский Я.С.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
13:20-13:35	О-3	Свойства в растворах ароматических полиэфиров и полученных на них термочувствительных полимерных щеток <i>Тарабукина Е.Б., Фатуллаев Э.И., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.</i> ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия

13:40-15:00	Обед	
Председатели: Аскадский А.А., Шифрина З.Б.		
15:00-15:25	PL-5	Перегруппировки макромолекул: особенности и перспективы использования <i>Бурдуковский В.Ф.</i> Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, РФ
15:30-15:55	PL-6	Современные методы контролируемого синтеза гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила как прекурсоров для производства углеволокна <i>Гришин Д.Ф., Стахи С.А., Гришин И.Д.</i> ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
16:00-16:15	О-4	Углепластики на основе полиимидных связующих конструкционного назначения <i>Гусев К.И., Антипов Ю.В., Наркон А.Л.</i> АО «ЦНИИСМ», г. Хотьково, Россия
16:20-16:35	О-5	Поликонденсационные процессы, проходящие при 3D аэрозольной печати наноструктурированных керамических слоев на основе полиалюмосиликатов <i>Иванов А.А., Полюшко В.А.</i> Томский государственный университет управления и радиоэлектроники, Томск, Москва
16:40-17:00	Кофе-брейк	
17:00-17:15	О-6	Синтез новых бензазолов реакцией ароматического нуклеофильного замещения <i>Разоренов Д.Ю., Скупов К.М., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
17:20-17:35	О-7	Синтез эпоксифосфазеновых олигомеров, особенности отверждения и физико-механические свойства композиций на их основе <i>Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Филатов С.Н., Онучин Д.В., Горбунова И.Ю., Киреев В.В.</i> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
17:40-17:55	О-8	Поликонденсационные реакции в синтезе поли(уретан-иминов) со свойствами термоэластопластов <i>Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Попова Е.Н., Ваганов Г.В., Кузнецов Д.А., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В.</i> ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия
18:00-19:30	Фуршет	

19/02/19, вторник

Председатели: Выгодский Я.С., Шапошникова В.В.		
10:00-10:25	PL-7	Полимеры с перфторированными ароматическими фрагментами в цепи <i>Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Кобзарь Я.Л., Сидоренко А.В., Ковальчук А.И., Шекера О.В.</i> Институт химии высокомолекулярных соединений НАН, Киев, Украина
10:30-10:55	PL-8	Линейные и сверхразветвленные полифенилены, полученные реакцией Дильса-Альдера: конформация и свойства в разбавленных растворах <i>Цветков Н.В.</i> СПбГУ, физический ф-т, Санкт-Петербург, Россия
11:00-11:25	PL-9	Синтез гибридных термочувствительных цилиндрических щеток на основе полиоксазолинов <i>Теньковцев А.В.</i> ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия
11:30-11:50	Кофе-брейк	
11:50-12:15	PL-10	Стеклонаполненные полифениленсульфиды: разработка, свойства, применение <i>Саморядов А.В., Калугина Е.В.</i> Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, Москва, РФ
12:20-12:35	O-9	Сходство и различие структуры и свойств волокон Армос в зависимости от разработанных для практики способов получения <i>Мусина Т.К., Иовлева М.М., Бандурян С.И., Коновалова Л.Я., Шишкина Н.Г.</i> ООО «Лирсот», Мытищи, Россия
12:40-12:55	O-10	Силоксановый аналог ПЭТФа: синтез и свойства <i>Анисимов А.А., Кувандыкова Е.А., Гончарова И.К., Арзуманян А.В., Васильев В.Г., Музафаров А.М.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
13:00-13:15	O-11	Эффект полимерной оболочки - стабилизатора квантовых точек на динамику экситонов и электрон-дырочных состояний <i>Кабачий Ю.А., Кочев С.Ю., Антонова О.Ю., Валецкий П.М., Костров А.Н., Шелаев И.В., Титов А.А., Надточенко В.А.</i> ИХФ РАН, Москва, Россия

13:20-13:35	O-12	How can we control the morphology of hybrid polymer/nanoparticles active layer of solar cell? <i>Komarov P.V., Baburkin P.O., Ivanov V.A., Chen S.-A., Khokhlov A.R.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
13:40-15:00	Обед	
Председатели: Пономарев И.И., Забегаева О.Н.		
15:00-15:25	PL-11	Современные подходы к исследованию процесса трения термостойких термопластов <i>Краснов А.П., Шапошникова В.В., Горошков М.В., Салазкин С.Н., Аскадский А.А., Соловьева В.А., Наумкин А.В.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
15:30-15:45	O-13	Интерфейсный метод формирования полезных электронных свойств в полиарилефталатах <i>Лачинов А.Н., Киан А., Алтынишина Г.Р.</i> Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, РФ
15:50-16:05	O-14	Суперкомпьютерное атомистическое моделирование механических свойств полимерных композитов с углеродными нановключениями <i>Орехов Н.Д., Логунов М.А., Остроумова Г.М., Стегайлов В.В.</i> Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, РФ
16:10-16:25	O-15	Анализ нелинейных реологических свойств полимерных материалов в режиме больших гармонических колебаний <i>Черпакова Н.А., Кондратьева О.А., Пышиноград И.Г.</i> Алтайский государственный педагогический университет, Барнаул, Россия
16:30-16:50	Кофе-брейк	
16:50-17:05	O-16	Об особенностях фазовых диаграмм растворов полимеров в системах ограниченного объема <i>Шишулин А.В., Федосеев В.Б.</i> ИМХ им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия
17:10-17:25	O-17	Перспективы использования природных полимеров для синтеза биологически активных нанобиокмозитов элементного селена <i>Лесничая М.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.</i> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
17:30-17:45	O-18	Регулирование структуры и свойств промышленных отходов полиолефинов <i>Бойко Г.И., Айткалиева Г.С., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С., Тиесов Д.С.</i> КазНИТУ имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан
17:50-19:30	Стендовая сессия	

20/02/19, среда

Председатели: Даванков В.А., Васильев В.Г.		
10:00-10:25	PL-12	Нанополимерные системы: синтез, структура, свойства <i>Рашидова С.Ш.</i> Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан
10:30-10:55	PL-13	Газопроницаемость как зондовый метод исследования надмолекулярной структуры аморфных полигетероариленов <i>Алентьев А.Ю.</i> ФГБУН ИНХС РАН, Москва, Россия
11:00-11:15	O-19	Адгезионные свойства пленок полипиромеллитимида, модифицированных в низкотемпературной плазме <i>Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.</i> ИСПМ РАН, Москва, Россия
11:20-11:35	O-20	Полиарилфталиды дифенилоксидного ряда с разным соотношением арилфталидных ("голова к хвосту") и арилендифталидных ("голова к голове") звеньев <i>Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Ионова И.А., Полянский П.Ю., Крайкин В.А.</i> УФИХ УФИЦ РАН, г.Уфа, Россия
11:40-12:00	Кофе-брейк	
12:00-12:25	PL-14	Полифенилены: получение, свойства, перспективы применения <i>Хотина И.А., Ковалев А.И., Мартьянова Е.С., Кушакова Н.С., Сунцова И.Б., Сычева М.Н., Дворикова Р.А.</i> ИНЭОС РАН, Москва, Россия
12:30-12:45	O-21	Синтез новых четырехлучевых звездообразных олигоимидов <i>Солдатова А.Е., Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Абрамов И.Г., Кузнецов А.А.</i> ИСПМ РАН, Москва, Россия
12:50-13:05	O-22	Силилированные уретаны в производстве иммобилизирующих повязок <i>Хайрулина И.Н., Зенитова Л.А.</i> КНИТУ, г. Казань, Россия
13:10-13:25	O-23	Новые эластомеры с регулируемыми физико-механическими свойствами и структурой <i>Щербина М.А., Мещанкина М.Ю., Бессонова Н.П., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н.</i> ИСПМ РАН, Москва, Россия
13:30	Заккрытие конференции	

Стендовая сессия, 19/02/19, вторник

- P-1 Полиалкоксисиланы как матрица для иммобилизации ферментов при создании высокоэффективных биосенсоров**
Андреева К.Д., Королев А.И., Щеголихина О.И., Карякин А.А., Вохмянина Д.В.
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
- P-2 Структура и свойства наполненного *in situ* полиимида**
Андропова У.С., Тарасенков А.Н., Тебенева Н.А., Сапожников Д.А., Серенко О.А., Музафаров А.М.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-3 Реовискозиметрические характеристики и размер частиц дисперсной фазы полимер-минеральной основы для эндопротезирования суставов**
Андрусова Н.Н., Жаворонок Е.С., Легонькова О.А., Гончарова А.С., Кедик С.А.
МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия
- P-4 Ориентационный порядок в сшитых полифторалкилакрилатах**
Байджанов А.Р.а, Максимов А.В., Максимова О.Г.
Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия
- P-5 Полинафтоиленбензимидазолы: синтез в сверхкритическом диоксиде углерода и свойства**
Беломоина Н.М., Бульчева Е.Г., Чащин И.С., Эльманович И.В., Бузин М.И., Вассерман Л.А.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-6 Кинетика поликонденсационного синтеза полифлуорена при микроволновом облучении в различных условиях**
Березин И.А., Носова Г.И., Литвинова Л.С., Жукова Е.В., Якиманский А.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
- P-7 Механические свойства поликонденсационных серебросодержащих эпоксидных нанокомпозитов**
Богданова Л.М., Лесничая В.А., Шеринёв В.А., Спириин М.Г., Иржак В.И., Джардималиева Г.И.
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия
- P-8 Изготовление крупногабаритных стеклопластиковых изделий с применением различных смол**
Бондарь Д.А., Бондарь А.А., Лагушева Е.И.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
- P-9 Сульфированные полинафтоиленбензимидазолы и иономеры на их основе Синтез и свойства**
Бузин М.И., Беломоина Н.М., Бульчева Е.Г., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Яблоков М.Ю., Папков В.С.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-10 Высокоэффективная каталитическая система на основе дендритных макромолекул для реакции Сузуки-Мияура**
Букина А.В., Сорокина С.А., Кучкина Н.В., Бронштейн Л.М., Шифрина З.Б.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия

- P-11 Гибридные системы на основе полифенилхиноксалинов и 1Н-имидазол-4-сульфокислоты для протонопроводящих мембран**
Бульчева Е.Г., Беломоина Н.М., Васильев В.Г., Хсу С. (Hsu S.)
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-12 Синтез бензоксазинов на основе о-толидина**
Воробьева В.В., Филатов С.Н., Сарычев И. А., Киреев В.В., Сиротин И.С.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
- P-13 Исследование кинетики полимеризации сополимеров N-винилимидазола и N-винилкапролактама в массе**
Барабанова А.И., Ворожейкина А.В., Хохлов А.Р.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-14 Влияние электронной структуры полимера на транспортные свойства вдоль границы раздела полимер/полимер**
Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Калимуллина Л.Р., Юсупов А.Р., Галиев А.Ф.
БГПУ им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия
- P-15 Квантово-химический способ оценки практической эффективности полиариленов**
Лачинов А.Н., Калимуллина Л.Р., Байбулова Г.Ш.
ИФМК УФИЦ РАН, Уфа, Россия
- P-16 Фотопроводимость границы раздела пленок полидифениленфталаида**
Юсупов А.Р., Гадиев Р.М., Лачинов А.Н.
ФГБОУ ВО БГПУ им. М. Акмуллы, Уфа, Россия
- P-17 Симметричные и несимметричные, однородного и смешанного состава фталидсодержащие мономеры дифенилоксидного и дифенилсульфидного рядов и последовательно-упорядоченные полимеры на их основе**
Гилева Н.Г., Фатыхов А.А., Седова Э.А., Володина В.П., Крайкин В.А.
УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия
- P-18 Полиариленидфталиды как инициаторы термической полимеризации стирола. Синтез и свойства сополимеров**
Юмагулова Р.Х., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Кутушева А.Р., Крайкин В.А.
УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия
- P-19 Полимеризация этилена на иммобилизованных фторсодержащих бис-салицилидениминных комплексах титана**
С.Ч. Гагиева, В.А. Тускаев, О.В. Смирнова, Б.М. Бульчев
МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
- P-20 Мультимасштабное моделирование полимолочной кислоты**
Глаголев М. К., Василевская В. В.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-21 Сверхразветвленные биоразлагаемые полимеры на основе 2,2-бис(метилол)пропионовой кислоты**
Гомзяк В.И., Ковтун И.Д., Поляков Д.К., Грицкова И.А., Чвалун С.Н.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

- P-22 Синтез метакриловых фосфазенсодержащих олигомеров**
Горбунова Е.А., Ву Суан Шон, В.В. Киреев, Сиротин И.С.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
- P-23 Термостойкие антифрикционные материалы на основе кардовых полимеров**
Горошков М.В., Шапошникова В.В., Наумкин А.В., Полунин С.В., Донсков Е.А., Краснов А.П.
ИНЭОС РАН, г. Москва, Россия
- P-24 Каскадный синтез силоксановых блок-сополимеров в безводных активных средах**
Диченсков В.В., Польщикова Н.В., Транкина Е.С., Завин Б.Г., Музафаров А.М.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-25 Полиуретаны на основе гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты**
Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М., Давлетбаев Р.С., Емелина О.Ю.
КНИТУ, Казань, Россия
- P-26 One-pot метод получения фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности**
Ерошенко А.В., Оганян М.Г., Жуков А.М., Мелкумян Е.А., Биличенко Ю.В.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
- P-27 Влияние технологических параметров в процессе газожидкостной поликонденсации**
Жохов И.С., Критов А.В., Лагушева Е.И.
Тверской государственной технический университет, Тверь, Россия
- P-28 Синтез кремнийсодержащих полиэфиров в присутствии $Ti(OBu)_4$**
М. Зен еддин, Е.С. Транкина, А.М. Музафаров
Российский технический университет МИРЭА, Москва, Россия
- P-29 Разветвлённые силатран-содержащие полимеры и их биологическая активность**
Истратов В.В., Баранов О.В., Комарова Л.Г., Андреева Е.В., Козлова А.А.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-30 Разветвлённые поверхностно-активные сополилактиды и дисперсные системы на их основе**
Истратов В.В., Гомзяк В.И., Баранов О.В., Логинова Т.П., Никитеев И.А., Вайшбейн Л.И., Васнёв В.А.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-31 Новые м-карборанилметилдиорганосилоксановые эластомеры**
Измайлов Б.А., Васнев В.А., Г.Д.Маркова
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-32 Успехи в синтезе конденсационных тиофенсодержащих полимеров**
Кириченко С.И., Родловская Е.Н.
МИРЭА - РТУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

- P-33 Темновая проводимость и структура поверхности пленок поли-п – ксилилена с добавками наночастиц**
Клименко И.В., Криничная Е.П., Завьялов С.А., Журавлева Т.С.
ИБХФ РАН, Москва, Россия
- P-34 Исследование физико-химических свойств пленок композиционного материала тетрафенилпорфирин – поливинилпирролидон**
Клименко И.В., Градова М.А., Бибиков С.Б., Лобанов А.В.
ИБХФ РАН, Москва, Россия
- P-35 Получение нановолокон карбоксиметилхитозана *Bombyx mori* методом электроспиннинга**
Кличева О.Б., Рашидова С.Ш.
Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан
- P-36 Сравнительный анализ процессов диссоциации двух цитозинов, стабилизированных катионами серебра и водорода**
Клюев П.Н., Рамазанов Р.Р.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
- P-37 Синтез и сорбционные свойства полифункциональных ионитов на основе различных олигомеров и полиэтиленimina по отношению к ионам стронция**
Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А.
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
- P-38 Функциональные полимеры с использованием мономеров на основе тиофена и его производных в условиях интенсивного механического диспергирования неорганического компонента**
Коста-Белобржецкая Л.Н., Дел Борги А.
Дом Ученых РАН им. М. Горького, Санкт-Петербург, Россия
- P-39 Синтез и оптические свойства полифениленовых дендримеров на основе [2,2']-парациклофана**
Краснова И.Ю., Антонов Д.Ю., Шифрина З.Б.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-40 Синтез и исследование свойств нового кремнийорганического аналога ПЭТФа**
Кувандыкова Е.А., Анисимов А.А., Гончарова И.К.
ГБОУ Школа имени маршала В.И. Чуйкова, 11 класс, Москва, Россия
- P-41 Перспективные материалы на основе акриловых мономеров**
Рашидова С.Ш., Абрарова З.М., Кудышкин В.О.
Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан
- P-42 Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров**
Кузмич А.А., Сарычев И.А., Воробьева В.В., Сиротин И.С.
РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва, РФ
- P-43 «One-Pot»-метод синтеза полиуретанимидов. Получение макродиизоцианата**
Д.А. Кузнецов, В.М. Светличный, А.Л. Диденко, В.В. Кудрявцев
Институт Высокомолекулярных Соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

- P-44 Компьютерное моделирование расплавов двух типов полиметилсилсесквиоксановых дендримеров с различной длиной спейсера**
Курбатов А.О., Балабаев Н.К., Мазо М.А., Крамаренко Е.Ю.
Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
- P-45 Новые титансодержащие (IV) комплексы с 1,2-диолатные лиганды – катализаторы получения сополимеров этилена с гексеном**
В.А. Тускаев, С.Ч. Гагиева, Д.А. Курмаев, Б.М. Булычев
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
- P-46 Реакционная способность циклокарбонатных групп олигомерных триглицеридов соевого масла в реакциях уретанообразования**
Левина М.А., Забалов М.В., Милославский Д.Г., Тигер Р.П.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
- P-47 Полимерные композитные материалы на основе графеновых нанолитов и карбоксиметилцеллюлозы**
Лобач А.С., Спицына Н.Г., Дреммина Н.Н., Худяков Д.В., Казаков В.А.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
- P-48 Гидроксиарилоксифосфазены на основе резорцина и их функциональные производные**
Лобова Ю.В., Зыонг Тьен Нгуен, Лось Н.С., Кириллов В.Е., Биличенко Ю.В.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
- P-49 Молекулярно-динамический анализ топологии переплетения линейных полимеров в контакте с углеродными наночастицами**
Логунов М.А., Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.
Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия
- P-50 Новые полимерные электролиты для Li-аккумуляторов**
Лозинская Е.И., Понкратов Д.О., Porcarelli L., Gerbaldi C., Антонов Д.Ю., Бараковская И.Г., Шаплов А.С., Выгодский Я.С.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-51 Синтез ионообменных смол резольного типа для извлечения Cs-137 из щелочных сред**
Токарь Э.А., Егорин А.М., Мацкевич А.И., Тутов М.В., Мисько Д.С.
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
- P-52 Флуоресцеинсодержащие новолаки и сшитые сополимеры на их основе**
Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Бузин М.И., Клеменкова З.С.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-53 Новые полимерные НПАВ на основе модифицированных отходов потребления полиэтилентерефталата**
Тиесов Д.С., Бойко Г.И., Мерекенова А.К., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С.
КазНИТУ им. К.И.Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан
- P-54 Биоразлагаемые смеси на основе полилактида и полиамида-6**
Мещанкина М.Ю., Щербина М.А., Чвалун С.Н.
Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

- P-55 Новые силоксановые олигомеры для получения сшитых молекулярных щеток**
Миленин С.А., Игнатьева Г.М., Василенко Н.Г., Музафаров А.М.
Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия
- P-56 Наноструктурные полимеры хитозана *Bombux mori***
Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш.
Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан
- P-57 Восстановление оксида графена *in situ* в процессе поликонденсации полиэтилентерефталата для получения нанокомпозитов**
Михайлов П.А., Куличихин В.Г., Филатова М.П., Левин И.С.
ИНХС РАН, Москва, Россия
- P-58 Многомасштабное моделирование и прогнозирование свойств хитина и хитозана**
Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш.
Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан
- P-59 Статистические D1-A1-D1-A2 терполимеры на основе дикетопирролопиррольных и бензотиадиазолхиноксалиновых производных для высокопроизводительных полимерных солнечных батарей**
Кештов М.Л., Куклин С.А., Константинов И.О., Остапов И.Е., Махаева Е.Е., Николаев А.Ю., Чж. Се, Ю. Цзоу, Г.Д. Шарма
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-60 Полиарилат-полиэтиленоксидные блок-сополимеры для мембранного выделения диоксида углерода из газовых смесей**
Павлюкович Н.Г., Сторожук И.П.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-61 Исследование особенностей процесса отверждения и трения при введении полиоксиметилена в фенолформальдегидный полимер**
Панова М.О., Буяев Д.И., Каграманов Н.Д., Наумкин А.В., Смирнова Ю.Н., Краснов А.П.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-62 Исследование термических и деформационно-прочностных свойств гибридных полимерных материалов**
Пиминова К.С., Петунова М.Д., Аскадский А.А.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-63 Изучение влияния жесткости на величину межмолекулярного расстояния в гребнеобразных полимерах с полярными группами**
Пискунов О.С., Максимова О.Г., Егоров В.И., Максимов А.В.
Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия
- P-64 Конденсация кремнийорганических силоксанолов в среде жидкого аммиака**
Анисимов А.А., Польщикова Н.В., Высочинская Ю.А., Задер П.А., Никифорова Г.Г., Перегудов А.С., Бузин М.И., Щеголихина О.И., Музафаров А.М.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия

- P-65 Новый подход к получению лестничного огнестойкого волокна семейства «лола»**
Пономарев И.И., Теренин В.И., Волкова Ю.А., Пономарев Ив.И., Разоренов Д.Ю., Скупов К.М., Варфоломеева Л.А., Кузин М.С., Скворцов И.Ю.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-66 Кремнийсодержащие полиакрилонитрилы – перспективные прекурсоры для углеродных волокон**
Попова Н.А., Молоткова Н.Н., Кузнецова М.Г., Мадоян А.М., Степанов Г.В., Грачев А.А., Бровкина Е.Ю., Алексеева Е.И., Драчев А.И., Стороженко П.А.
ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
- P-67 Композиции Фторсама-39 с фторкаучками СКФ-26 и СКФ-32**
М.Ю. Попович, С.П. Круковский, А.М. Сахаров
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
- P-68 Синтез и диэлектрические свойства плёнок поликонденсационного эпоксидного композита с наночастицами TiO₂**
Рабенко Е.В., Богданова Л.М., Шеринёв В.А., Джардималиева Г.И., Новиков Г.Ф.
Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия
- P-69 Полиуретановые иономеры на основе аминоэфиров орто-фосфорной кислоты**
Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Закиров И.Н., Давлетбаев Р.С., Емелина О.Ю.
КазНИТУ, Казань, Россия
- P-70 Некоторые особенности синтеза полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода**
Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Нысенко З.Н., Сахаров А.М.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-71 Делокализация атома и критерий стеклования**
Сандитов Д.С., Дармаев М.В., Машанов А.А., Сангадиев С.Ш.
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия
- P-72 Поперечная деформация и нелинейность межмолекулярного взаимодействия в аморфных полимерах и неорганических стеклах**
Сандитов Д.С., Машанов А.А., Дармаев М.В.
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия
- P-73 Синтез пиридилфениленовых дендримеров с ферроценовыми фрагментами**
Серкова Е.С., Чамкин А.А., Болдырев К.Л., Шифрина З.Б.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-74 Эпоксидное покрытие с повышенной деформацией при отрицательных температурах**
О.И. Сидоров, С.А. Капустин, Н.И. Сидорова, В.И. Елизаров
ФГУП «ФЦДТ «Союз», Россия
- P-75 Оптимизация условий селективного каталитического гидрирования многофункциональных оксигенатов**
Ярославцева А.Е., Симакова И.Л.
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

- P-76 Гидрирование технической леволиновой кислоты на Ru/C: подавление маршрута полимеризации**
Симонов М.Н., Демидова Ю.С., Приходько С.А., Ярославцева А.Е., Симакова И.Л.
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия
- P-77 Получение и термическая обработка полимерных платинированных углеродных электроспиннинговых нановолокон**
Скупов К.М., Пономарев И.И., Жигалина О.М., Модестов А.Д., Наумкин А.В., Пономарев Ив.И., Басу В.Г., Разоренов Д.Ю., Волкова Ю.А.
ИНЭОС РАН, Москва, Россия
- P-78 Исследование свойств полимеров методом термогравиметрии**
Слепнёв А.А., Гаджиназарова М.М., Чалов К.В.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
- P-79 Блок-сополимеры поликарбонат 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана-ароматический полиформаль 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана**
Темираев К.Б.
Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия
- P-80 Синтез и применение амфифильных макромолекулярных щеток с полисилоксановой основной цепью**
Файзулина З.З., Давлетбаева И.М., Исхаков А.Ф., Джаббаров И.М., Давлетбаев Р.С., Зарипов И.И.
КазНИТУ, Казань, Россия
- P-81 Поведение в растворах и термочувствительность ароматического полиэфира с привитыми цепями поли-2-изопропилоксазолина**
Фатуллаев Э.И., Тарабукина Е.Б., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Неелов И.М., Филиппов А.П.
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия
- P-82 Изучение сорбции ионов Pb^{2+} хиноидными редокс-полимерами на основе анионита ЭДЭ-10П**
Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова К.Х.
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан
- P-83 Исследование процессов микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией, в системах фенолформальдегидные смолы - этиленгликоль/триэтиленгликоль**
Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Сульянова Е.А.
ВИАМ, Москва, Россия
- P-84 Исследование резольных смол, полученных на основе различных фенолов и параформальдегида**
Хасков М.А., Синяков С.Д., Давыдова Е.А., Пономаренко С.А., Валуева М.И., Зеленина И.В.
ВИАМ, Москва, Россия

- P-85** Лазероиндуцированные люминесцентные структуры в пленках полибензимидазола
Холхоев Б.Ч., Акованцева А.А., Рыбалтовский А.О., Юсупов В.И., Минаев Н.В., Бурдуковский В.Ф., Тимашев П.С.
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия
- P-86** Реакция полимеров глутарового альдегида с пропионовым ангидридом
Шалыгина В.В., Власова Е.Н., Журавская О.Н.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
- P-87** Получение аэрогеля низкой плотности на основе дианоформальдегидного полимера
Е.Е. Шевелева, В.Г. Пименов, И.В. Благодатских, О.В. Вышиванная, А.М. Сахаров
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
- P-88** Эпоксидирование изобутенильных групп в арилоксициклотрифосфазене
Юдаев П.А., Чистяков Е.М., Филатов С.Н.
РХТУ им Д.И. Менделеева, Москва, Россия
- P-89** Синтез фторсодержащих эфиров 2,5- фурандикарбоновой кислоты
Сахаров А.М., Смирнова О.У., Глазков А.А., Ярош А.А.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
- P-90** Взаимодействие префторполиэфирполиперекиси ПФПП-4 с полифтор-ароматическими соединениями
Глазков А.А., Ярош А.А., Сахаров А.М.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
- P-91** Correlation of Accessible Volume With Selectivity in Polyimides Having Voluminous Bridge in Diamine Component
I.A. Ronova, A.Yu. Alentiev, M. Bruma
ИНЭОС РАН, Москва, Россия

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

PL-1

Синтез конденсационных, преимущественно кардовых, полимеров с ценными свойствами

Шапошникова В.В.^а, Крайкин В.А.^б, Гилева Н.Г.^б, Салазкин С.Н.^а,

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

^бФГБУН Уфимский Институт химии РАН, Уфа, РФ

E-mail: snsal@ineos.ac.ru

Рассмотрено развитие наших исследований, направленных на поиск получения конденсационных, преимущественно кардовых, полимеров с комплексом ценных функциональных свойств (поиск как подходов к синтезу, так и химических структур, включая синтез новых мономеров).

Реализован принципиально новый синтез полимеров нового типа - полиариленфталидов (с температурой стеклования ($T_{ст}$) $\geq 420-450^{\circ}\text{C}$), получивших название ПОЛИАРИЛИДЫ (ПДФ) селективной каталитической поликонденсацией с участием псевдохлорангидридов, протекающей по механизму реакции электрофильного замещения. В результате такой реакции образуется С-С связь непосредственно между фталидной группой и ароматическим ядром. Развитие этого подхода привело к синтезу аналогов ПДФ (полиариленсульфотфалидов и полидифенилен-N-фенилфталимидина). В последнее время удалось синтезировать полиариленфталиды путем образования С-С связи непосредственно между фталидными группами. Химическая устойчивость основной полимерной цепи полидифениленфталида обеспечивает получение новых полимеров путем химических превращений. Например, среди многочисленных производных получены полидифениленфталимидины, полиариленантроны, а также полидифениленфталид с различными функциональными группами (галогены, нитро-, amino-, циано- и др. группы).

Достигнут прогресс в синтезе ароматических простых полиэфиров (прежде всего полиариленэфиркетонов (ПАЭК)) поликонденсацией, протекающей по механизму реакций электрофильного и нуклеофильного замещения. Получены аморфные кардовые ПАЭК с $T_{ст}$ до $250-300^{\circ}\text{C}$ и $230-270^{\circ}\text{C}$ в первом и во втором случае соответственно, а также осуществлен синтез частично кристаллических кардовых со-ПАЭК (по второму варианту) с $T_{ст}$ до 250°C и $T_{пл}$ до 350°C . При синтезе полимеров по первому варианту разработан **технологичный** способ получения осадительной поликонденсацией некардовых со-ПАЭК с $T_{ст}$ равной $150-170^{\circ}\text{C}$ и $T_{пл}$ $240-400^{\circ}\text{C}$.

Разработан метод синтеза полиариленфталидов на основе соединений двойственной природы путем последовательного использования их реакционных центров различного типа. В частности, это обеспечило получение полимера с несимметричным окружением непосредственно у фталидной группы.

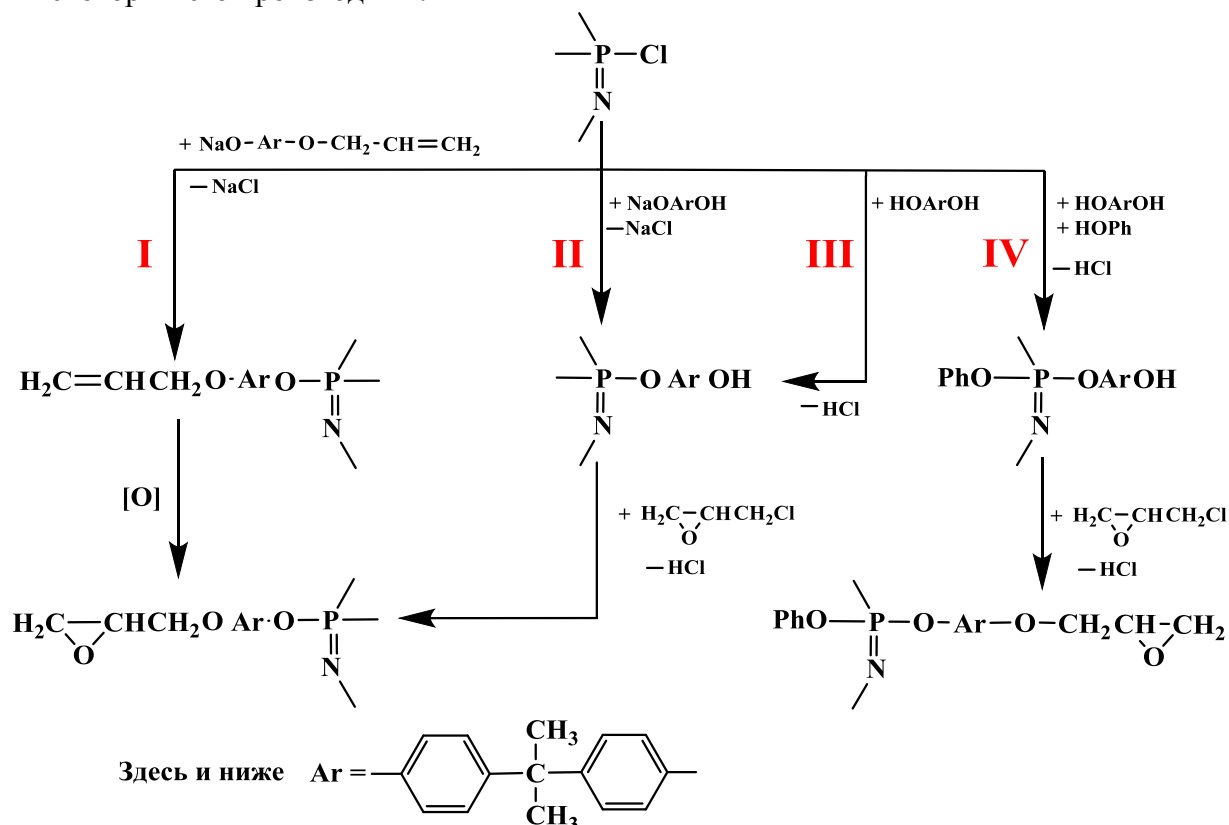
Таким образом, синтезированы полимеры с высокой термо- (более 450°C), тепло- (до 450°C) и хемостойкостью, обладающие очень широким комплексом ценных функциональных свойств и перспективные для применения в различных областях. Это литьевые конструкционные термопласты с высокой механической прочностью и уникальной устойчивостью к ударным нагрузкам, связующие для армированных высокопрочных, ударо- и трещиностойких пластиков, клеи, лаки, пленки, гетерогенные катализаторы, а также так называемые «умные» материалы для электроники, радиотехники и приборостроения.

Фосфазенсодержащие эпоксидиановые олигомеры

В.В. Киреев

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва
e-mail: kireev@muctr.ru

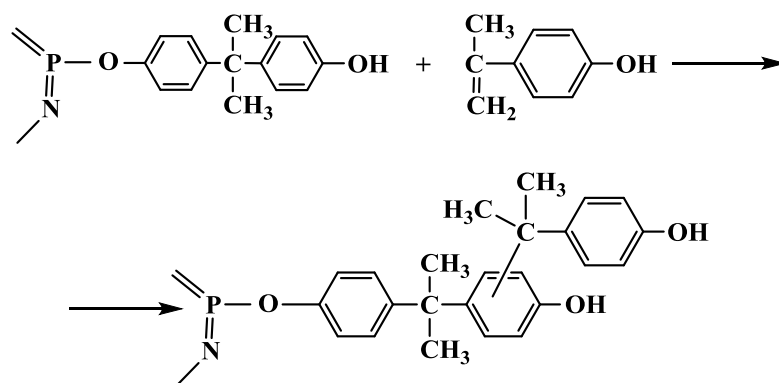
Фосфазенсодержащие эпоксидиановые олигомеры (ФЭО) синтезированы по схемам I-IV с использованием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), дифенилолпропана и некоторых его производных.



Превращение по схеме I приводит к образованию с количественным выходом промежуточного гексааллилоксиарилоксициклотрифосфазена, эпоксирирование которого м-хлорнадбензойной кислотой при 25°C в течении 70 час. сопровождается побочными превращениями и характеризуется не более чем 50%-ным выходом, в основном двух соединений – пента- и гексаэпоксифосфазенов.

Реакцией ГХФ с Na-монофенолятом диана (схема II), содержащим равновесные количества дифенола и его дифенолята, синтезирована смесь олигомерных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов (ГАрФ) с преобладающим содержанием $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOH})_6$. Эпоксирированием этой смеси эпихлоргидрином получены высоковязкие ФЭО с молекулярной массой до 20000.

Наиболее простым в экспериментальном плане является синтез промежуточных ГАрФ непосредственным взаимодействием диана и хлорциклофосфазенов (схема III). Реакция ГХФ и диана в расплаве при 170°C в присутствии K_2CO_3 сопровождается частичным разложением дифенола (на 40 %) с образованием фенола и п-изопропенилфенола и взаимодействием последнего с арилоксирадикалами ГАрФ по схеме:

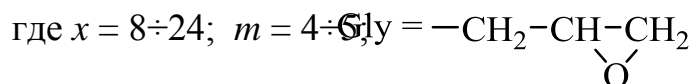
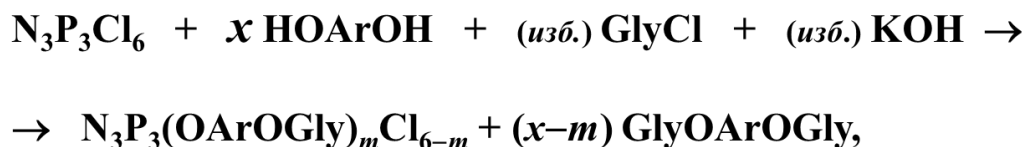


Гомогенное взаимодействие ГХФ и диана (мольное соотношение 1:12) в среде пиридина при 110 °С завершается за 20 час. и приводит к образованию смеси ГАрФ с дианом; реакцией этой смеси с эпихлоргидрином в присутствии твердой щелочи получены ФЭО, состоящие из фосфазенсодержащего и обычного эпоксидов, массовое соотношение между которыми можно регулировать количеством избыточного диана.

Частичное замещение атомов хлора в ГХФ на инертные ароматические радикалы (схема IV) позволяет существенно уменьшить избыток дифенола, понизив его количество в исходной для эпоксицирования смеси ГАрФ и увеличить, тем самым, содержание фосфора в конечных ФЭО.

В зависимости от соотношения остатков моно- и дифенола в фосфазеновом цикле получены ФЭО общей формулы $P_3N_3(OC_6H_5)_p(OArOGly)_{6-p}$ при $p = 2-4$, которые содержат 3-6% фосфора и 10-17% эпоксидных групп; после отверждения ФЭО образуют композиции, относящиеся к категории негорючих (ПВ-0 по ГОСТ-28 157-89).

Вышеизложенные результаты позволили разработать одностадийный одnoreакторный метод синтеза ФЭО по схеме:



При мольном соотношении ГХФ:диан от 6 до 16 образующиеся фосфазеновая фракция ФЭО по данным MALDI-TOF-масс-спектрометрии состоит преимущественно из тетра- и пентаэпоксидов $P_3N_3Cl_{6-m}(OArOGly)_m$ ($m=4$ или 5) с преобладающим содержанием последнего при этом количество фосфазеновой фракции в составе ФЭО в зависимости от избытка диана находится в пределах от 30 до 60%, а эпоксидное число от 12 до 17 %.

Этот простой метод технологически вписывается в существующие производства диановых эпоксидных смол и был реализован при выпуске опытных образцов ФЭО.

Все рассмотренные выше ФЭО отверждаются обычными для эпоксидных смол отвердителями с образованием огнестойких или полностью негорючих композиций, сохраняющих или превышающих основные физико-химические и механические характеристики органических эпоксидных материалов.

PL-3

Полиимиды на основе производных каркасных структур

Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Потаенкова Е.А., Савельев Е.Н.

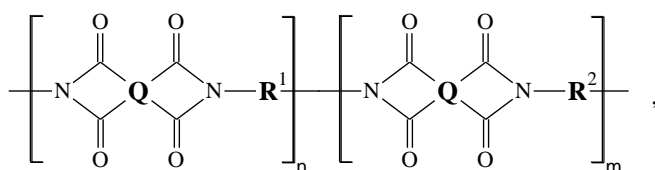
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: phanchem@vstu.ru

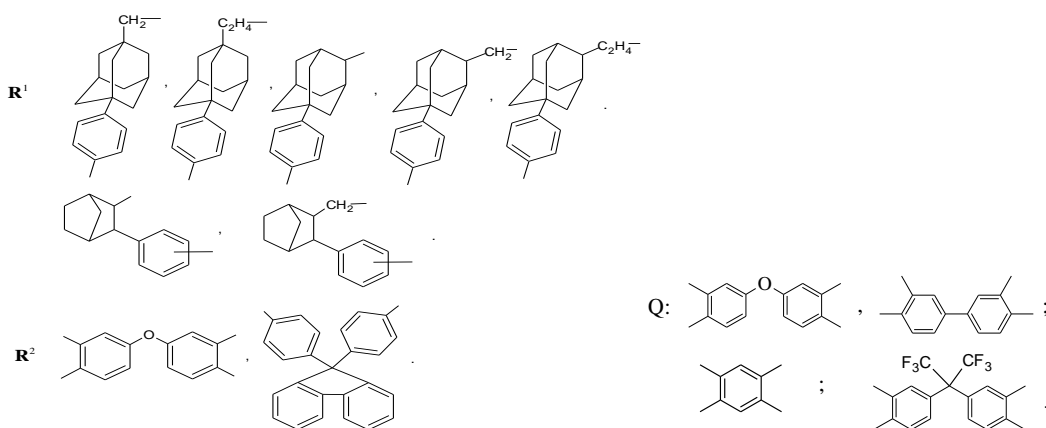
Полиимиды находят применение в различных отраслях техники, прежде всего, как термостойкие диэлектрики. Известно, что такие полимеры на основе мономеров каркасного строения находят применение в таких отраслях, как производство жидкокристаллических дисплеев, гибких печатных плат, газоразделительных мембран, в электронике, автомобилестроении, аэрокосмической промышленности, а также в этикетировании и индустрии ярлыков. Отмечается, что мировой рост производства полиимидных пленок сохранится на уровне 8,6-8,8% в год и достигнет к 2025 году 3,12 трлн. долл. США, согласно новому отчету Grand View Research, Inc. В 2016 году компания Kolon выпустила первую в мире прозрачную полиимидную пленку, которая считается заменой стеклу, используемому в различных дисплеях.

Одним из направлений по улучшению технических характеристик полимеров и расширению сферы их практического использования является введение в макромолекулу полимеров алициклических фрагментов.

Нами методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе и двустадийным методом нами были получены (со)полиимиды на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и ряда каркасных диаминов:



где $n = 1 \div 99$ % (мольн.), $m = 99 \div 1$ % (мольн.);



Полученные нами (со)полиимиды на основе несимметричных адамантиленароматических диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот обладают комплексом высоких технических характеристик: повышенной гидролитической устойчивостью, улучшенными диэлектрическими свойствами, хорошими термическими и физико-механическими показателями. Полиимидные пленки из этих полимеров могут быть использованы в изделиях микроэлектроники, электротехники в качестве термостойких диэлектриков.

Синтез полиимидных макромолекул различной топологической структуры в активной среде- расплаве карбоновых кислот.

Кузнецов А.А.

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

E-mail: kuznets@ispm.ru

Обзор работ, проведенных ИСПМ РАН за последние несколько лет по данной тематике. Продемонстрированы возможности использования метода одностадийной высокотемпературной поликонденсации мономеров, содержащих amino- и ангидридные группы, в активной среде – расплаве бензойной кислоты- для получения линейных полиимидов (ПИ), сополиимидов статистической, блочной и мультиблочной структуры. Рассмотрен механизм и кинетические особенности процесса (со)поликонденсации в данных условиях, обеспечивающие возможность регулирования блочности полимерной цепи при сополиконденсации. Экспериментальные результаты оценки микрогетерогенности цепи (ЯМР ^{13}C) сополимеров сопоставлены с результатами математического моделирования указанного процесса, проведенного с независимо определенными константами скорости отдельных стадий. Продемонстрирована возможность синтеза сверхразветвленных ПИ с функциональными группами по схемам B_3+A_2 , B_4+A_2 , где B_3 , B_4 - три - и тетрафункциональный амин, B_2 - диангидрид.

Особое внимание уделено последним работам по синтезу полиимидных звездообразных макромолекул, полученных по схеме B_3+AB , где AB - латентный гетеромономер [1]. Установлено, что они имеют необычно узкое для поликонденсационных полимеров молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n=1.1-1.2$), причем длину лучей можно регулировать соотношением мономера AB и разветвляющего центра. Звездообразные ПИ, полученные этим способом, содержат концевые аминогруппы, которые могут быть использованы для последующих полимер-аналогичных превращений.

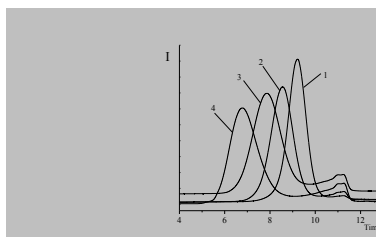


Рис. 1. Хроматограммы ГПХ звездообразных ПИ, полученных при разном соотношении AB/B_3 . 10:1 (1), 20:1 (2), 40:1 (3), 100:1 (4).

Литература

[1] Tsegelskaya A.Yu.; Soldatova A.E.; Tokmashev R.Yu.; Semenova G.K.; Shakhnes A.Kh.; Abramov I.G.; Kuznetsov A.A. *J. Polym.Sci., Polym.Chem.* 2018, 56, 2004.

Работа выполнена частично при поддержке РФФИ, гр.№ 19-03-00820, 16-03-01119, 13-03-00915.

**Перегруппировки макромолекул:
особенности и перспективы использования**

Бурдуковский В.Ф.

Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, РФ
E-mail: burdvit@mail.ru

Бурное развитие технологий выдвигает все новые требования к материалам/полимерам, получить которые традиционными путями часто оказывается невозможно или экономически нецелесообразно. В связи с этим, интересным синтетическим подходом, позволяющим решить данную проблему являются полимераналогичные превращения макромолекулярных цепей. Этот подход успешно был применен в ряде случаев, где целевой полимер может быть получен только модификацией боковых функциональных групп другого полимера предшественника (синтез поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата). Другой разновидностью химических превращений полимеров, являются перегруппировки в макромолекулярных цепях, которые на данный момент крайне мало изучены.

Так в настоящей работе систематизированы результаты исследований по изучению перегруппировок полимеров, содержащих азометиновую связь ($C=N$). Установлено, что перегруппировки могут осуществляться в результате термолиза при температурах, обеспечивающих достаточную гибкость полимерной цепи, а в некоторых случаях и в момент получения промежуточных полимеров. Термолиз можно осуществлять как при непосредственном воздействии на расплав полимера, так и на его раствор в «плохих» растворителях (нитробензол) в инертной атмосфере. Механизмы таких реакций для модельных соединений и полимеров во многом схожие и известны в химии как перегруппировки Чепмена и Мумма-Хесса. В зависимости от химического окружения азометиновой связи и ее расположения в макромолекуле удастся синтезировать разнообразные гетероцепные полимеры (полиамиды, полиуретаны, ациклические полиимиды и др.) с ценным набором эксплуатационных свойств. Причем получение некоторых из них (ациклические полиамиды, N-фенилзамещенные полиамиды и полиуретаны) другими способами невозможно или имеет значительные затруднения.

**Современные методы контролируемого синтеза гомо- и сополимеров
на основе акрилонитрила как прекурсоров для производства
углеволокна**

Гришин Д.Ф., Стахи С.А., Гришин И.Д.

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

E-mail: grishin@ichem.unn.ru

Углеродные волокна и композиционные материалы, создаваемые на их основе, относятся к числу особо значимых и востребованных материалов нашего времени благодаря их уникальным свойствам и характеристикам, а также широкому спектру применения в различных областях экономики.

В докладе проанализировано современное состояние мирового и российского рынка углеродных волокон и соответствующих композитных материалов на их основе, а также отмечены основные тенденции развития этого материаловедческого направления.

Существенное внимание уделено рассмотрению методов синтеза гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила как основы для создания высокопрочного углеволокна. При этом особый акцент сделан на использование принципов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза полиакрилонитрильного прекурсора в различных органических растворителях. Проведен сравнительный анализ эффективности основных методов контролируемого синтеза макромолекул, включая обратимое ингибирование, обратимую передачу цепи и полимеризацию по механизму с переноса атома, для получения (со)полимеров акрилонитрила с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Оценено влияние добавок различных сомономеров, вводимых в полимеризационную систему, на свойства и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полиакрилонитрильных прекурсоров.

Показано, что полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization) является наиболее эффективным инструментом направленного синтеза гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила, перспективных в плане производства высокопрочного углеродного волокна и композиционных материалов на его основе, включая наноразмерные композиты. Рассмотрено влияние строения металлокомплексных катализаторов, в частности атома металла и его лигандного окружения в металлокомплексах, а также ряда других факторов и условий проведения синтеза на свойства и характеристики гомо- и сополимеров, получаемых на базе акрилонитрила.

Отдельно проанализированы возможности органического катализа в условиях фотоинициирования по механизму Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization для синтеза гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 18-43-520016).

Полимеры с перфторированными ароматическими фрагментами в цепи

Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Кобзарь Я.Л., Сидоренко А.В., Ковальчук А.И.,
Шекера О.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: valpshevchenko@gmail.com

Ароматические конденсационные полимеры благодаря уникальному сочетанию, химических, физических и механических свойств нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Дальнейшее развитие этого направления связано с конструированием полимерных цепей, позволяющих при сохранении всех ценных характеристик данных полимеров придать им комплекс новых специфических свойств. В этом аспекте перспективным представляется введение в ароматические полимеры перфторированных ядер – тетрафторфениленовых и октафторбифениленовых фрагментов.

В представленном докладе кратко обобщены имеющиеся в литературе данные по синтезу перфторароматических конденсационных полимеров, особенностях формирования полимерной цепи таких полимеров и структурообразования, вносимых указанными фрагментами, а также свойствам синтезированных соединений.

Основное внимание уделено развиваемым авторами синтетическими подходами к получению и функционализации полимеров, содержащих преимущественно изомерные тетрафтор(дифеноксифениленовые и октафтор(дифеноксифениленовые фрагменты). Развиваемое направление охватывает синтез мономеров, олигомеров и полимеров на их основе.

Рассмотрены способы синтеза мономеров с центральными фрагментами тетрафтор(дифеноксифенилена и октафтор(дифеноксифенилена с различным типом реакционноспособных групп, с изменяющейся длиной цепи сопряжения, а также функциональными группами в составе ароматических ядер.

С применением полученных мономеров, а также реакциями полимераналогичных превращений разработаны способы синтеза и модификации полифункциональных полимеров, содержащих указанные перфторарилловые фрагменты с изменяющейся конформацией цепи. Среди них олиго- и полиэферы, в том числе органо-неорганические системы, сегментированные полиуретаны, азосодержащие полиуретаны, полиазометины, полимеры, сочетающие одновременно азо- и азометиновые группы в цепи, включая амфифильные, а также сетчатые полибензоксазины.

По своей структуре преимущественно все полимеры являются аморфными и только некоторые *para*-изомерные полимеры аморфно-кристаллическими. В зависимости от типа синтезированного полимера температура стеклования лежит в области от -25°C до выше 300°C , а начало их термической деструкции характеризуется интервалом температур $180\text{--}540^{\circ}\text{C}$.

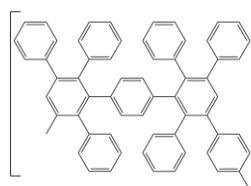
Приведены характеристики синтезированных соединений в плане их оптических, электрооптических, транспортных и медицинских свойств, а также возможные области их практического применения.

Линейные и сверхразветвленные полифенилены, полученные реакцией Дильса — Альдера: конформация и свойства в разбавленных растворах

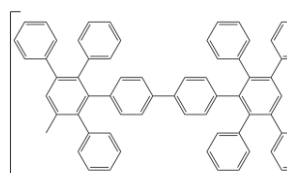
Цветков Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: n.tsvetkov@spbu.ru

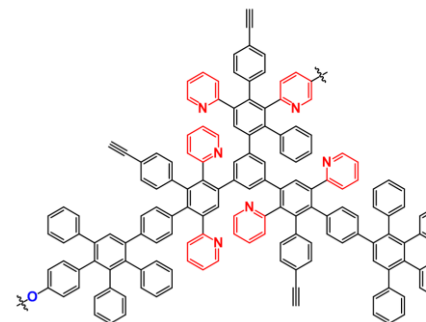
Реакция циклоприсоединения Дильса — Альдера позволяет синтезировать как линейные, так и сверхразветвлённые полифенилены, уникальная химическая структура которых обуславливает необычные физико-химические характеристики их макромолекул в разбавленных растворах. Методы молекулярной гидродинамики и оптики (вискозиметрия, изотермическая диффузия, скоростная седиментация, статическое и динамическое рассеяние света, динамическое и электрическое двойное лучепреломление) позволяют провести комплексный анализ конформации и физических параметров как линейных, так и разветвленных макромолекул в растворах. При этом ключевым моментом для количественного описания свойств различных полимерных молекул является наличие узких фракций в широких гомологических рядах соответствующих полимеров. Нами были исследованы различные линейные и сверхразветвленные полифенилены, а также дендримеры, структуры некоторых, из которых, представлены ниже.



ПФФ-1



ПФФ-2



СРППФ

Показано, что, несмотря на близость структур ПФФ-1 и ПФФ-2, их макромолекулы в растворах имеют совершенно различные конформации, а характеристики ПФФ-1 следует описывать с использованием обобщенной модели Ямакава. Обнаружено, что в полярных растворителях неполярные макромолекулы ПФФ приобретают дипольный момент, который кардинальным образом меняет их электрооптические и динамические характеристики в электрических полях. Впервые выполнено фракционирование СРППФ и экспериментально обнаружены необычные для разветвленных полимеров показатели степени в соотношениях Марка-Куна-Хаувинка. Установлено, что макромолекулы сверхразветвленных СРППФ обладают значительной асимметрией формы. Показано, что гидродинамические характеристики СРППФ в растворах близки к соответствующим параметрам для пиридилфениленовых дендримеров и подобны сплошным частицам дискообразной формы.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10148).

**Синтез гибридных термочувствительных цилиндрических щеток на
основе полиоксазолинов**

Теньковцев А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург,
Российская Федерация*

E-mail: tenkovtsev@yandex.ru

Последние три десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают так называемые “умные полимеры” (smart polymers), что обусловлено широкими возможностями их применения. Особое место среди них занимают термочувствительные полимеры сложной архитектуры - многолучевые звезды, сверхразветвленные полимеры и молекулярные щетки. В докладе рассматриваются синтетические подходы к полиэфир-g-оксазолинам. Описан синтез мультицентровых алкиленароматических и ароматических полиэфирных инициаторов для катионной полимеризации оксазолинов, а также полимерных щеток на их основе. Показано, что полученные полиэфиры могут быть использованы в качестве инициаторов катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов. Установлено, что привитые сополимеры образуют водные мицеллярные растворы с узким распределением частиц по размерам и демонстрируют в них наличие нижней критической температуры растворимости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00356

Стеклонаполненные полифениленсульфиды: разработка, свойства, применение

Саморядов А.В., Калугина Е.В.

ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, РФ, e-mail: a2612sam@yandex.ru

Основной мировой тенденцией индустрии пластмасс является широкое применение композиционных материалов на основе высокотермостойких термопластов. Доступность сырья, простота синтеза и относительно низкая стоимость, предопределили бурное развитие композитов на основе полифениленсульфидов (ПФС): в настоящее время их производят более 20 компаний разных стран, общий объем годового выпуска в 2017 г. составил 180 тысяч тонн, а марочный ассортимент исчисляется сотнями наименований.

В докладе представлены результаты работ по разработке, исследованиям и применению стеклонаполненных ПФС, разработанных и освоенных в производстве в РФ.

Исследованы основные закономерности формирования комплекса свойств композиций ПФС в зависимости от химического строения полимера, а также количества и типа вводимых наполнителей, стабилизаторов, технологических и функциональных добавок. Показано, что на уровень прочностных и технологических характеристик получаемых стеклонаполненных ПФС существенное влияние оказывает химическое строение, молекулярная масса полимера, тип и содержание термостабилизаторов и стеклонаполнителя. Изучено влияние показателей качества исходного сырья на свойства получаемых композиций. Разработано несколько рецептур стеклонаполненных ПФС, не уступающих по свойствам лучшим мировым аналогам.

Проведены исследования по влиянию технологических параметров и порядка экструзионного совмещения компонентов на свойства получаемого материала, на основе которых разработан технологический процесс, обеспечивающий изготовление стеклонаполненных ПФС заданного состава и высоким уровнем характеристик.

Исследованы реологические характеристики и установлено влияние технологических параметров литья под давлением на свойства стеклонаполненных ПФС, позволившие оптимизировать технологические параметры переработки, обеспечивающие формование на литьевых машинах серийного производства высокоточных тонкостенных, в т.ч. армированных деталей сложной геометрической конфигурации,

Исследованы термические, теплофизические и релаксационные свойства стеклонаполненного полифениленсульфида и показано, что температурный интервал безопасной эксплуатации деталей и образцов из данного материала в нагруженном состоянии составляет от минус 196 до 90-100°C, а при небольших нагрузках или в отсутствие таковых - почти до температуры плавления кристаллической фазы полимера.

Проведены испытания и установлено, что разработанные стеклонаполненные ПФС имеют высокую стойкость к воздействию технологических, эксплуатационных и внешних воздействующих факторов, в т.ч. к радиационному и солнечному излучению, соляному туману, агрессивным химическим средам, термическому и климатическому старению.

Осуществлено практическое опробование в изготовлении деталей более, чем на 15 предприятиях и установлено, что разработанные стеклонаполненные ПФС по технологичности отвечают требованиям серийного производства, а по результатам типовых испытаний обеспечивают требуемую эксплуатационную устойчивость и уже применяются в нескольких изделиях специальной техники.

Современные подходы к исследованию процесса трения термостойких термопластов

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

ИНЭОС РАН, г. Москва, Россия
E-mail: krasnov@ineos.ac.ru

Доклад посвящен современным подходам к исследованию трения термостойких полимеров, начатых акад. В.В. Коршаком с сотрудниками в 60-х гг. прошлого века. Представленная работа основана на исследовании трения трех групп антифрикционных термостойких термопластов: аморфных, кристаллических, кардовых.

При разработке общей концепции связи химического строения и трения исходили из предположения, что на трение термопластов влияет энергия межмолекулярного взаимодействия (Е_{ммв}), включающая как слабое дисперсионное взаимодействие (Е_{дисп.}), так и сильное диполь-дипольное (Е_{дип.}). В термостойких трибостабильных полимерах связь между химическим строением полимеров и трением осуществляется через влияние слабого дисперсионного взаимодействия (Е_{дисп./Е_{ммв}}) на молекулярную составляющую силы трения (F_{мол}). Рост вклада Е_{дисп.} в Е_{ммв} приводит к понижению F_{мол} и, соответственно, к понижению силы трения при F_{мех} = const.

В каждом конкретном случае постоянно сохраняется вклад хим. строения полимера, выраженный через вычисляемую величину дисперсионной составляющей Е_{ммв}. Именно вклад химического строения определяет возможность либо невозможность использования полимера в качестве антифрикционного материала, исходя из уровня его **антифрикционности**. Как правило, вклад слабого дисперсионного взаимодействия в антифрикционных термостойких термопластах составляет более 60% от общей Е_{ммв} (табл.).

Табл. Значения вклада энергии дисперсионного взаимодействия в общую энергию межмолекулярного взаимодействия (Е_{дисп./Е_{ммв}}) термостойких термопластов

Параметр	Термостойкие термопласты						
	Линейные аморф.		Кардовые аморф.			Кристаллические	
	АЭК	СФ	со-ПАЭК-5	со-ПАЭК-7	о-ПАЭК-8	ЭЭК (литьевой)	ФС (литьевой)
Е _{ммв} , кДж/моль	21	61	52	57	05	2	7
Е _{дисп./Е_{ммв}} , %	2	8	83	82	4	1	9

В результате исследования разработана общая для термостойких термопластов концепция связи химического строения с трением. Она включает как обязательные для всех полимеров компоненты, так и специфические особенности для каждой группы исследованных термопластов.

Литература

- [1] Горошков М.В., Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Благодатских И.В., Наумкин А.В., Салазкин С.Н., Краснов А.П. *Трение и износ*, **2018**, 2 (39), 149.
- [2] Краснов А.П., Аскадский А.А., Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Наумкин А.В., Сорокин А.Е., Соловьева В.А. *Доклады Академии наук*, **2018**, 6 (479), 1.
- [3] Краснов А.П., Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Аскадский А.А., Наумкин А.В., Маслаков К.А., Сорокин А.Е., *Трение и износ*, 2019, 1 (40), 25.

Нанополимерные системы: синтез, структура, свойства

Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз Ташкент, Узбекистан

E-mail: polymer@academy.uz

В ИХФП АН РУ больше внимания уделяется полимеризационным процессам, нежели поликонденсационным, что позволяет представить результаты исследований в области нанополимеров, их синтеза, структуры и свойств. Исследования носят комплексный характер, связанных с теоретическими аспектами, выявлением механизмов формирования наночастиц (НЧ) в полимерных матрицах, направленным синтезом наноструктур в полимерах, изучением их структурных особенностей и свойств, а также их применением в сельском хозяйстве, медицине, машиностроении и других отраслях экономики.

В настоящее время в Узбекистане заложены прочные основы современных производств полимеров, в частности, полиолефинов, которые являются наиболее востребованными в мире. Организация ряда производств полимерной продукции (полиолефинов, ПВХ и др.) настойчиво требует усиления эксплуатационных характеристик для расширения сферы применения. Показана принципиальная возможность формирования наноструктурной полимерной смеси полиамид-6/этилен-бутиленовый эластомер в присутствии компатибилизатора в виде ди-и триблоксополимера в процессе анионной активированной полимеризации капролактама. Выявлено усиление ударопрочности смеси более чем на 300% при содержании эластомера 15% с размером частиц 100-150 нм и компатибилизатора 6%. Аналогичные подходы реализованы и на других полимерных парах.

Придание биоразлагаемости многотонажным промышленным полимерам, например полиэтилену, может быть обеспечено получением его композиций с биоразлагаемыми природными добавками, способными инициировать распад основного полимера. К таким биоразлагаемым добавкам относятся природные полисахариды – хитин (ХТ), хитозан (ХЗ) и их производные. Полимер ХЗ -это природный полисахарид и практически единственный поликатион природного происхождения, наличие в его структуре реакционноспособных (гидроксо-и аминогрупп) позволяет получать НЧ на его основе [1].

Химическая реакционная способность ХЗ позволяет получать модифицированные водорастворимые нанопроизводные, в частности карбоксиметил- (КМХЗ), аскорбат хитозана (АХЗ) и полимерметаллокомплексы (ПМК) на его основе, которые делают их привлекательными для применения в различных отраслях, в связи с приобретением новых интересных свойств [2].

Установление фундаментальных аспектов влияния природы полимеров и условий их модификации на свойства полимерных наносистем является актуальным направлением, поскольку открывает перспективы создания нового класса полимерных материалов, обладающих уникальными свойствами.

Литература

- [1] Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. Хитин, хитозан *Bombyx mori* и наносистемы на их основе **2016**, 6-26
- [2] Вохидова Н.Р. Рашидова С.Ш. Полимер металлические системы хитозана *Bombyx mori* **2016**, 8-32.

Газопроницаемость как зондовый метод исследования надмолекулярной структуры аморфных полигетероариленов

Алентьев А.Ю.

ФГБУН ИНХС РАН, Москва, Россия

E-mail: alentiev@ips.ac.ru

Исследование особенностей упаковки макромолекул в стеклообразных аморфных полимерах и материалах на их основе является фундаментальной проблемой полимерного материаловедения. Современные экспериментальные и расчетные методы исследования стеклообразных полимеров, такие как аннигиляция позитронов и другие зондовые методы, метод молекулярной динамики свидетельствуют о микрогетерогенности их структуры, которая может быть представлена как достаточно широкое распределение по размерам микропустот (элементов свободного объема), распределенных в более плотно упакованной полимерной матрице. Применение микрогетерогенной модели к анализу процессов газопереноса в стеклообразных полимерах показывает, что уровень значений коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости газов зависит, в основном, от среднего размера элемента свободного объема, в то время как селективность газоразделения определяется плотностью упаковки и упорядоченностью упаковки цепей в плотной фазе полимерной матрицы. В то же время количественные оценки упорядоченности упаковки для аморфных полимеров крайне затруднены, поскольку традиционные методы исследования, такие как ДСК, РФА, РСА, электронная микроскопия и др. дают лишь косвенные указания на формирование наноразмерных упорядоченных доменов в полимерной матрице. В последние годы в ИНХС РАН разработан метод количественной оценки изменения упорядоченности упаковки цепей в аморфных стеклообразных полимерах, основанный на анализе коэффициентов диффузии газов [1].

В настоящей работе на основании данных метода газопроницаемости для пленок низкопроницаемых полиэфиримидов и высокопроницаемого лестничного полибензодиоксана (РІМ-1) с различной предысторией показано как зависит плотность упаковки и упорядоченность упаковки цепей в полимерной матрице от метода синтеза, молекулярно-массовых характеристик, а также от способа получения и пост-обработки пленок. Продемонстрировано, что термообработка, деформация, отжиг, набухание в нерастворителях и сверхкритическом CO₂, физическое старение [1 – 3] приводят к изменению упорядоченности упаковки цепей в полимерной матрице, что позволяет направленно регулировать газотранспортные характеристики аморфных полигетероариленов мембранного назначения.

Литература

- [1] Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P. *Journal of Membrane Science* **2018**, 547, 99.
- [2] Ronova I.A., Alentiev A.Yu., Chisca S., Sava I., Bruma M., Nikolaev A.Yu., Belov N.A., Buzin M. I. *Structural Chemistry* 2014, 25 (1), 301.
- [3] Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Yu., Nikolaev A.Yu., Chirkov S.V. *Structural Chemistry* **2018**, 29 (2), 457.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-08-00472-а

Полифенилены: получение, свойства, перспективы применения

Хотина И.А., Ковалев А.И, Мартыанова Е.С., Кушакова Н.С., Сунцова И.Б.,
Сычева М.Н., Дворикова Р.А.

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

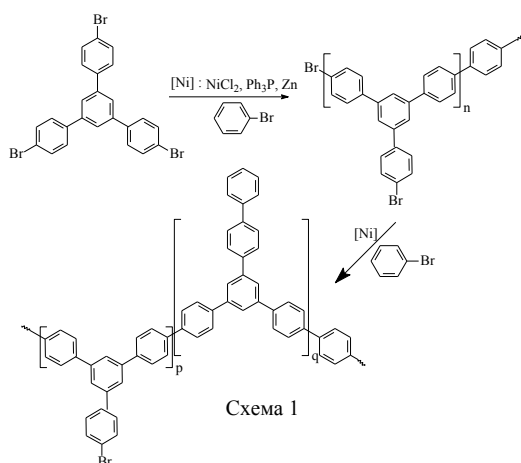
E-mail: khotina@ineos.ac.ru

В течение многих лет полифенилены привлекают внимание исследователей в связи с их уникальной термостойкостью и хемостойкостью, в также в связи с возможностью использования в электронике в качестве полупроводниковых материалов. Однако получение этих полимеров и особенно получение в перерабатываемой форме является нелегкой задачей.

1) В настоящем докладе обсуждается получение линейных полифениленов, являющихся сопряженными структурами. Вследствие жесткости основной цепи ПФ нерастворимы ни в каких растворителях и неплавки. Поэтому получают такие полимеры или на основе растворимого прекурсора, или предварительным введением в мономер (обычно ароматический дигалоид) объемных боковых групп и дальнейшей поликонденсацией мономера с использованием реакций металло-комплексного катализа. Этот последний подход является наиболее применимым, однако акценты при получении ПФ были смещены в последнее время на получение разветвленных структур.

2) Таким образом, основным подходом к синтезу растворимых полифениленов является получение разветвленных полифениленов [1].

Часто разветвленные полифенилены получают на основе мономеров, уже содержащих разветвляющие центры: 1,3,5-фентриил-, 1,3,5-трифенилбензол- (Схема 1), тетрафенилметан- и другие, всегда с использованием металло-комплексного катализа.



Другими подходами являются реакции с применением метода Дильса-Альдера или с применением циклоконденсации этинилароматических или ацетилароматических соединений. В этих случаях полимеробразующей реакцией является образование нового бензольного кольца.

3) Важным направлением развития ПФ является получение сшитых полимерных структур и создание на их основе вторичных микропористых материалов.

В докладе обсуждаются свойства полифениленов, их современное применение и перспективы развития этой области полимерной химии.

Литература

[1] Ковалев А.И.; Кушакова Н.С.; Шаповалов А.В.; Бабушкина М.А.; Хотина И.А. *Успехи химии*. 2014, 83(11), 1062.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

O-1

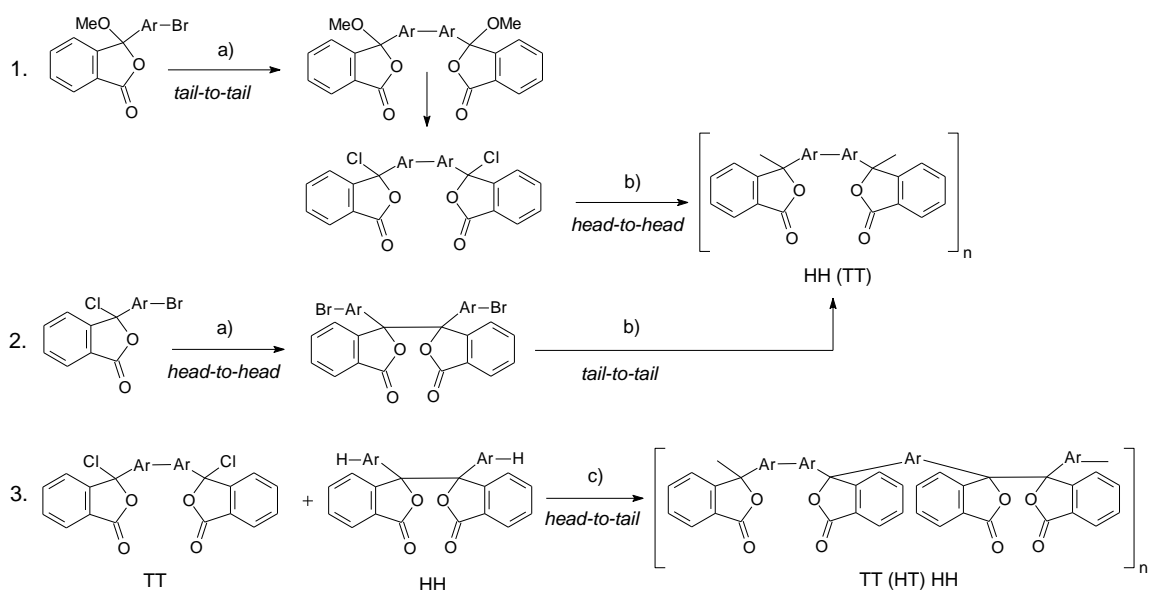
Синтез, химические и термические трансформации полиариленидфталидов

Крайкин В.А., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Ионова И.А., Абдуллин Б.М., Салазкин С.Н.

УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: kraikin@anrb.ru

Рассматриваются подходы к синтезу стереорегулярных (в том числе кристаллических) полиариленидфталидов – полимеров нового класса, построенных по типу присоединения «голова к голове»



Открыта новая реакция, заключающаяся в расщеплении C3–C3' связи в дифталидной группе под действием SbCl_5 . Реакция протекает как в биарил-3,3'-дифталиде, так и в (со)полиариленидфталиде, содержащих дифталидные группы, и может быть использована в препаративных (для получения однородных и смешанного состава симметричных и несимметричных биарил-3-фталидов, а также димерных и более высокого порядка олигомерных мономодальных ариленфталидов (омеров)) и в аналитических целях: для определения состава и микроструктуры сополиариленидфталидов с различным типом присоединения («голова к голове», «голова к хвосту»).

Методами SEM, комбинационного рассеяния и порошковой дифрактографии показано, что при прогреве полиариленидфталидов до 1000°C в атмосфере продуктов деструкции (диоксид углерода, метан, водород) образуется кокс (с выходом 40-61%) с повышенным содержанием тетрагонального углерода, обладающий высокой твердостью по шкале Мооса (>7), фракций кристаллического графита, дезориентированного углерода и наноалмазов с гексагональной кристаллической решеткой типа лонсдейлита.

Синтез и применение некоторых органорастворимых полиимидов

Сапожников Д.А.^a, Байминов Б.А.^a, Семенов С.Л.^b, Косолапов А.Ф.^b, Забегаева О.Н.^a,
Чучалов А.В.^{a,c}, Чайка Е.М.^a, Выгодский Я.С.^a

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

^b Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, Россия

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

E-mail: ssddaa@ineos.ac.ru

Несмотря на значительные научные достижения в области синтеза полиимидов и их массовое применение в ряде высоких технологий они по-прежнему остаются востребованными и актуальными, в основном для изготовления высокотехнологичных материалов с комплексом предъявляемых требований: высокотермостойких защитных покрытий, оптически прозрачных пленок с низким коэффициентом термического расширения, газоразделительных мембран, пен и т.д.

Синтезирован широкий круг гомо- и сополиимидов, содержащих F-, Cl-, HOOC-, кардовые группы, и показано влияние строения полимера на его органорастворимость, термические, механические, оптические свойства и т.д.

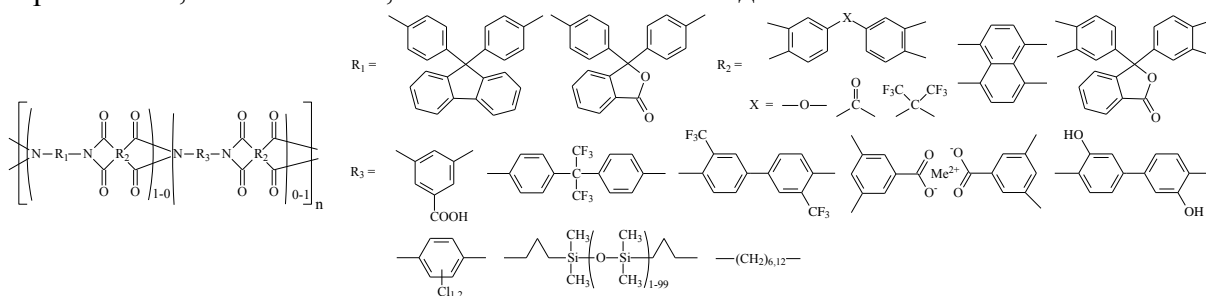


Схема 1. Структура синтезированных (со)полиимидов.

Установлено, что 3,5-диаминобензойная кислота выступает одновременно как мономер и катализатор.

Полученные полимеры с $\eta_{\text{лог}} = 0,2 \div 1,8$ дл/г характеризуются, как правило, высокими тепло- и термостойкостью ($230 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{cm}} \leq 390 \text{ }^\circ\text{C}$; $425 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{10\%} \leq 580 \text{ }^\circ\text{C}$), а также формируют высокопрочные пленки ($60 \text{ МПа} \leq \sigma_p \leq 140 \text{ МПа}$; $1,1 \text{ ГПа} \leq E \leq 2,8 \text{ ГПа}$). Многие из синтезированных полиимидов растворимы в N-МП, ДМАА, а некоторые кардовые и/или фторированные полимеры растворимы также в хлороформе, циклогексаноне и ряде полимеризующихся мономеров: (мет)акрилатах, N-ВП, ϵ -капролактеме и т.д. *In situ* полимеризация последних в присутствии растворенных полиимидов открывает широкие возможности по созданию молекулярных композитов с самыми различными заданными свойствами.

Показано, что разработанные полиимиды перспективны в роли высокотермостабильных защитных покрытий, в частности световодов, их свойства не меняются после выдержки при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 75 ч. При этом технология изготовления таких покрытий имеет много преимуществ перед существующей, базирующейся на использовании растворов полиамидокислот.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-29-17035 мк и РНФ № 14-13-01273 (2014-2016 гг.).

Свойства в растворах ароматических полиэфиров и полученных на них термочувствительных полимерных щеток

Тарабукина Е.Б., Фатуллаев Э.И., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.

^a ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: len.ta@mail.ru

Амфифильные цилиндрические щетки с гидрофильным оксазолиновым внешним слоем перспективны для биомедицинских приложений, в частности, для адресной доставки лекарств. В качестве гидрофобной основной цепи полимерных щеток могут быть использованы ароматические полиэфиры (АПЭ). Равновесная жесткость хребта в значительной степени определяет поведение таких полимеров в водных растворах, в том числе зависимость их характеристик от температуры.

АПЭ различного строения (рис.1) синтезированы методом поликонденсации и использованы как мультицентровые инициаторы для получения молекулярных щеток с полиоксазолиновыми боковыми цепями. Методами молекулярной гидродинамики и оптики определены молекулярные массы, гидродинамические размеры, характеристические вязкости синтезированных образцов, рассчитаны степени полимеризации цепей. Проведенная оценка величины сегмента Куна показала зависимость равновесной жесткости от строения спейсера R. Методами светорассеяния и турбидиметрии определены температуры фазового расслоения полиоксазолиновых щеток с АПЭ основной цепью и боковыми цепями близкой длины. Установлено, что увеличение жесткости АПЭ и уменьшение густоты прививки боковых цепей приводит к снижению температур фазового расслоения.

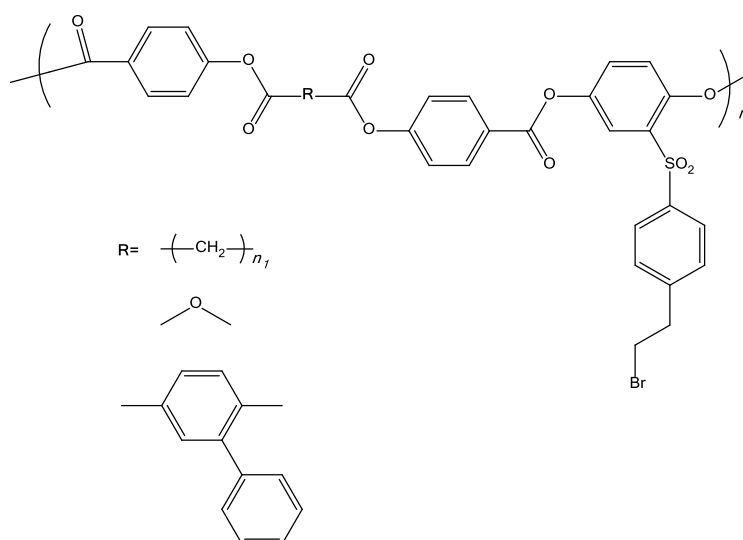


Рис. 1. Структура мультицентровых макроинициаторов полиэфирного типа ($n_1 = 2 - 8$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00356_a).

Углепластики на основе полиимидных связующих конструкционного назначения

Гусев К.И., к.х.н. Антипов Ю.В.^а, к.х.н. Наркон А.Л.^б

^аАО «Центральный научноисследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ»), г. Хотьково, Россия

E-mail: tsniism@tsniism.ru

^бООО «Суперпласт», г Москва, Россия

E-mail:splast@list.ru

В настоящее время актуальной задачей является разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) обладающих высокой деформационной теплостойкостью, термостойкостью и низкой плотностью, позволяющий изготавливать низкоплотные тонкостенные силовые элементы конструкций сложной геометрии для авиа-космической техники.

Проведенное исследование по анализу и выбору существующих ПКМ показали перспективность применения углепластиков на основе полиимидных связующих для указанных целей.

Были отработаны технологические параметры изготовления препрега и углепластика на его основе.

Полиимидный углепластик получали в два этапа: сначала методом пропитки изготавливали препрег, который затем термообработывали методом прессования или автоклавного формования.

В качестве армирующего наполнителя была выбрана равнопрочная углеродная ткань с поверхностной плотностью 240 г/м² на основе нити марки УКН-М-6К.

Полиимидное связующее представляет собой раствор мономерных компонентов, состоящих из кислых диэфиров 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, кислого эфира эндиковой кислоты, 4,4'-диаминодифенилметана в растворителе.

Получение сшитого полиимида протекает в две стадии: на первой стадии происходит образование относительно коротких линейных полиимидов по поликонденсационному механизму с выделением легколетучих продуктов; на второй стадии образуется сшитый полиимид благодаря термоинициированной сшивки по неопределённым связям в норбеновых циклах.

Указанный двухстадийный механизм позволяет получать углепластик с низким содержанием пор (не более ~5 %).

ТГА анализ отвержденного полиимида при нагревании 5 К/мин в атмосфере воздуха показал 5% потерю массы при 428 °С.

Физико-механические характеристики полиимидного углепластика приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики полиимидного углепластика, вырезанного из модельных образцов в виде плит (схема армирования – 0°, 90°).

Температура испытаний	Значения характеристик				
	$\sigma_{\text{раст.}}$, МПа	$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа	$\sigma_{\text{сж.}}$, МПа	$E_{\text{изг.}}$, ГПа	ρ , кг/м ³
20°С	632	1029	517	64,7	1552
300°С (% сохранения)	577 (91%)	582 (57%)	436 (84%)	57,8 (89%)	

Поликонденсационные процессы, происходящие при 3D аэрозольной печати наноструктурированных керамических слоев на основе полиалюмосиликатов

Иванов А.А., Полюшко В.А.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

E-mail: alexchemtsu@rambler.ru

В настоящее время, материалы повсеместно применяемые в различных отраслях промышленности, в значительной мере достигли своего функционального предела. Вместе с тем развитие современной техники требует создания новых материалов с принципиально новыми свойствами. Решить эту задачу можно с применением современных композиционных материалов и методов их обработки в совокупности с традиционными материалами.

Одним из современных и доступных методов создания функциональных и конструкционных материалов в настоящее время является золь-гель технология, позволяющая на стадии синтеза управлять химической природой материала, тем самым задавая необходимые свойства готовым композитам. Золь-гель технология – важнейший способ получения нанодисперсных материалов разнообразного целевого назначения. При этом, актуальным направлением развития золь-гель синтеза является модифицирование кремнесодержащих соединений как неорганическими, так и органическими веществами. Особенностью используемых золь-гель методов является то, что реакция гидролитической поликонденсации щелочных силикатов протекает в присутствии неорганических веществ (соли, кислоты), а также низко- и высокомолекулярных органических модификаторов, которые придают заданные физико-химические и технически ценные свойства формируемых материалов. При этом, как правило, неорганические вещества и модификаторы являются темплатными агентами, способствующими формированию силикатных и гибридных нанокompозитов со специфической структурой.

Наряду с основной задачей создания композиционного материала с заданными функциональными и конструкционными свойствами, используемого в качестве керамического покрытия, стоит важная задача нанесения созданного материала на металлическое (Al) основание в качестве диэлектрического керамического слоя с высокими значениями теплопроводности и электрической прочности. Такая технологическая задача как нанесение покрытий, порождает актуальные проблемы физической химии поверхности (например, адгезионные и прочностные), а также поиск способа нанесения композиционного материала с учетом технологических задач.

Литература

[1] Иванов А. А.; Ботвин В. В.; Филимошкин А. Г. ЖПХ. **2014**. Т. 87. №. 2. – С. 151–157.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11018\18

Синтез новых бензазолов реакцией ароматического нуклеофильного замещения

Разоренов Д.Ю., Скупов К.М., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: razar@ineos.ac.ru

Полибензимидазольные протонпроводящие мембраны являются важнейшей частью среднетемпературного топливного элемента (ТЭ) на полимерной мембране. Такие мембраны химически устойчивы и эксплуатируются при температурах 140-200 °С, что в свою очередь позволяет использовать платиновый электрокатализатор в ТЭ более эффективно и работать с водородом, загрязненным СО. [1]

Как было показано ранее [2], поли(N-фениленбензимидазолы), являющиеся новым типом полибензимидазолов, могут быть получены по реакции нуклеофильного ароматического замещения между бис(бензимидазолами) и дигалогенпроизводными мономера (Схема 1).

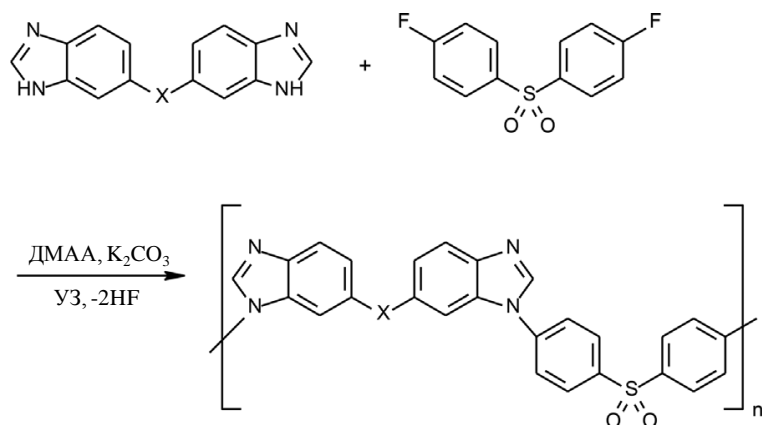


Схема 1. Синтез поли(N-фениленбензимидазола), (X=O).

Бис(бензимидазольные) мономеры были получены путем восстановительной гетероциклизации из бис(*o*-анилинов) в токе H₂ и с использованием Pd/C в качестве катализатора. Реакция с активированными дигалогенидами может быть использована на широком круге гетероциклических мономеров содержащих конденсированные имидазольные циклы. Полученные полимеры были охарактеризованы с помощью ЯМР, ГПХ, ТМА, ТГА и ИК.

Ряд полимеров в виде комплексов с *o*-фосфорной кислотой был успешно опробован в качестве протонпроводящих мембран в водородно-воздушном ТЭ.

Литература

[1] Li Q.; Aili D.; Hjuler H.A.; Jensen J.O. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Approaches, Status and Perspectives. Springer. Cham. **2016**.

[2] Ponomarev I.I.; Ponomarev Iv. I.; Volkova Yu.A.; Zharinova M.Y.; Razorenov D.Y. *Mendeleev Commun.* **2012**, 22, 162.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00421).

Синтез эпоксифосфазеновых олигомеров, особенности отверждения и физико-механические свойства композиций на их основе

Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Филатов С.Н., Онучин Д.В., Горбунова И.Ю., Киреев В.В.

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

E-mail: isirotin@muctr.ru

Эпоксидные олигомеры занимают особую роль в современной промышленности. Развитие техники требует разнообразных эпоксиаминных материалов. Однако полимеры на основе немодифицированных эпоксидных олигомеров, отвержденных при невысоких температурах, зачастую обладают низкими и нестабильными эксплуатационными характеристиками.

Одним из путей устранения подобных недостатков является структурная модификация, в частности добавками совместимых олигомеров с более высокой функциональностью, встраивающимися в формирующуюся при отверждении сетчатую структуру.

Перспективным классом таких модификаторов являются полифункциональные эпоксиарилоксициклофосфазены [1]. Однако на данный момент они рекомендуются преимущественно в качестве антипиренов, а прочие эффекты, достигаемые при модификации исследованы мало. Устранение этого упущения является одной из задач настоящей работы, особенно в связи с появлением новых технологичных способов синтеза эпоксифосфазенов.

В настоящей работе эпоксидированием эвгенольных производных смеси олигомерных хлорциклофосфазенов синтезированы эпоксифосфазеновые олигомеры, общая формула которых приведена на Рисунке 1. Строение конечных и промежуточных продуктов подтверждено методами ЯМР ^{31}P и ^1H спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Изучен процесс отверждения и особенности его протекания при различных температурах и содержаниях добавок ЭЦФ. Сопоставлены результаты реокинетических, динамических механических и calorиметрических исследований процесса отверждения низкомолекулярным полиамидом Л-20 смеси эпоксидного олигомера ЭД-20 с эпоксифосфазеном, оценена пригодность использование указанной системы в качестве универсального связующего «холодного» отверждения с улучшенными свойствами.

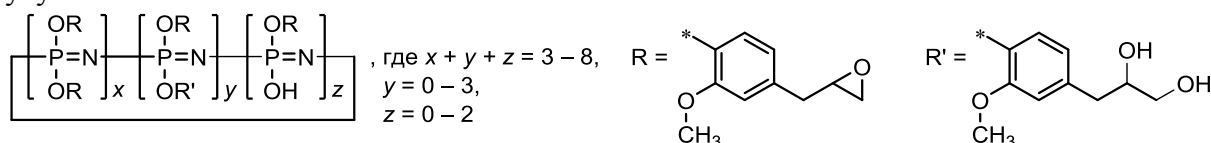


Рис. 1. Структура эпоксифосфазеновых олигомеров, синтезированных эпоксидированием эвгенольных производных хлорциклофосфазенов.

Литература

[1] Terekhov I.V. et al. // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2017**, 192(5), 544

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", номер соглашения 14.583.21.0056, уникальный идентификатор RFMEFI58316X0056.

О-8

Поликонденсационные реакции в синтезе поли(уретан-имидов) со свойствами термоэластопластов

Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Попова Е.Н., Ваганов Г.В., Кузнецов Д.А.,
Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В.

Институт Высокмолекулярных Соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vanilin72@yandex.ru

Отработаны удобные в препаративном отношении методы поликонденсационного синтеза мультиблочных (сегментных) и статистических сополи(уретан-имидов) (СПУИ) с варьируемым соотношением уретановых и имидных блоков в структуре макромолекул. В синтезе использованы алифатические простые и сложные полиэфиры, терминированные гидроксильными группам, ароматические диизоцианаты, диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот и ароматические диамины. Схемы синтеза включают промежуточные реакции образования макрономеров, терминированных изоцианатными, ангидридными и аминогруппами. Многостадийные синтезы проводятся в одном реакционном сосуде без выделения промежуточных продуктов. Методами ТГА, ДСК, МТА и реологии исследованы пленки целевых СПУИ. Показано, что СПУИ характеризуются T_g , лежащими в области отрицательных по шкале Цельсия температур, имеют плато каучукоподобной эластичности на кривых МТА и способны к переработке в толстостенные изделия методом литья под давлением, т.е. удовлетворяют требованиям, предъявляемым к термоэластопластам. На примерах СПУИ, в которых имеет место кристаллизация как гибких алифатических, так и жестких имидных блоков, показано что с ростом содержания в СПУИ имидных блоков подавляется кристаллизация полиэфирных блоков. При этом имеет место изменение механизма деформации СПУИ при растяжении от характерного для эластомеров до характерного для термопластов.

На примерах графена и дисульфида вольфрама показано влияние присадок наночастиц в СПУИ на показатели теплостойкости и протяженность плато каучукоподобной высокоэластичности в область повышенных температур. Показано, что литые образцы (молдинги) СПУИ обладают высокой теплостойкостью, прочностью и эластичностью.

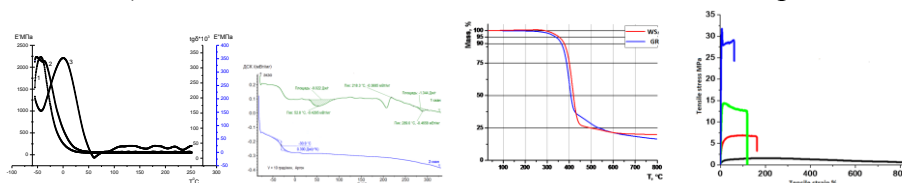


Рис. Кривые: ДМА, ДСК, ТГА и деформации растяжения некоторых СПУИ.

Литература

- [1] Yudin V.E., Smirnova V.E., Didenko A.L., Popova E.N., Gofman I.V., Zarbuev A.V., Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V. Russian journal of applied chemistry, 2013;86(6):920-927.
- [2] A.L.Didenko, V.E.Yudin, V.E.Smirnova, I.V.Gofman, E.N.Popova, V.Yu.Elokhovskii, V.M.Svetlichnyi, V.V. Kudryavtsev. Materials, Methods & Technologies, 2014; 8:31-40.
- [3] N. A. Nikonorova, A. L. Didenko, V. V. Kudryavtsev, R. A. Castro, Dielectric relaxation in segmented copolyurethane imides, Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 447: 117-122.
- [4] Kobychno I., Tolochko O., Vasilyeva E., Didenko A., Kuznetcov D., Vaganov G., Ivanov A., Kudryavtsev V., Key Engineering Materials. 2017. V. 721. P. 23.
- [5] A.L.Didenko, V.E.Yudin, V.E.Smirnova, Kuznetcov D., Vaganov G., Tolochko O., Vasilyeva E., E.N.Popova, V.Yu.Elokhovskii, V.M.Svetlichnyi, V.V. Kudryavtsev. Materials, Methods & Technologies, 2018; 12:144-158.

Сходство и различие структуры и свойств волокон Армос® в зависимости от разработанных для практики способов получения

Мусина Т.К., Иовлева М.М., Бандурян С.И., Коновалова Л.Я., Шишкина Н.Г.

Общество с ограниченной ответственностью «ЛИРСОТ», г. Мытищи, Россия

E-mail: lirsot@mail.ru

Отечественное волокно Армос® принадлежит по химической природе к классу параарамидов. Волокно обладает уникально высокими свойствами по разрывной прочности, модулям термостойкости, стойкости ко многим растворителям, превосходя по ряду показателей некоторые зарубежные аналоги ароматических волокон, в частности Кевлар.

Волокно Армос® получают в промышленных масштабах, используя поликонденсацию при синтезе полимера и проводя формование из раствора по так называемому мокрому или сухо-мокрому способу формования. Каждый из способов имеет свои плюсы и минусы по технологии и генезису свойств.

Поэтому весьма актуальным, особенно с практической точки зрения, представляется сравнение структуры и свойств волокон названных способов изготовления. Ранее в наших работах рассматривался вопрос об особенностях структуры волокон Армос® мокрого способа формования [1].

Нами получены, проанализированы и сравниваются данные о растворах (спектротурбидиметрическая гетерогенность, молекулярно-массовые характеристики) и о готовых волокнах (морфология структуры РЭМ, молекулярная ориентация рентгенографического уровня, релаксационные показатели, сорбционные свойства по активным и неактивным сорбатам и др.).

Основываясь на результатах сравнительного рассмотрения структуры, высказаны соображения относительно выбора волокон Армос® для изготовления высокопрочных микропластиков.

Литература

[1] Иовлева М.М., Бандурян С.И., Мусина Т.К. // Волокна и нити специального назначения: получение, структура, свойства, применение. Сборник трудов ООО «ЛИРСОТ». Выпуск 2. Изд-во «Спутник», Москва 2010, с. 83.

Силоксановый аналог ПЭТФа: синтез и свойства

Анисимов А.А.^a, Кувандыкова Е.А.^c, Гончарова И.К.^a, Арзуманян А.В.^a,
Васильев В.Г.^a, Музафаров А.М.^{a,b}

^a *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ*

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

^c *ГБОУ Школа имени маршала В.И. Чуйкова, 11 класс, Москва, Россия*

E-mail: anisimov@ineos.ac.ru

Создание новых полимерных материалов является важным направлением для современного материаловедения. Существует несколько подходов к получению новых высокомолекулярных соединений, которые показали бы улучшенные свойства для решения конкретных задач. Во-первых, это синтез принципиально новых мономеров и разработка экспериментальных подходов к получению макромолекул, а во-вторых, полимераналогичные превращения. Существует также подход, основанный на модификации одного из мономеров уже известных полимеров для изменения структуры основной цепи. Наше внимание привлекла потенциальная возможность получения силоксанового аналога такого крупнотонажного полимера как полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Известно, что сополимеры органических и силоксановых полимеров проявляют новые ценные свойства, объединяя преимущества обоих фрагментов [1]. Материалы на основе ПЭТФ используются в различных областях науки и техники: при производстве волокон, пищевых пленок и пластиков, используемых в строительстве, медицине, электронике и т. Д. [2].

Полиэтилентерефталат завоевал свои позиции на мировом рынке благодаря ряду полезных эксплуатационных характеристик, которые включают высокую прочность и износостойкость, а также высокое удельное электрическое сопротивление [2]. Однако в некоторых случаях обработка ПЭТФ и обработка изделий из него серьезно затруднены из-за его гигроскопичности и низкой растворимости в органических растворителях и воде, а также из-за склонности к кристаллизации в дополнение к относительно низкой термостабильности и высокой температуре стеклования. Предполагалось, что введение гидрофобного и гибкого силоксанового фрагмента в структуру ПЭТФ устранил их.

В докладе будут представлены подходы к получению данного сополимера [3] и будут показаны его физико-химические свойства.

Литература

[1] D. E. Hagaman, S. Leist, J. Zhou, H.-F. Ji, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (32), 27308.

[2] NPCS Board of Consultants & Engineers Disposable Products Manufacturing Handbook. NIIR Project Consultancy Services: Delhi: 2014; Chapter 6, p. 56.

[3] Goncharova I.K., Arzumanyan A.V., Anisimov A.A. *et. al. J.Am.Chem.Soc. (in press)*

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, грант
Правительства РФ № 14.W03.18.0031.

Эффект полимерной оболочки-стабилизатора квантовых точек на динамику экситонов и электрон-дырочных состояний

Ю.А. Кабачий^а, С.Ю. Кочев^а, О.Ю. Антонова^а, П.М. Валецкий^а, А.Н. Костров^б, И.В.Шелаев^б, А.А.Титов^б, В. А. Надточенко^б

^а *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.*

E-mail: kochew@ineos.ac.ru

^б *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

E-mail: nadtochenko@chph.ras.ru

Представлены результаты исследования динамики экситонов и фотокаталитической активности водных дисперсий нанокристаллов – квантовых точек (КТ) халькогенидов кадмия в оболочке амфифильного полиэлектролита (ПЭ) — поликатиона (ПК) и полианиона (ПА). Структура полиэлектролитов и принцип стабилизации КТ представлены на Схеме 1. Динамика релаксации экситонов и

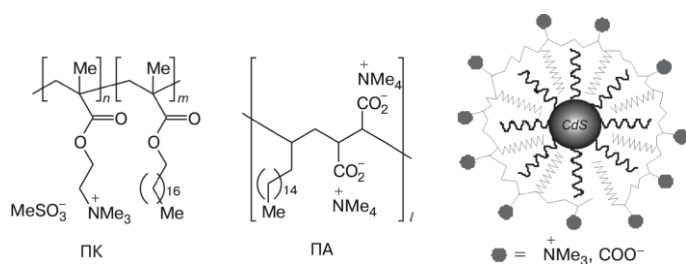


Схема 1. Структура амфифильных ПЭ и КТ, стабилизированных ПЭ.

кинетика образования электрон-дырочных состояний изучены методами флуоресцентного анализа, время разрешенного флуоресцентного анализа и фемтосекундной лазерной спектроскопии. Анализ время разрешенных дифференциальных спектров с фемто-, пикосекундной шкале времени (Рис.1) позволил выявить экситонные состояния и промежуточные электрон-дырочные состояния КТ. Показано, что полимерная оболочка ПЭ приводит к тушению люминесценции, связанному с безизлучательным переходом экситона в промежуточные электрон-дырочные состояния. Показано, на примере КТ CdS стабилизированных ПЭ, что промежуточные состояния электрона в КТ обладают достаточным потенциалом для восстановления протонов воды с относительно высоким квантовым выходом. Установлено влияние ПЭ оболочки на динамику экситонов и эффективность фотокатализа. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования ПЭ оболочек-стабилизаторов КТ в фотокатализе.

активности водных дисперсий нанокристаллов – квантовых точек (КТ) халькогенидов кадмия в оболочке амфифильного полиэлектролита (ПЭ) — поликатиона (ПК) и полианиона (ПА). Структура полиэлектролитов и принцип стабилизации КТ

представлены на Схеме 1. Динамика релаксации экситонов и

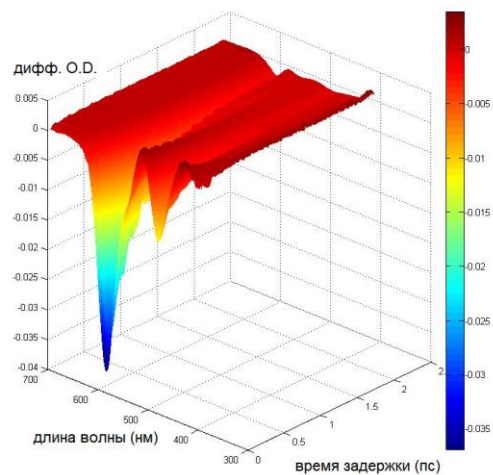


Рис.1 3D представление дифференциальных спектров поглощения КТ на примере CdSe.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда проект № 17-13-01506.

How can we control the morphology of hybrid polymer/nanoparticles active layer of solar cell?

Komarov P.V.,^{a,b} Baburkin P.O.,^b Ivanov V.A.,^c Chen S.-A.^d and Khokhlov A.R.^{a,c}

^a *Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia*

^b *Tver State University, Tver, Russia*

^c *Moscow State University, Moscow, Russia*

^d *National Tsing Hua University/Chemical Engineering, Hsin-Chu, Taiwan*

E-mail: pv_komarov@mail.ru

Polymer based solar cells (PSC) have attracted great interest as a perspective replacement for inorganic solar cells due to their lightweight, low-cost and easy manufacturing. Single layer PSC are made by sandwiching a layer of organic optoelectronic materials between two conductors. The mixtures of conjugated copolymers (CP) and inorganic nanoparticles (NPs) are considered as promising materials for a photoactive layer (PAL), which can be prepared by spin casting of a solvent-based dispersion of CP and NPs. The forming morphology of the PAL is critical for performance of PSC. Therefore, it is important to carry out a preliminary study of such materials for the subsequent design of the PAL with high energy conversion efficiency. It is supposed that a bicontinuous, interconnected, well phase-separated morphology of electron donor and acceptor phases can be optimal for transport of holes and electrons respectively.

The results presented in this report anticipate our experimental studies on design of the PAL in the bulk heterojunction polymer solar cell based on conjugated polymer/semiconducting nanoparticles mixtures. We discuss our working concept of how to obtain well-organized current-conducting paths within the PAL. To achieve this goal, we survey an idea of using the fact that depending on the chemical structure of AB diblock copolymer, the thermodynamically stable domains with cubic symmetry of the double gyroid type, having three-dimensional periodicity in space, can be formed during microphase separation of A and B blocks. Therefore, the solar cell devices, in which these structures are formed, will have well-organized separate paths for transport of electrons and holes and, as a result, the high power conversion efficiency.

We checked this idea in the framework of the mesoscale simulations with using dissipative particle dynamics methods. We demonstrate that by the choice of the type of surface modifier of NPs (which controls the compatibility of NPs with the polymer matrix), of the chemical structure of the conjugated copolymer blocks and of their length, we can control the morphology of the photoactive layer of SC devices. The values of parameters at which the domains with cubic symmetry and percolation for all components are formed, can serve as a reference points for the experimental synthesis of CP to obtain PAL with the optimal mesh of electrically conductive paths needed to create highly efficient PSC device.

This work was performed using the resources of the Supercomputer Center of the M.V. Lomonosov Moscow State University with the financial support of the Russian Science Foundation (Project No. 17-53-52009) and the Ministry of Science and Technology of Taiwan (Project MOST 106-2923-E007-001-MY3).

Интерфейсный метод формирования полезных электронных свойств в полиарилефталатах.

ЛАЧИНОВ А.Н.^{А,Б}, КИАН А.^Б, АЛТЫНШИНА Г.Р.^А

^а *Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН*

^б *Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумулы*

E-mail: lachinov_a@mail.ru

Известно, что электропроводность тонких пленок полиарилефталатов обладает уникальной чувствительностью к малым внешним воздействиям. Одно из объяснений связывает эту особенность полимеров с бистабильностью электронной подсистемой бокового фталидного фрагмента мономерного звена макромолекулы. Однако наличие функционального фталидного фрагмента позволяет иначе подойти к возможности создания высокопроводящей органической структуры в полимерном образце. В основе подхода широко известное явление ориентационного упорядочения боковых фрагментов полимерных молекул на поверхности субмикронных пленок. При физическом совмещении двух таких поверхностей создаются условия для локализации зарядов в плоскости границы раздела. При этом возможно возникновение двумерной квантоворазмерной структуры типа квазидвумерного электронного газа. В докладе представлен обзор результатов экспериментальных исследований электронных свойств границ раздела различных полиарилефталатов. В частности, приведены результаты исследования электропроводности в зависимости от температуры и приложенного напряжения. Обсуждается структура переходного слоя границы раздела полимер/полимер по результатам атомно-силовой микроскопии. Рассматривается роль геометрических параметров многослойных структур, а также дипольного упорядочения в области полимерной границы. Обсуждаются критерии эффективности использования различных химических структур для достижения максимального эффекта. Рассматривается вклад границы раздела в процессы переноса заряда в направлении размерного квантования, включая эффекты излучательной рекомбинации экситонов. В докладе представлено обсуждение новых перспективных направлений использования многослойных полимерных пленок в области микроэлектроники, фотоники и сенсорики.

Суперкомпьютерное атомистическое моделирование механических свойств полимерных композитов с углеродными нановключениями

Орехов Н.Д.^{ab}, Логунов М.А.^{ab}, Остроумова Г.М.^{ab}, Стегайлов В.В.^{abc}

^aОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

^bМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

^cВысшая школа экономики, Москва, Россия

E-mail: nikita.orekhov@gmail.com

Современные методы суперкомпьютерного атомистического моделирования представляют собой уникальный инструмент исследования макромолекулярных нанообъектов, позволяющий изучать природу химических процессов и производить качественную и количественную оценку макропараметров материала.

Свойства молекул полимера, находящихся в контакте с поверхностью наноразмерного наполнителя, неизбежно отличаются от свойств чистого полимера [1]. При этом на параметры материала может оказывать влияние множество факторов – форма и размер наночастиц, их распределение в полимерной матрице, тип и сила взаимодействия полимерной матрицы с наночастицами. Особый интерес при этом представляют наночастицы с высоким аспектным отношением, например, углеродные нанотрубки (УНТ). В связи с большой контактной поверхностью, даже добавление их в небольшой концентрации (порядка нескольких массовых процентов) приводит к заметному изменению макроскопических свойств нанокompозита [2]. Вопрос о том, в рамках каких именно механизмов на молекулярном уровне УНТ оказывают столь серьезное воздействие на полимерную матрицу, остается открытым. Описание подобной многопараметрической задачи на микроуровне крайне затруднительно и пока во многом носит эмпирический характер.

В докладе обсуждаются возможности использования современных молекулярно-динамических подходов для анализа на молекулярном и мезоскопическом уровнях процессов деформирования и разрушения полимерных нанокompозитов, расчета их базовых механических параметров и адгезионных свойств интерфейса полимер-нановключение [3]. В качестве основной модели исследования рассматривается композит на основе полиэтиленовой матрицы с углеродными нановключениями.

Литература

- [1] Barber A.H., Cohen S.R., Wagner H.D. "Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength" *Applied Physics Letters* **2003**, 82(23), 4140 – 4142.
- [2] Wong M., Paramsothy M., Xu X., Ren Y., Li S, Liao K. "Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface" *Polymer* **2003**, 44(25), 7757 – 7764.
- [3] Orekhov N.D., Stegailov V.V., "Simulation of the adhesion properties of the polyethylene/carbon nanotube interface" *Polymer Science Series A* **2016**, 58(3), 476 – 486.

О-15

Анализ нелинейных реологических свойств полимерных материалов в режиме больших гармонических колебаний

Черпакова Н.А.^{1,2}, Кондратьева О.А.^{1,2}, Пышнограй И.Г.²

¹ Алтайский Государственный Педагогический Университет, г. Барнаул, Россия

² Алтайский Государственный Технический Университет, г. Барнаул, Россия

E-mail: nadja-cherpakova@mail.ru

Наиболее распространённым способом исследования реологических свойств материала как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения является метод малоамплитудного динамического сдвига. Данный способ достаточно хорошо изучен. Ситуация значительно усложняется, когда амплитуда деформирования увеличивается и отклик перестает увеличиваться пропорционально амплитуде деформирования, а также перестает быть правильной гармоникой. Эта ситуация позволяет сделать предположение, что при малых деформациях (линейная область) в эксперименте структура образца остается неизменной, а в режиме больших гармонических колебаний (нелинейная область) происходят периодические изменения структуры образца [1]. Изучение поведения течений растворов полимеров в области нелинейной вязкоупругости позволяет более точно оценить адекватность реологических моделей и подробнее описать реологические свойства материала.

В работе для анализа свойств материалов в области нелинейной вязкоупругости рассмотрена модифицированная реологическая модель Виноградова-Покровского [2].

Если считать, что градиенты скорости деформации изменяются по гармоническому закону, то задача исследования сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений с нулевыми начальными условиями. При этом полученная система уравнений решается методом Рунге-Кутты четвертого порядка точности.

В процессе моделирования при увеличении амплитуды деформирования было обнаружено, что отклик уже не имеет форму правильной гармоники и на левом фронте явно наблюдается увеличение «ступеньки». При сравнении теоретической и экспериментальных зависимостей для нормализованных сдвиговых напряжений в установившемся режиме при относительных амплитудах деформации от 5 до 30 наблюдается качественное и количественное совпадение расчётной зависимости с экспериментальными данными. При построении фигур Лиссажу нелинейность в режиме больших периодических деформаций, проявляется как искажение эллипса в фигуры различной формы, что так же соответствует и другим модельным представлениям [3], и экспериментальным данным.

По итогам работы можно сделать вывод о пригодности рассматриваемой модели для исследования свойств полимерных материалов в режиме больших периодических деформаций, а также рекомендовать эту модель для описания более сложных, чем реализуемые в вискозиметрах течений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-31-00030 мол_а.

Литература

[1] Ильин С.О.; Малкин А.Я.; Куличихин В.Г. *Высокомолекулярные соединения*. **2014**, 56(1), 99.

[2] Мерзликина Д.А.; Пышнограй Г.В.; Пивоконский Р.; Филип П. *Инженерно-физический журнал*. **2016**, 89(3), 643.

[3] Pivokonsky R.; Filip P.; Zelenkova J. *Polymers*. **2017**, 9, 205.

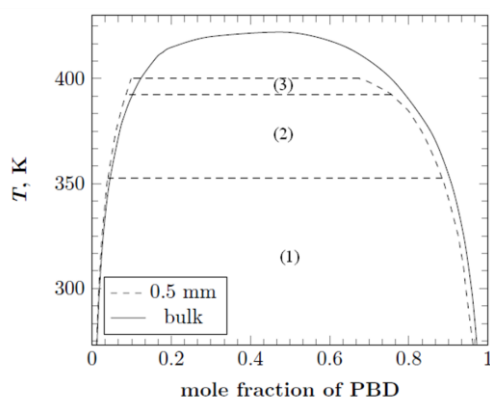
Об особенностях фазовых диаграмм растворов полимеров в системах ограниченного объема

Шишулин А.В., Федосеев В.Б.

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

E-mail: chichouline_alex@live.ru

Размерные эффекты при фазовых превращениях в системах малого объема [1] (порах, каплях etc) способны существенно изменить состав и свойства многокомпонентных полимерных композиций. В докладе методами равновесной химической термодинамики на примере сферических капель эквимолярного состава расслаивающейся системы «полибутадиен – полистирол» («PBD-PS») продемонстрировано влияние размера капли на равновесный состав и объем сосуществующих фаз. Предполагалось, что в каплях реализуются структуры типа *core – shell*, равновесный фазовый состав которых находился минимизацией функции Гиббса системы с учетом энергетического вклада всех межфазных границ. Функция Гиббса системы «полибутадиен – полистирол» получена в рамках модели Флори-Хаггинса [2].



В *core-shell* структуре возможны два термодинамически устойчивых состояния, различающиеся тем, какой из сосуществующих растворов находится в положении *core*-фазы. В крупных каплях, где вклад межфазных границ мал, энергия обоих состояний одинакова; в каплях ограниченного размера одно из гетерогенных состояний является метастабильным. На рисунке сплошной линией приведена фазовая диаграмма для крупных капель, пунктиром – фазовая диаграмма для капель радиуса 0.5 мм для состояния с раствором на основе PS в положении *core*. Уменьшение объема капли сопровождается существенным изменением взаимной растворимости компонентов, а также понижением верхней критической температуры растворения (ВКТР). При этом состояние, где *core*-фаза образована раствором PBD в PS является метастабильным при низких температурах (зона (1) на рисунке) При повышении температуры происходит инверсия состояний, и метастабильным является состояние с *core*-фазой на основе PBD (зона (2)). При температурах вблизи ВКТР оба гетерогенных состояния метастабильны по отношению к гомогенному (зона (3)).

Подобные размерные эффекты при фазовых превращениях в смесях низкомолекулярных соединений, металлических и полупроводниковых сплавах проявляются в системах нанометрового размера. В полимерных смесях они реализуются в области размеров, доступной визуальному наблюдению.

Литература

- [1] Shishulin A.V.; Fedoseev V.B. *Inorg. mater.* **2018**, 54(6), 546.
 [2] Li Y.C.; Wang C.P.; Liu X.J. *CALPHAD.* **2009**, 33, 415.

Работа выполнена при поддержке РФФ (№15-13-00137-П)

Перспективы использования природных полимеров для синтеза биологически активных нанобиоконпозитов элементного селена

Лесничая М.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1

Иркутск, 664033, Россия

E-mail: mlesnichaya@mail.ru

Наблюдаемый в последнее время интерес к наночастицам селена (SeНЧ) и наноконпозитам на их основе обусловлен обширным потенциалом их применения в таких стратегически важных отраслях как биомедицина, электроника, фотоника и др. В частности, в литературе имеется целый ряд примеров успешного использования SeНЧ в качестве вспомогательных средств для противоопухолевого лечения и диагностики рака, элементов транзисторов и солнечных батарей, высокоэффективных антиоксидантных и противовирусных препаратов [1]. Лимитирующим фактором биомедицинского применения селена является его токсичность. При этом одним из возможных путей повышения биосовместимости селен-содержащих препаратов заключается в «экологизации» подходов к их синтезу (использование малотоксичных прекурсоров, растворителей и стабилизирующих агентов). Весьма перспективным в этом отношении является использование для синтеза SeНЧ природных полимеров – арабиногалактана (АГ), галактоманнана (ГМ) и к-каррагинана (к-КГ). Данные полисахариды широко используются в пищевой и фармацевтической промышленности и являются доступными, биосовместимыми, водорастворимыми, а также обладают целым комплексом собственной биологической активности (антилипидемическая, гепатотропная, иммуномоделирующая, антикоагулянтная, противовирусная, пребиотическая и др. активности). Синтез селенсодержащих наноконпозитов (0.3–5 % Se) осуществляли в водной среде, окислением селенид-анионов (предварительно полученных в результате восстановления крупноблочного товарного элементного селена гидразин-гидратом в щелочной среде) до элементного селена с одновременной стабилизацией формирующихся наночастиц макромолекулами АГ, ГМ и к-КГ. Наноконпозиты формируются в виде частиц аморфного Se⁰ с формой близкой к сферической и средним размером 4-12 нм, диспергированных в полисахаридах. Наноконпозиты в экспериментах *in vitro* показали выраженный антиоксидантный эффект в отношении модельных радикальных систем АВТS⁺, DPPH и на модели Fe-аскорбат-индуцированного перекисного окисления липидов, ингибируя радикальную активность на 18 - 87 %, в зависимости от типа тестовой системы и концентрации селена. Таким образом, с использованием стабилизирующего потенциала природных полисахаридов нами получены новые антиоксидантные нанобиоконпозиты элементного селена - перспективные субстанции для использования их в качестве низкодозных антиоксидантных препаратов в биомедицине и сельском хозяйстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-75-00080)

Литература

[1] Hosnedlova B.; Kepinska M.; Skalickova S. et. al. International Journal of Nanomedicine. 2018, 13, 2107.

Регулирование структуры и свойств промышленных отходов полиолефинов

Бойко Г.И.^a, Айткалиева Г.С.^a, Любченко Н.П.^a, Сармурзина Р.Г.^b, Карабалин У.С.^b, Тиесов Д.С.^c

^a *Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И.Сатпаева, г.Алматы, Республика Казахстан*

^b *Ассоциация «Kazenergy», г.Астана, Республика Казахстан*

^c *АО «Kazakhstan Petrochemical Industries», г.Астана, Республика Казахстан*

e-mail: amtek@bk.ru, gulzat_slyashevna@mail.ru

Создание материалов с заранее заданными свойствами модификацией отходов промышленно выпускаемого ассортимента полимеров находит в последние годы все более широкое применение [1].

Анализ литературы показал, что широкие перспективы целенаправленного регулирования структуры и свойств полимеров открывает радиационно-прививочная полимеризация, неоспоримым преимуществом которой является создание новых материалов различного функционального назначения, экономичность и эффективность.

В данной работе осуществлена модификация атактического полипропилена (отход производства изотактического полипропилена) путем радиационно-химической прививки на матрицу полимера простых виниловых эфиров (виниловый эфир этиленгликоля, винилбутиловый эфир) при дозах облучения от 200 до 1200 кГр.

Структура и свойства исходного АПП и модифицированных продуктов изучены методами ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии.

Сравнительный анализ ИК-спектров исходного АПП и его модифицированной формы АПП-ВЭЭГ/200 выявил появление новой полосы поглощения в области 1100- 1215 см⁻¹, характерной для простой эфирной С-О-С- группы, а также достаточно высокой интенсивности полосы в области 3400 см⁻¹, ответственной за колебания ОН- групп прививаемого мономера. ¹H ЯМР- спектры сополимеров АПП-ВЭЭГ содержат сигналы с химическим сдвигом 2,6 м.д., соответствующие сигналу протона группы ОН, также сигналы, характерные протонам группы =СН₂ при δ 4.04 м.д. и протону группы -ОСН= при δ 3.7 -3.8 м.д. ¹³C ЯМР-спектры сополимера АПП-ВЭЭГ содержат сигналы при 66.65 и 67.84 м.д., характерные для групп >С=О в эфирах, что подтверждает прививку винилового эфира этиленгликоля на макромолекулу атактического полипропилена. С увеличением дозы облучения в сополимерах отмечается рост интенсивности полосы поглощения простой эфирной С-О-С- связи, что свидетельствует о более высокой степени прививки мономеров на матрицу полимера.

Показана связь между структурными изменениями и функциональной активностью новых сополимеров. Впервые сополимеры испытаны в качестве полимерных депрессорных присадок для высокопарафинистой нефти и ингибиторов для предотвращения АСПО. Результатами испытаний выявлена высокая эффективность реагента марки АПП-ВЭЭГ/1200 в качестве комплексной присадки для предотвращения осаждения АСПО (степень ингибирования АСПО достигает 76%) и улучшения реологических свойств нефти (депрессия составляет 21°С) путем направленного изменения фазового состава отложений (увеличение аморфной составляющей на 33%).

Литература

[1] Aitkaliyeva G.S., Boyko G.I., Sarmurzina R.G., Karabalin U.S., Lubchenko N.P., Shaikhutdinov E.M., Aliyev E.F. *Energy Production and Management in the 21st Century*, 2014, 895-903.
Работа выполнена при поддержке грантового финансирования РК по проекту №AP05130541.

Адгезионные свойства пленок полипиромеллитимида, модифицированных в низкотемпературной плазме

Пискарев М.С.^а, Зиновьев А.В.^б, Кечекьян А.С.^а, Гильман А.Б.^а, Кузнецов А.А.^а

^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

^бРТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

Пленки полипиромеллитимида, обладающие высокой термостойкостью, хорошими электроизоляционными и механическими свойствами, находят применение в электронике и электротехнике, при производстве кабельно-проводниковой продукции и т.п. Для работы в различных устройствах важны адгезионные характеристики полимера, для улучшения которых эффективным и экологически чистым методом является модифицирование под воздействием низкотемпературной плазмы [1].

В работе впервые изучены адгезионные свойства пленок полипиромеллитимида, модифицированных в разряде постоянного тока, в контакте с различными адгезивами. Исследовали пленки полипиромеллитимида марки ПМ-1 (ПИ) толщиной 50 мкм (ГОСТ 6–10–121–85), обработанные в разряде постоянного тока по методике и на установке, описанной нами ранее [2]. Образцы помещали на аноде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление в системе составляло ~20 Па, ток разряда 50 мА, время обработки 60 с. Изучали адгезию в клеевых соединениях пары ПИ/ПИ, а также в контактах с исходными и модифицированными в плазме пленками политетрафторэтилена (ПИ/ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (ПИ/СВМПЭ). Испытания проводили по стандартной методике ASTM 1876-01с клеями 2-х типов – широко применяемых в промышленности (модифицированная смола ЭД-20 горячего отверждения и циановый эфир) и общего назначения (клей 88 СА и ПВА). В таблице приведены данные по величине сопротивления (силы) отслаивания (A), определенные методом Т-теста с использованием различных адгезивов, для исходных и модифицированных в плазме пленок.

Образец	Клей	Сопротивление отслаивания (A), Н/м	
		Исходные образцы	Образцы обработаны в плазме
ПИ/ПИ	ЭД-20	15 ± 1.2	170 ± 23
	ЦЭ	10 ± 1	100 ± 7
	ПВА	87 ± 6	210 ± 16
	88 СА	101 ± 13	589 ± 41
ПИ/ПТФЭ	88 СА	9 ± 0.6	261 ± 23
ПИ/СВМПЭ	88 СА	23 ± 3	430 ± 22

Видно, что во всех случаях наблюдалось значительное увеличение адгезии для образцов пленок, модифицированных в плазме.

Литература

[1] Wolf R. Plastic Surface Modification. *Surface Treatment and Adhesion*. 2016, Munich: Carl Hanser Verlag.

[2] Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N. *Plasma Process. Polym.* 2015, 12 (8), 710.

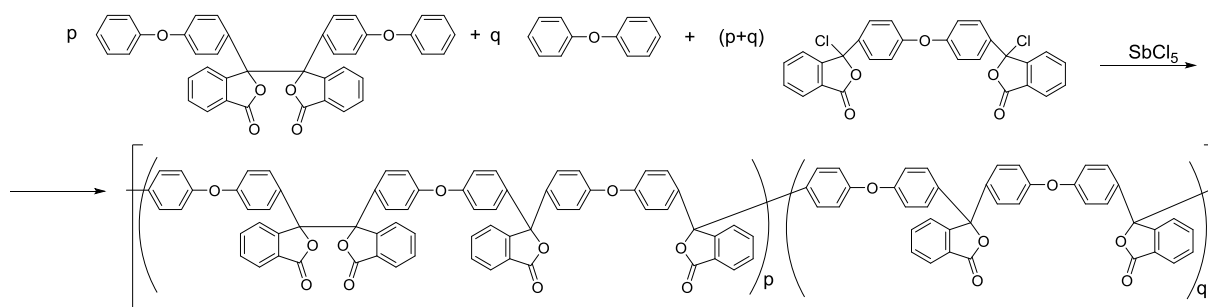
Полиариленфталиды дифенилоксидного ряда с разным соотношением ариленфталидных ("голова к хвосту") и арилендифталидных ("голова к голове") звеньев

Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Ионова И.А., Полянский П.Ю., Крайкин В.А.

УфИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: kraikin@anrb.ru

Разработан способ получения сополиариленфталидов, содержащих в полимерной цепи структуры, построенные по типу присоединения «голова к голове» (ГГ) и «голова к хвосту» (ГХ), который основан на реакции сополиконденсации биарил-3,3'-дифталидов с дифенилоксидом и использовании в качестве интермономера псевдохлорангарида 4,4'-бис-(2-карбокситензоил)дифенилоксида. Синтезирована серия сополимеров дифенилоксидного ряда с различным соотношением дифталидных ГГ и фталидных ГХ групп.



Показано, что состав образующегося полимера не соответствует составу исходной мономерной смеси: сополимеры, образующиеся при большом избытке дифенилоксида, обогащены фталидными группами. Обнаруженное отклонение обусловлено протеканием побочной, не описанное ранее, реакции – расщеплением дифталидной связи под действием SbCl_5 с последующим взаимодействием образующихся карбокатионов с дифенилоксидом. При использовании эквимольного (в пересчете на фталидную группу) количества SbCl_5 расщепление полимерной цепи (по дифталидной связи) протекает количественно, что позволило определить длину полиариленфталидных блоков. Введение дифталидных групп в полиариленфталидную цепь приводит к существенному изменению морфологической структуры и физико-механических характеристик новых сополимеров.

Синтез новых четырехлучевых звездообразных олигоимидов

Солдатова А.Е.^а, Цегельская А.Ю.^а, Семенова Г.К.^а, Абрамов И.Г.^б, Кузнецов А.А.^а.

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Ениколопова, Москва, Россия

^б Ярославский Технический Университет, Ярославль, Россия

E-mail: soldatova.anastasia92@gmail.com

Для ряда применений требуется создание полимеров, содержащих значительное количество функциональных групп, способных к дальнейшей модификации. В связи с этим привлекают внимание звездообразные и сверхразветвленные полимеры. Сверхразветвленные полимеры характеризуются широким молекулярно-массовым распределением. Полимерные звезды в отличие от сверхразветвленных полимеров лишены этого недостатка и характеризуются, как правило, узким молекулярно-массовым распределением. Таким образом, в случае звездообразных полимеров осуществляется возможность получения макромолекул с контролируемой структурой и большим числом функциональных групп. Наличие функциональных групп позволяет в дальнейшем получать объекты типа «ядро-оболочка», мембраны, нелинейно-оптические материалы, устройства для хранения информации и т.д.

Серия звездообразных олигоимидов (ЗОИ) с концевыми реакционноспособными амино-группами была синтезирована методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты по схеме V_4+AB [1]. Соединения V_4 , тетраамины (схема 1, соединение 1), были синтезированы методом прямой конденсации N-Вос-производных 3,5-диаминобензойной кислоты и ароматических диаминов в присутствии трифенилфосфита и пиридина. Мономер АВ -3-аминофеноксифталевая кислота представляет собой мономер в латентной форме, который в условиях процесса переходит в активную ангидридную форму. Изменение мольного соотношения между компонентами V_4 и АВ позволяет регулировать длину лучей образующихся звезд.

Полученные тетралучевые звездообразные олигоимиды были исследованы методами 1H ЯМР-, ИК- спектроскопией, ДСК и ГПХ. Показано, что данные соединения обладают узким ММР (1,3 – 1,7).

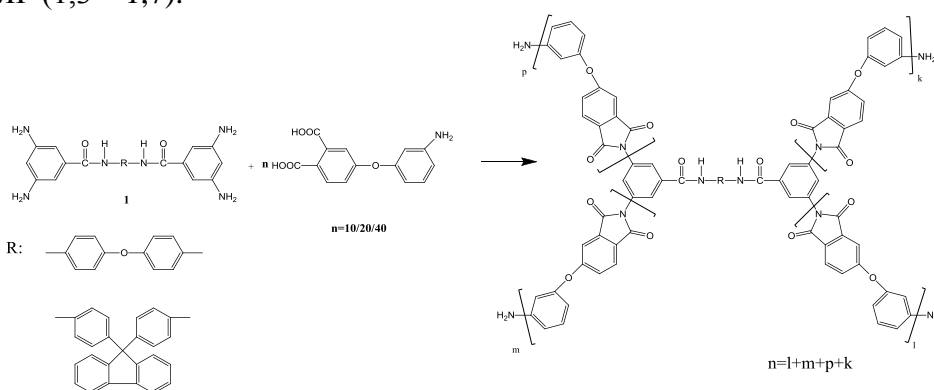


Рис. 1. Синтез четырехлучевых звездообразных олигоимидов

Литература

[1] Kuznetsov A.A. *High Perform Polym.* **2000**, *12*, 445-460.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-03-00820.

Силилированные уретаны в производстве иммобилизирующих повязок

Хайруллина И.Н., Зенитова Л.А.

КНИТУ, Казань, Россия

E-mail: ntc.gadelshina@mail.ru

Произведен анализ свойств и методов получения силилированных полиуретановых (СПУ) олигомеров с целью введения их в рецептуру полимерной иммобилизирующей повязки.

Выявлены преимущества полимерного бинта по сравнению с традиционным гипсовым бинтом, что даст возможность создать технологичную композицию для нанесения на тканевую основу. Полимерная композиция должна оставаться неотверждённой в течение длительного времени хранения без доступа влаги, и, в тоже время, при взаимодействии с влагой отверждаться в течение часа, оставляя возможность проведения необходимых операций по моделированию иммобилизирующего ортопедического бандажа.

СПУ-олигомер, полученный по одностадийному методу, обладает узким молекулярно-массовым распределением. Получаемый по двухстадийному способу СПУ-олигомер обладает высокой степенью полидисперсности. Являясь гибридными, силилированные полиуретаны минимизируют недостатки составляющих их полимеров, суммируя притом их достоинства. Основными достоинствами СПУ-олигомеров являются нетоксичность, высокая длительность хранения и отверждение по принципу силиконовых герметиков.

Рынок перевязочных иммобилизирующих средств еще насыщен гипсовыми повязками, однако развитие современных технологий позволит войти в высокотехнологичный сектор рынка медицинских изделий. Успешное освоение производство бинта позволит освоить технологию получения “искусственной тканой кожи”, трансдермальных медицинских пластырей, зубных оттисков.

Литература

- [1] Куркин А. И., Сафин М. Р., Хакимуллин Ю. Н. // Подходы к синтезу силантерминированных полиуретановых олигомеров. // Олигомеры- 2009: тезисы докладов X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров / Волгоград, гос. техн. ун-т. – Волгоград, 2009. – С. 77.
- [2] Колесник А. И. Глава 14 Иммобилизация отломков гипсовой повязкой [Электронный ресурс] // VMEDEORG. URL: http://vmede.org/sait/?id=Anatomija_topograficheskaja_sukov_xir_bol_2008&menu=Anatomija_topograficheskaja_sukov_xir_bol_2008&page=15 (дата обращения 20.12.2018).
- [3] Polyurethanes in orthotics and orthopaedics // Plast. and Rubber.Int.-1989.-V.14.-№4-P.21-23.
- [4] Пат. 250992 Франция, МКИ C08 L67/04, A 61 F 13/04. Grouiller Hervé; заявитель и патентообладатель Lab.Hygiene et Dietetique(LI/D).-№8200854; заявл.10.01.82; опубл. 22.07.83.
- [5] Huang, M. New Low Viscosity SPUR+Prepolymer Without Added Plasticizers/ M. Huang, C. Lacroix, B. Waldman // информационный буклет Momentive Performance Materials. – 2011. – 8 с.
- [6] Экологически безопасные адгезивы (по материалам журнала PPCJ) / Лакокрасочная промышленность. – 2012. – №4. – с. 26-28.
- [7] Griswold R., Frye R. Comparative properties of silylated polyurethane? Silicone and non-silicone pressure sensitive adhesives// информация Momentive Performance Materials. – 2006.

Новые эластомеры с регулируемыми физико-механическими свойствами и структурой

Щербина М.А.^{1,2}, Мещанкина М.Ю.², Бессонова Н.П.¹,
Крашенинников С.В.², Чвалун С.Н.^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: shcherbina@ispm.ru

Работа посвящена фундаментальной проблеме современного материаловедения – развитию научных принципов создания и модификации новых эластомерных материалов с регулируемой молекулярной структурой (молекулярная масса, состав, стереорегулярность) и физико-механическими характеристиками, установлению взаимосвязи между структурой и свойствами полимеров. Особое внимание уделено структурным и термодинамическим аспектам перехода пластик–эластомер в широком диапазоне условий для разработки материалов. Нами разработан комплексный подход к исследованию таких материалов, включающий рентгеновское рассеяние в больших и малых углах, дифференциальную сканирующую калориметрию, получение истинных кривых деформация–напряжение и их интерпретацию на основе негауссовых теоретических подходов – модели предельной растяжимости Хаварда-Текерея, а также скользящих углов сетки молекулярных зацеплений Дои и Эдвардса. В качестве объектов исследования использовали полипропилен различной степени изотактичности, полиэтилен и сополимеры этилена с октенем варьируемой плотности.

Нами было показано, что применение упомянутых выше моделей позволяет не только качественно описывать механическое поведение частично кристаллических полимеров, но и определять роль тех или иных дефектов в механическом и теплофизическом поведении системы. Однако, необходимо отметить, что обе указанные модели основаны на изучении изменения энтропии системы, в то время как деформация частично кристаллических полимеров всегда сопровождается значительными тепловыми эффектами. Для исследования упомянутого противоречия использовали метод деформационной калориметрии, позволяющий определять изменения внутренней энергии, связанные как с изменением длины одиночных полимерных цепей (транс-гош переходы), так и с их взаимодействием.

В результате выполнения работы получены новые данные о механизме и специфике деформационного поведения термоэластопластичных материалов, что позволяет давать научно обоснованные рекомендации по направленному изменению их характеристик, а также пополнить общие представления о взаимосвязи между структурой и свойствами полимерных систем. Возможность сравнительно дешевой модификации современных крупнотоннажных и широко распространенных полимеров (полиэтилен, полипропилен, резины) введением небольшого количества добавок, значительно повышающих механические и теплофизические свойства материала и, соответственно, качество промышленного продукта обеспечивает актуальность представленного подхода для широкого ряда коммерческих применений.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Полиалкоксисиланы как матрица для иммобилизации ферментов при создании высокоэффективных биосенсоров

Андреева К.Д., Королев А.И., Щеголихина О.И., Карякин А.А., Вохмянина Д.В.

^a *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: vokhmyanina@gmail.com

Решающим фактором при создании электрохимических ферментных биосенсоров является способ иммобилизации фермента на поверхности электрода. В работе [1] был разработан протокол иммобилизации ферментов из сред с высоким содержанием органического растворителя одновременно с процессом формирования ферментсодержащих мембран; в качестве мембранообразующего компонента при этом использовался нафион.

В качестве альтернативы нафиону мы предлагаем использовать перспективную матрицу для иммобилизации ферментов – гель полиалкоксисиланов, получаемый низкотемпературным золь-гель методом, при котором за счет гидролиза и поликонденсации алкоксисиланов образуется материал с обширной сетью пор. Размер пор в данном методе может контролироваться, чтобы быть достаточно большим для диффузии аналита к активному центру фермента, и достаточно маленьким, чтобы удерживать фермент. Для получения максимально однородного геля полиалкоксисилана необходимо использовать его разбавленные (не более 3-5%) растворы. Так как оптимальное количество воды соответствует необходимому для полного гидролиза алкоксисилана, поэтому концентрация воды в мембранообразующей смеси не должна превышать 10-15%. Использование протокола иммобилизации из сред с высоким (85-90%) содержанием органического компонента удовлетворяет этим условиям; при этом формирование мембраны происходит из истинного раствора, что приводит не только к повышению однородности ферментсодержащих мембран, но и к увеличению их активности и стабильности. Ионогенные группы на поверхности молекулы фермента выступают в качестве катализатора процесса образования геля, исключая необходимость использования дополнительных катализаторов (H_3O^+ , F^- и другие).

Наилучшие аналитические характеристики показали биосенсоры с мембранами на основе поли(γ -аминопропилтриэтоксисилана). Коэффициент чувствительности для биосенсора на глюкозу достигает $0.23 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, что в 4.5 раза превышает аналогичный параметр для биосенсоров на основе нафиона, разработанных ранее. В случае биосенсора для определения лактата удалось добиться увеличения чувствительности более, чем на два порядка, что объясняется отсутствием эффекта экранирования положительно заряженного центра фермента при использовании электронейтральной матрицы полиалкоксисилана. Биосенсоры для определения глюкозы и лактата были успешно апробированы для анализа биологических объектов (кровь, пот и КВВ), правильность полученных результатов подтверждена независимыми методами.

Литература

[1] Karjakin A.A.; Kotel'nikova E.A.; Lukachova L.V. *Anal. Chem.* **2002**, 74(7), 1597.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 16-13-00010).

Структура и свойства наполненного *in situ* полиимида

Андропова У.С.^{a, b}, Тарасенков А.Н.^b, Тебенева Н.А.^b, Сапожников Д.А.^a, Серенко О.А.^a,
Музафаров А.М.^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: hrh_uly@mail.ru

Полиимиды, благодаря своим свойствам, являются одними из самых высоко востребованных материалов, которые используются как в качестве связующих для композитов конструкционного назначения, так и в виде пленок или защитных покрытий. Путем введения наноразмерных наполнителей в полиимидные матрицы можно варьировать их физико-химические, механические и оптические свойства. В работе [1] в роли прекурсоров таких наполнителей выступают металлоалкоксисилоксаны, при использовании которых формирование наночастиц в объеме полимера происходит без применения катализатора, а влаги воздуха достаточно для прохождения гидролиза и поликонденсации прекурсоров при наполнении полимера *in situ*. Цель работы - получение полимерных нанокомпозитов на основе полиимида (ПИ), исследование их структуры и свойств. В качестве матричного полимера использовали термостойкий, органорастворимый ПИ на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты; прекурсорами наночастиц служили металлоалкоксисилоксаны, различающиеся природой центрального атома (Al, Fe, Cr, Zr, Hf, Nb). Концентрация прекурсоров составляла 3 и 14 мас.%. Наноразмерность дисперсной фазы в полимере устанавливали методом просвечивающей электронной микроскопии и показано, что вне зависимости от типа центрального атома предшественника фазы наполнителя полученные пленки являются нанокомпозитами с размером частиц не более 14 нм. Исследованы диэлектрические свойства, электропроводность и термоокислительные характеристики *in situ* наполненных полиимидных пленок. В частности, при использовании металлоалкоксисилоксанов, в которых центральным атомом является трехвалентный металл, значения ϵ' образцов превышают соответствующее значение исходного полимера на 0,8. При использовании в качестве прекурсоров наночастиц металлоалкоксисилоксанов 4 и 5 валентных металлов прирост ϵ' по сравнению с исходным полимером составляет 1. Исследование термоокислительных свойств показывает, что при использовании Hf- и Nb-алкоксисилоксанов температура начала термоокисления наполненных образцов не изменяется, что существенно отличает эти нанокомпозиты от образцов, полученных при применении как традиционных прекурсоров, например, тетраэтоксисилоксана, так и от металлоалкоксисилоксанов, валентность центрального атома которых равна 3.

Литература

[1] Тебенева Н. А., Тарасенков А. Н., Бузин М. И., Шапошникова В. В., Серенко О. А., Музафаров А. М. *Изв. АН, сер. хим.*, **2016**, 4, 1097.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00514

Реовискозиметрические характеристики и размер частиц дисперсной фазы полимер-минеральной основы для эндопротезирования суставов

Андрусова Н.Н.^а, Жаворонок Е.С.^а, Легонькова О.А.^б, Гончарова А.С.^а, Кедик С.А.^а

^а МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ) Москва, Россия

^б Институт хирургии им. А.В. Вишневского Минздрава России, Москва, Россия

E-mail: nrychneva@mail.ru

Эндопротезирование является эффективным способом лечения тяжелых заболеваний опорно-двигательного аппарата и представляет собой полную или частичную замену поврежденного сустава на имплант – эндопротез. Существует несколько методов фиксации частей эндопротеза, наиболее перспективным из которых является бесцементный. Для реализации этого метода компоненты эндопротеза должны иметь пористую поверхность – например, из гидроксиапатита. Среди способов нанесения гидроксиапатитового покрытия на имплант большой интерес представляет метод нанесения из раствора биологически совместимых полимеров в биологически совместимых растворителях. При этом важны вязкостные свойства соответствующих растворов и суспензий, а также дисперсность суспензий гидроксиапатита, комплексному исследованию которых посвящено настоящее исследование.

В качестве объектов исследования выбраны растворы биологически совместимых полимеров – ацетата целлюлозы марки OPADRY CA 500F 190001, производства компании Colorcon и сополимера молочной и гликолевой кислот PURASORB PLGA 7507 производства компании CorbionPurac в биологически совместимых растворителях – N-метилпирролидоне и диметилсульфоксиде. В ходе работы проводили реовискозиметрические исследования растворов в широком диапазоне концентраций – от 70 до 350 г/л для PLGA, от 90 до 230 для OPADRY CA 500F 190001, и температур - от 15 до 45 °С. На основе данных растворов готовили дисперсии с содержанием гидроксиапатита от 10 до 40 мас.%, после чего диспергировали минеральный компонент в растворе, одновременно измеряя размер частиц и вязкость дисперсии.

В результате исследования получены кривые течения и вязкостно-скоростные кривые исследуемых растворов, вид которых свидетельствует о ньютоновской природе всех объектов исследования. По уравнению Аррениуса – Френкеля – Эйринга рассчитаны энергия активации вязкого течения и предэкспоненциальный множитель, которые позволяют аналитически прогнозировать вязкость растворов при других температурах в исследуемом диапазоне. По реовискозиметрическим показателям определена оптимальная концентрация растворов и соотношение полимеров – 165 г/л для растворов в N-метилпирролидоне и 170 г/л для растворов в диметилсульфоксиде при соотношении полимеров 1:1 по массе. Выбрана интенсивность диспергирования дисперсии гидроксиапатита в растворе полимеров – 12 000 об/мин. Получены зависимости вязкости и размера частиц дисперсной фазы от времени диспергирования, установлено подходящее по техническим и экономическим параметрам время диспергирования. Оптимальными признаны суспензии, содержащие 30 мас. % гидроксиапатита, который диспергировали в течение 12 минут.

Таким образом, в результате исследования были подобраны оптимальные параметры получаемых систем для эндопротезирования.

Ориентационный порядок в сшитых полифторалкилакрилатах

Байджанов А.Р.^а, Максимов А.В.^а, Максимова О.Г.^а

^а Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия

E-mail: og62@mail.ru

Синтез новых фторсодержащих полимеров актуален для их использования при модифицировании вязкозных и полиэфирных волокон и создании новых композитных материалов повышенными характеристиками [1]. Известно [2], что прочность полимерных материалов в значительной степени зависит от упорядоченности цепей.

Используя $3d$ -модель упорядоченного слоя [3] для гомологического ряда фторметиленовых полимеров (рис. 1, б), авторы показали, что параметр квадрупольного порядка S для боковых цепей уменьшается с ростом их длины (числа n групп CF_2) и ослаблении величины параметра межцепных взаимодействий. Наблюдается хорошее количественное соответствие рассчитанных зависимостей и экспериментальных данных, полученных методом ЯМР для расплавов сшитых фторметиленовых полимеров [4], а также с результатами расчета, полученных на основе поворотно-изомерной модели [5]. Увеличение удельной доли сшивок в этих полимерах в рамках данной модели $3d$ - слоя можно трактовать как рост константы межцепных взаимодействий, который может привести к процессам ассоциации фторметиленовых CF_2 групп.

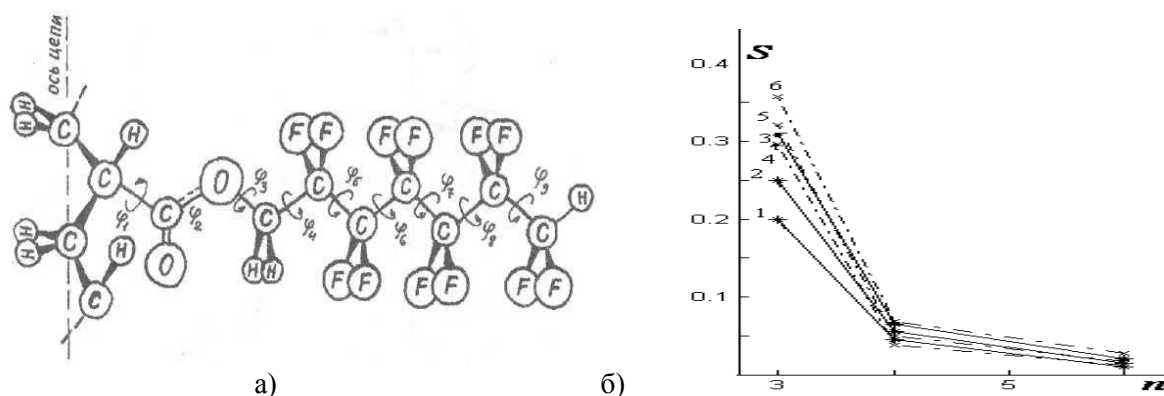


Рис. 1 а – схематическое изображение боковой цепи ПФА-6Н; б – зависимости параметра порядка S от числа CF_2 групп (n): экспериментальные данные по ЯМР (*) для сшитых фторметиленовых полимеров (при степени сшивания 4 (1), 5.2 (2), 6 (3) мол.%) [4] и теоретические расчеты для поворотно-изомерной модели [5] (сплошные линии) и $3d$ -модели слоя цепей с ориентационными взаимодействиями (штрих-пунктирные линии, персистентная длина $a = 8.5$ (в числах сегментов), параметр межцепных взаимодействий $b = 0.7(4), 1.1(5), 1.8(6)$).

Литература

- [1] Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. 1968. М.: Наука, 446 с.
- [2] Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. Термодинамика ориентации растворов и расплавов полимеров. М.: Химия, 1980. С. 5–90.
- [3] Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А. Шевелев В.А. Высокомолек. соед. А. **1997**. 37(12),. 2005.
- [4] Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Иванова Н.В., Биценко М.Л. Высокомолек. соед. А. **1995**. 37(12), 2013.
- [5] Готлиб Ю.Я., Максимов А.В., Максимова О.Г. Polymer Science. **1996**. A38(4), 394.

Полинафтоиленбензимидазолы: синтез в сверхкритическом диоксиде углерода и свойства

Беломоина Н.М.^а, Булычева Е.Г.^а, Чашин И.С.^а, Эльманович И. В.^а, Бузин М.И.^а,
Вассерман Л.А.^б

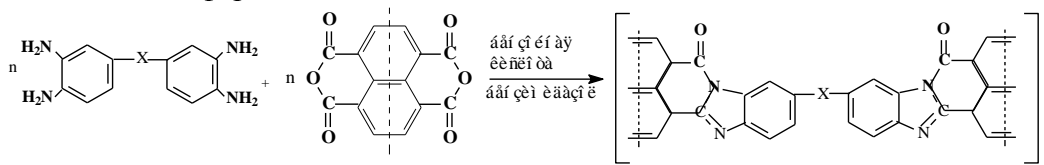
^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва, Россия

E-mail: bel@ineos.ac.ru

Полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) привлекают внимание исследователей, т.к. они обладают высокими термо-, тепло-, огне-, химической, гидролитической, радиационной и абляционной стойкостью. Следует отметить, что синтез ПНБИ в основном осуществляется в среде опасных химических растворителей, таких как полифосфорная кислота, реактив Итона, фенольные растворители, нитробензол и т.д. [1]. Поэтому поиск альтернативного решения для синтеза ПНБИ целесообразен и актуален. Таким решением, может быть применение сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) в качестве реакционной среды, что успешно продемонстрировано для синтеза различных классов полигетероариленов [2,3].

ПНБИ получали взаимодействием ароматических тетрааминов с бис(нафталевыми ангидридами) в среде СК-СО₂ при использовании в качестве катализатора — смеси бензойной кислоты с бензимидазолом, которые широко применяются в пищевой промышленности и фармакологии:



Осуществлен альтернативный путь проведения реакции полициклоконденсации для получения термостойких полимеров не в сильных минеральных кислотах или в органических высококипящих растворителях при температуре 160 – 180°C, а методом «зеленой» химии в более мягких условиях реакции – при 90°C, давлении 15 МПа в течение 8 ч. В данных условиях получен ряд ПНБИ. Исследованы некоторые свойства синтезированных полимеров методами вискозиметрии, ТГА, рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии, динамического лазерного светорассеяния в растворах N-МП и т.д.

Показана принципиальная возможность получения полимеров более эффективным, современным и технологичным методом.

Литература

- [1] Русанов А.Л.; Леонтьева С.Н.; Иремашвили Т.Г. *Успехи химии*. **1977**, *46*, 151.
- [2] Саид-Галиев Э.Е.; Потоцкая И.В.; Выгодский Я.С. *Высокомолекулярное соединение*. **2004**, *46* (12), 2124.
- [3] Belomoina N.M.; Bulycheva E.G.; Nikitin L.N.; Vasilyev V.G.; Elmanovich I.V.; Bruma M. *J. Supercrit. Fluids*. **2016**, *113*, 66.

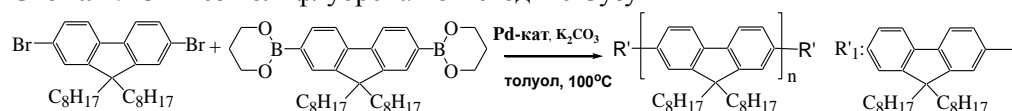
Кинетика поликонденсационного синтеза полифлуорена при микроволновом облучении в различных условиях

Березин И.А.^a, Носова Г.И.^a, Литвинова Л.С.^a, Жукова Е.В.^a, Якиманский А.В.^a

^a Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: bereziv@email.ru

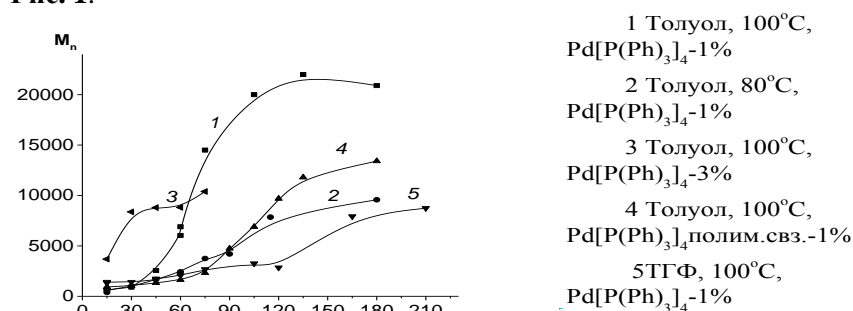
Полимеры на основе флуорена один из наиболее интенсивно исследуемых классов сопряженных полимеров[1]. Наиболее широкое распространение в синтезе полидиарильных структур имеют методики поликонденсации по Сузуки и Ямамото. Чувствительность Pd(0)-содержащих катализаторов к следам кислорода подталкивает к поиску условий для быстрого проведения синтеза. Микроволновые реакторы оказались весьма эффективными для этих целей [2]. В данной работе был исследован микроволновый синтез полифлуорена по Сузуки (Схема 1), в различных растворителях, с несколькими типами катализаторов, при различной температуре. Протекание процесса оценивалось по пробам, отобраным через определенные интервалы времени непосредственно из реакционной смеси.

Схема 1. Синтез полифлуорена по методике Сузуки



В настоящей работе было опробовано 4 типа катализаторов: Pd(PPh₃), Pd(PPh₃)₄ полимер-связанный, PdCl₂(dppf), Pd-SillaCatDPP, в концентрациях 1-3 мол.% от мономеров. Синтезы проводили при 80 или 100°C в системах толуол/ 2М К₂СО₃(Н₂О) и ТГФ/ 2М К₂СО₃(Н₂О). Время синтеза составляло от 1 до 2 часов с последующим двухэтапным закрытием концевых групп. Пробы отбирались каждые 15 мин. После обработки пробы анализировались методом эксклюзионной хроматографии с тройным детектированием. Нарастание молекулярной массы в различных условиях синтеза представлено на Рис. 1.

Рис. 1.



Проведенные исследования позволили найти оптимальные условия синтеза сополифлуоренов, в нужном диапазоне молекулярных масс, в удобные времена проведения реакции.

Литература

- [1] Polyfluorenes / Ed. by U. Scherf, D. Neher. Berlin: Springer. 2008
[2] Simon Y.C., Peterson J.J., Mangold C., Carter K.R., and E. B. Coughlin E.B.// Macromolecules. 2009. V. 42. № 2. P. 512

Работа поддержана грантом Министерства науки и образования РФ (договор 14.W03.31.0022).

Сульфированные полинафтоиленбензимидазолы и иономеры на их основе. Синтез и свойства

Бузин М.И.^а, Беломоина Н. М.^а, Булычева Е.Г.^а, Васильев В. Г.^а, Никифорова Г. Г.^а, Яблоков М.Ю.^б, Папков В.С.^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, Россия

E-mail: buzin@ineos.ac.ru

Полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) являются яркими представителями полигетероариленов, обладающие рядом уникальных свойств, таких как чрезвычайно высокая термо-, огне-, хемо- и радиационная стойкость. Их практическое применение ограничивается плохой растворимостью или, даже, нерастворимостью в органических растворителях. Нами, воздействием на ПНБИ смеси серной кислоты и олеума синтезированы их сульфопроизводные (СПНБИ). СПНБИ, в отличие от ПНБИ, растворимы в N-метилпирролидоне. Для разбавленных растворов СПНБИ характерно возрастание вязкости с увеличением содержания SO₃H-групп и проявление полиэлектролитного эффекта – возрастание вязкости при увеличении разбавления. Замещением водорода в сульфогруппах ионами металлов были получены твердые иономеры, которые нерастворимы в органических растворителях. Методом электронно-лучевого диспергирования в вакууме [1] были получены покрытия ПНБИ, СПНБИ и солей последних, содержащих ионы К, Са, Zn. Было проведено измерение электропроводности нанесенных покрытий, в зависимости от вида металла, введенного в полимер. Измеряли поверхностное сопротивление покрытий на подложках из монокристаллического кремния. Как следует из Таблицы, наибольшей проводимостью обладает покрытие, содержащее цинк, а наименьшей - калий.

Таблица. Поверхностное сопротивление полученных покрытий.

Состав покрытия	ПНБИ	СПНБИ	СПНБИ/Zn	СПНБИ/К	СПНБИ/Са
Сопротивление, Ом/□	>10	5±2	0.8±0.3	8±2	3±1

Для изучения сенсорных свойств покрытия наносили на ситаловую подложку со встречно-штырьевой системой электродов. Было установлено, что электропроводность такого сенсора с покрытием, содержащим ионы К, в водном растворе хлорида калия увеличивается более чем на порядок (по сравнению с дистиллированной водой) и вдвое превосходит электропроводность в растворе хлорида натрия той же концентрации.

Литература

[1] Егоров А.И., Казаченко В.П., Рогачев А.В., Яблоков М.Ю. Журн. физ. Химии, 2002, 76, 2085.

Высокоэффективная каталитическая система на основе дендритных макромолекул для реакции Сузуки-Мияура

Букина А.В.^{а,б}, Сорокина С.А.^а, Кучкина Н.В.^а, Бронштейн Л.М.^а, Шифрина З.Б.

^а*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*

^б*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

E-mail: nasta.arz@mail.ru

В работе разработан синтез магнитоотделяемого композита на основе дендритного лиганда, координирующего ацетат палладия, и мезопористой подложки, содержащей магнитные наночастицы оксида железа (МК). Для этого первоначально был синтезирован пиридилфениленовый дендрон второй генерации с карбоксильной фокальной группой [1], а также сформированы и стабилизированы наночастицы магнетита ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) в порах силикагеля (МС) [2]. Модификация МС 3-аминопропилтриэтоксисиланом позволила получить аминифункционированный МС (МС-NH₂). Магнитоотделяемый композит (МК) был получен взаимодействием пиридилфениленового дендрона второй генерации с МС-NH₂ через реакцию ацилирования по аминогруппе с последующим введением соли палладия за счет координации с пиридилными фрагментами дендрона.

Каталитическая активность полученного композита МК была исследована в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура на примере взаимодействия фенилборной кислоты с 4-броманизолом. Конверсия 4-броманизола достигала 94% за 3 мин с селективностью 96% и практически не изменялась при повторном использовании МК. Реакция протекала в мягких условиях, а наночастицы оксида железа обеспечили легкое магнитное отделение катализатора после реакции.

Гибридные системы на основе полифенилхиноксалинов и 1Н-имидазол-4-сульфо кислоты для протонопроводящих мембран

Булычева Е.Г.^а, Беломоина Н.М.^а, Васильев В.Г.^а, Хсу С. (Hsu S.)^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

^бФакультет наук о материалах и технике Национального Ченг-Кунг университета, г. Тайнань, Тайвань. (Dept. of Materials Science and Engineering/National Cheng-Kung University, Tainan, Taiwan)

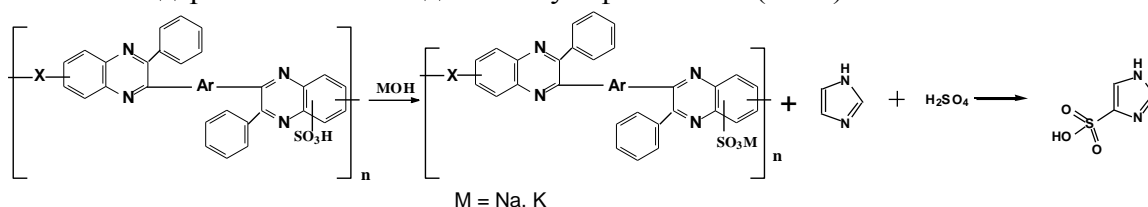
E-mail: bulychev@ineos.ac.ru

Протонопроводящие мембраны представляют собой важную часть топливных элементов, выполняющую функцию протонопроводящей среды, а также препятствия, позволяющего избежать прямого контакта между топливом и окислителем.

Одной из основных проблем при работе топливного элемента является отравление катализатора примесями, содержащимися в топливе. Решить эту проблему позволяет использование протонопроводящих мембран с рабочей температурой выше 100°C [1].

Полифенилхиноксалины (ПФХ) представляются весьма перспективными материалами для этой цели благодаря их высокой термической стабильности и хорошим механическим свойствам, однако допирование ПФХ о-фосфорной кислотой резко ухудшает стабильность полимеров, особенно при повышенных температурах.

Для повышения стабильности и протонной проводимости мембран из ПФХ был осуществлен ряд последовательных полимераналогичных превращений ПФХ: сульфирование, замещение атомов водорода в сульфогруппах на ионы металла с образованием соответствующих иономеров [2] и затем создание гибридных мембран с различным содержанием 1Н-имидазол-4-сульфо кислоты (НИС):



Выбор этого реагента основывался на полученных ранее данных о его положительном влиянии на протонопроводящие свойства полибензимидазолов [3]. Было установлено, что у образующихся ПФХ-НИС-систем термостойкость увеличивается от 410 до 460°C, степень допирования от 192 до 294%, протонная проводимость при 180°C от 0,047 до 0,097 С/см. Эти данные свидетельствуют о том, что такие системы имеют потенциал для испытания в качестве высокотемпературных протонопроводящих мембран.

Литература

[1] Chuang S-W.; Hsu S.L-C.; Liu Y-H. *J. Membrane Science*. **2008**, 305, 353.

[2]. Васильев В.Г.; Бузин М.И.; Никифорова Г.Г.; Беломоина Н.М.; Булычева Е.Г.; Папков В.С. *ДАН*. **2014**, 458, 426.

[3] Shen C.-H.; Hsu S.L-C.; Bulycheva E.G.; Belomoina N.M. *J. Membrane Science*. **2012**, 399, 11.

Работа выполнена при поддержке РФФИ Грант № 16-53-52032 МНТ_а и в рамках проекта “МОСТ 105-2923-Е-006-003-МУ3”, Тайвань.

Р-12

Синтез бензоксазинов на основе о-толидина

Воробьева В. В.¹, Филатов С. Н.¹, Сарычев И. А.¹, В.В. Киреев¹, Сиротин И. С.¹

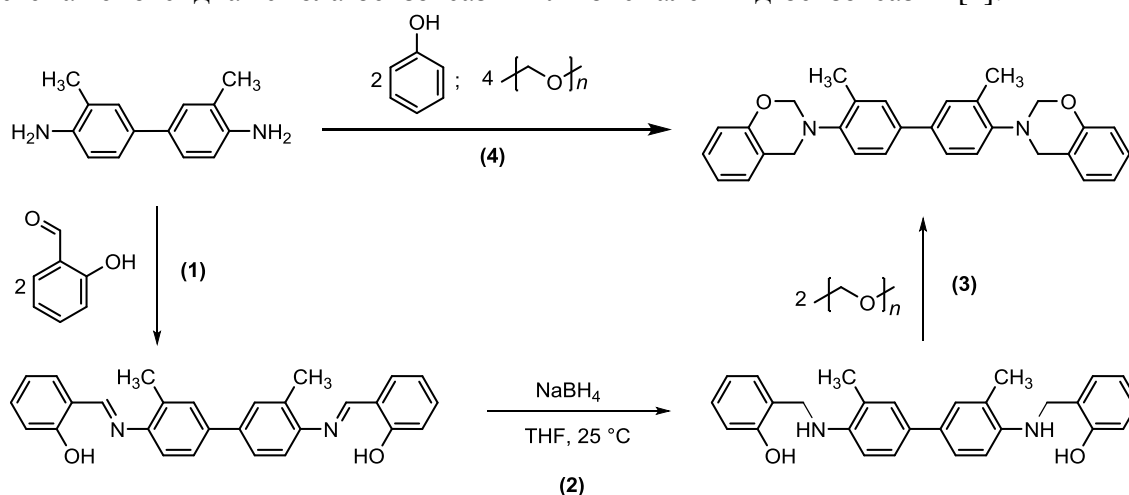
¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Москва, 125047 Миусская площадь 9.

E-mail: vorobyevavv1995@mail.ru

Полибензоксазины – сравнительно новый класс термореактивных полимеров, обладающих рядом достоинств, в том числе высокими механическими свойствами и теплостойкостью, низкой усадкой при отверждении, высокой водостойкостью и др. Совокупность перечисленных свойств обуславливает возрастающий интерес к бензоксазинам как к универсальным связующим для композиционных материалов и покрытий, в том числе в электронике и аэрокосмической промышленности [1]. Большая вариативность структур мономерных бензоксазинов позволяет не только рассматривать полимеры на их основе в качестве перспективной замены традиционных фенол-формальдегидных смол, бис-малеимидных, эпоксидных и других термореактивных полимеров, но и получать на их основе супергидрофобные покрытия и другие функциональные материалы [2].

Интересным классом соединений являются бензоксазины полученные на основе диаминов и фенолов различного строения. В сравнении с бензоксазинами на основе дифенолов и моноаминов, они характеризуются лучшими механическими свойствами и более высокой температурой стеклования. В данной работе были получены неописанные ранее бензоксазины на основе о-толидина двумя способами: трехстадийным (реакции 1-3) и одностадийным (реакция 4).

Данные мономеры при температуре свыше 180 °С подвергаются термической полимеризации с раскрытием бензоксазиновых циклов без выделения низкомолекулярных побочных продуктов с образованием сетчатых полимеров и могут найти применение в качестве связующих для композиционных материалов, как в качестве индивидуального компонента термореактивной системы, так и сомономера в системах эпоксидная смола-бензоксазин или бисмалеимид-бензоксазин [2].



Литература

[1] Kishkan B., Ghosh N. N., Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials // Polym. Int. 2011. V. 60. P. 167-177.

[2] Burke W.J. 3,4-Dihydro-1,3, 2H-benzoxazines. Reaction of p-substituted phenols with N, N-dimethylolamines // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 609–612.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 038-2018

Исследование кинетики полимеризации сополимеров N-винилимидазола и N-винилкапролактама в массе

Барabanова А.И., Ворожейкина А. В., Хохлов А.Р.

ИНЭОС РАН, Москва, Россия

E-mail: alecik@list.ru

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация N-винилкапролактама и N-винилимидазола в массе. Получена серия сополимеров с различным составом и молекулярно-массовыми характеристиками.

Для сополимеров, полученных при низкой конверсии сомономеров, определены константы сополимеризации ($r_{\text{вкл}} = 0.19 \pm 0.02$ $r_{\text{ви}} = 4.67 \pm 1.11$) и вероятности образования диад звеньев ВКЛ и ВИ ($m_{\text{вкл}} m_{\text{вкл}} = 0.28$; $m_{\text{вкл}} m_{\text{ви}} = 0.52$; $m_{\text{ви}} m_{\text{ви}} = 0.20$).

Также синтезированы изучены комплексы сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола различного состава с ионами меди (Cu^{1+}), и исследовано их каталитическое действие в реакции [3+2] циклоприсоединения пара-нитробензилазида и фенилацетилена (Рисунок 1).

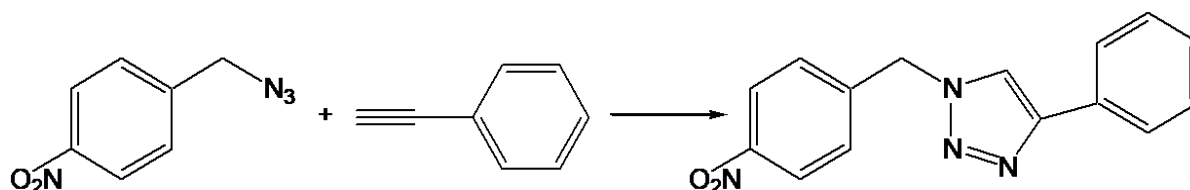


Рис. 1. Условия реакции: ТГФ/ H_2O (1:1), 50 °С, 3 ч.

Найден оптимальный состав сополимера, который обеспечивает максимальный выход реакции при повторном использовании в течение не менее 3 циклов. Методами ИК-спектроскопии и РФЭС доказано формирование комплексов. Состав комплексов определен элементным анализом.

Влияние электронной структуры полимера на транспортные свойства вдоль границы раздела полимер/полимер

Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Калимуллина Л.Р., Юсупов А.Р.,
Галиев А.Ф.

^a БГПУ им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия

^b ИФМК ЦФИЦ РАН, г. Уфа, Россия

E-mail: gadiev.radik@gmail.com

Электронные свойства границы раздела двух полярных диэлектриков представляют большой интерес. В работе [1] было впервые экспериментально показано на примере двух соединений из класса перовскитов $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, что вдоль такой границы возникает состояние квазидвумерного электронного газа (Q2DEG) с уникальными свойствами. Позднее в ряде работ было установлено, что подобные состояния могут возникать вдоль границ раздела не только различных перовскитов, но и различных органических материалов, например, кристаллов тетрагидрофульвалена (ТТФ) и тетрацианохинодиметана (TCNQ) [2] или аморфных пленок полимера [3].

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры из класса полиарилефталидов (ПАФ): 1)~полидифениленоксидфталид (PDPHOPH), 2)~поли-N-фенил-дифениленфталимид (PNPDPH), 3)~полидифениленсульфидфталид (PDPHSPH), 4)~политерфениленфталид (PТPНPН), различающиеся как по структуре скелетной части молекулы, так и по химическому строению бокового функционального цикла.

В работе было показано, что поле поверхностно поляризованного слоя молекул в области границы раздела полимер/полимер создает благоприятные условия для переноса зарядов за счет энергетического сдвига в зонной структуре, о чем свидетельствуют большие значения подвижностей вплоть до $\sim 10^2 \text{ см}^2/\text{Вс}$. В этих же работах экспериментально было показано, что от плотности дипольных молекул вблизи границы раздела зависят параметры носителей заряда в двумерном слое, содержащем Q2DEG. В рамках предложенной модели свойства границы раздела определяются встроенным полем диполей. Такое поле приводит к изгибу зон в области интерфейса полимер-полимер. А параметры этого поля определяет и величину, и направление сдвига зон.

Квантово-химический способ оценки практической эффективности полиариленов

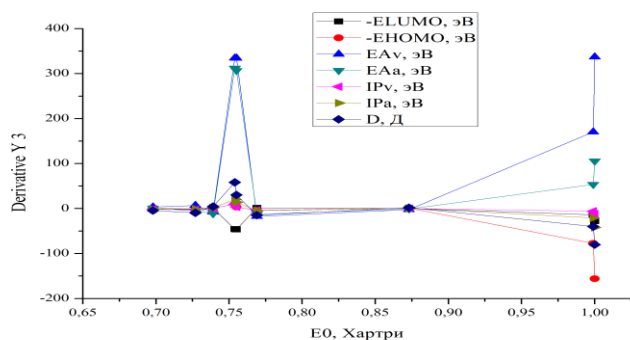
Лачинов А.Н.^а, Калимуллина Л.Р.^б, Байбулова Г.Ш.^б

^а ИФМК УФИЦ РАН, Уфа, Россия

^б БГПУ им. М.Акмиллы, Уфа, Россия

E-mail: lachinov_a@mail.ru

Полиариленфталиды являются перспективными полимерами для органической электроники, и в настоящее время актуальным является вопрос о прогнозировании использования тех или иных химических структур для конкретных применений. В частности, подавляющее большинство приборов на основе органической электроники содержат границы раздела, и управление в этих приборах предусматривает различные воздействия на параметры потенциальных барьеров. Очень важно разработать критерии оценки управляемости параметрами этих барьеров с помощью различных внешних воздействий. В данном докладе представлены результаты квантово-химических расчетов 27 модельных соединений, представляющих собой мономерные звенья полимеров класса полигетероариленов – полиариленфталидов, полиариленфталимидинов, полиариленсульфоталидов. В работе получены оценки таких энергетических и электронных параметров, как полная энергия молекулы, энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, энергия верхней занятой молекулярной орбитали, вертикальное и адиабатическое сродство к электрону, вертикальный и адиабатический потенциал ионизации, а также дипольный момент для всех 27 изученных модельных молекул. Все рассчитанные параметры были выстроены в порядке возрастания полной энергии. Для каждого рассчитанного параметра находилось максимальное значение, и все другие значения данного параметра нормировались на это максимальное значение. Далее уже с нормированными параметрами были построены графики зависимости всех величин (энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, энергия верхней занятой молекулярной орбитали, вертикальное и адиабатическое сродство к электрону, вертикальный и адиабатический потенциал ионизации, дипольный момент) от полной энергии. На рисунке в качестве примера приведен график зависимости рассчитанных параметров от полной энергии для полиариленфталимидинов.



На этих зависимостях выделяется группа соединений, в которых параметры могут быть наиболее управляемыми при помощи различных внешних воздействий

Фотопроводимость границы раздела пленок полидифениленфталида

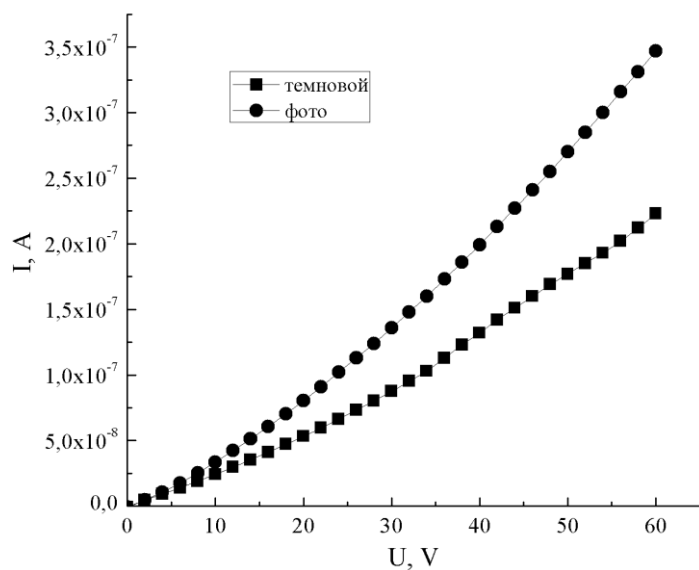
Юсупов А.Р.^a, Гадиев Р.М.^a, Лачинов А.Н.^{a,b}

^a ФГБОУ ВО БГПУ им.М.Акмуллы, Уфа

^b ФГБУН ИФМК УФИЦ РАН, Уфа

E-mail: lachinov_a@mail.ru

В докладе представлены результаты исследования влияния оптического облучения на электропроводность вдоль границы раздела двух полимеров с большой шириной запрещенной зоны [1]. В качестве полимера в работе использовался полидифениленфталид (ПДФ). На рис.1 представлены ВАХ полученные на экспериментальном образце при темновом измерении фотовозбуждении ультрафиолетовым светом УФ (В качестве источника света использовалась газоразрядная лампа 25 Вт, 365 нм.). Из графика видно, что УФ облучение оказывает существенное влияние на электрофизические свойства границы раздела ПДФ/ПДФ. Ток при УФ облучении возрастает в ~1,5 раза. Анализ ВАХ в рамках модели токов ограниченных пространственным зарядом показал, что подвижность носителей заряда увеличивается с $4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ до $8 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.



Согласно полученным данным, рост тока, а также возвращение образца в исходное состояние в отсутствии освещения происходит с задержкой. По-видимому, процессы образования долгоживущих ловушек [2] в объеме полимерной пленки вносят вклад в итоговую проводимость вдоль границы раздела. В докладе обсуждается механизм обнаруженной задержки с привлечением представлений об электронных долгоживущих состояниях ранее обнаруженных при исследовании фотолюминесценции.

Рис. 1. ВАХ экспериментального образца при темновом измерении и фотовозбуждении

Литература

- [1] R.M. Gadiev, A.N. Lachinov, R.B. Salikhov, R.G. Rakhmееv, V.M. Kornilov, A.R. Yusupov Appl. Phys. Let. 98 P.173305-173308 (2011).
 [2] В.А. Антипин, А.Н. Лачинов, Д.А. Мамыкин, А.А. Ковалёв, С.С. Остахов, В.В. Шапошникова, С.Н. Салазкин, В.П. Казаков. *Химия высоких энергий* **44**, №4, С. 345–347 (2010).

Работа выполнена при поддержке гранта республики Башкортостан молодым ученым

Симметричные и несимметричные, однородного и смешанного состава фталидсодержащие мономеры дифенилоксидного и дифенилсульфидного рядов и последовательно-упорядоченные полимеры на их основе

Гилева Н.Г., Фатыхов А.А., Седова Э.А., Володина В.П., Крайкин В.А.

УфИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: kraikin@anrb.ru

Одно из главных достоинств последовательно-упорядоченных полимеров принципиально отличающее их от ди-, триблок-сополимеров и привитых сополимеров – строгое постоянство и воспроизводимость химического состава и микроструктуры. Такие сополимеры, селективно адсорбирующиеся на патернированных поверхностях, необходимы для создания новых композиционных материалов и так называемых «интеллектуальных» поверхностей, на основе которых могут быть получены лекарственные препараты направленного действия, а также хемо- и биосенсоры. В молекулярной электронике последовательно-упорядоченные сополимеры могут найти применение в производстве органических полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов и др.).

Проведено исследование последовательно-упорядоченных сополиариленфталидов с дифениленоксидными (O), дифениленсульфидными (S) фрагментами в основной цепи, включающее в себя синтез по реакции электрофильного замещения новых мономеров - ди- и триариленфталидов симметричного и не симметричного строения: $O\gamma O$, $S\gamma S$, $O\gamma S$, $O\gamma S\gamma O$, $S\gamma O\gamma S$, и $S\gamma S\gamma S$ (γ – фталидный фрагмент), получение на их основе новых сополиариленфталидов с различным соотношением дифениленоксидных и дифениленсульфидных фрагментов, также исследование их микроструктуры, молекулярно-массовых характеристик и некоторых свойств. Проведено полное отнесение сигналов в углеродных спектрах изученных полимерных структур, позволяющее установить структуру, как мономеров, так и сополимеров. При изучении электрофизических свойств полученных сополиариленфталидов показано, что модифицированные полиариленфталидами стеклоуглеродные электроды обладают электропроводностью, имеют малое омическое сопротивление, химически устойчивы, что позволило использовать их в мультисенсорных вольтамперометрических системах распознавания типа "электронный язык" для идентификации различных препаратов [1].

Литература

[1] Зильберг Р. А., Яркаева Ю. А., Сидельников А. М., Майстренко В. Н., Крайкин В. А., Гилева Н. Г. Журнал аналитической химии. 2016. 71(9), 964

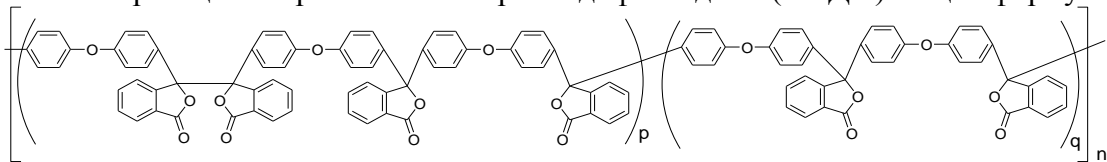
Полиарилендифталиды как инициаторы термической полимеризации стирола. Синтез и свойства сополимеров.

Юмагулова Р.Х., Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Кутушева А.Р., Крайкин В.А.

УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: kraikin@anrb.ru

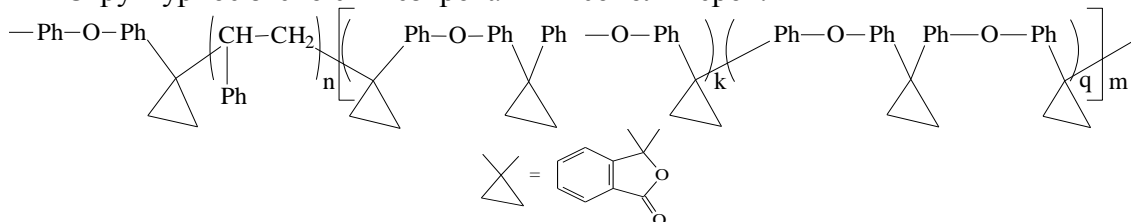
В растворе циклогексанона изучена термоиницированная (120°C) радикальная сополимеризация стирола с сополиарилендифталидами (ПАДФ) общей формулы:



где $p : q = (0 \div 10) : (0 \div 20)$.

В реакции сополимеризации ПАДФ зависимости от строения выполняют двоякую роль: являются ингибиторами - при высоком содержании дифталидных групп, наоборот, способствуют ускорению процесса по мере увеличения длины фталидной цепи. Очевидно, что присутствие ПАДФ в реакционной среде приводит к увеличению концентрации активных центров за счет разрыва С-С-связи дифталидной группы. Поэтому закономерности полимеризационного процесса определяются соотношением реакцией роста стирольных цепей и их обрывом на фталидных активных центрах.

Структурное звено синтезированных сополимеров:



Сополимеры ПАДФ $p : q = (1 \div 10) : (0 \div 2)$ представляют собой гомогенную прозрачную массу, а в присутствии соединений $p : q = (0, 1) : (4 \div 20)$ сополимеризация сопровождается расслоением реакционной системы на две фракции: верхнюю прозрачную (фракция А) и нижнюю – мутную с более высокой вязкостью (фракция В). Это указывает на влияние строения ПАДФ (длины последовательности однотипных звеньев) не только на скорость сополимеризации, но, прежде всего, на состав и структуру, а, следовательно, свойства сополимеров. Соотношение фракций А и В сополимера зависит от строения ПАДФ и времени реакции. Фракция В формируется на ранней стадии процесса, наибольшее ее содержание (~20% от общей массы) характерно для сополимеров, синтезированных из ПАДФ с короткими $p : q = 1 : 4$ и длинными $p : q = 1 : 20$ фталидными цепями. Согласно данным ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии в сополимере фракции В преобладает содержание фталидных звеньев, в полимерных цепях фракции А больше звеньев винилового мономера. Фракции А и В отличаются растворимостью: макромолекулы сополимеров, растворимых в бензоле, обладают лиофильной природой и образуют растворы мицеллярной структуры. Зависимость размера частиц от длины фталидной цепи в макромолекулах имеет предельный характер. Методом гель-проникающей хроматографии проведена оценка молекулярно-массовых характеристик сополимеров.

Полимеризация этилена на иммобилизованных фторсодержащих бис-салицилидениминных комплексах титана

С. Ч. Гагиева^{1,2}, В.А. Тускаев^{1,2}, О.В. Смирнова¹, Б. М. Булычев¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 199992, Москва, Ленинские горы*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН 199991, Москва, Вавилова*

E-mail: sgagieva@yandex.ru

Осуществлен синтез фторсодержащего бис-салицилидениминного комплекса титана $\text{TiCl}_2\{\eta^2\text{-}1\text{-}[\text{C}(\text{H})=\text{NC}_6\text{F}_4]\text{-}2\text{-O-Ph}(\text{tBu})_2\}_2$ и его иммобилизация на силикагель, полисорб и хлорид магния. Изучены каталитические свойства гетерогенизированных комплексов, активированных алюминийорганическими соединениями (АОС), в полимеризации этилена. Показано, что активность каталитических систем, получаемых при совместной иммобилизации комплекса, АОС и $\text{Me}_2\text{NPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ на порядок выше, чем в отсутствие бората. При этом катализатор с неорганическим носителем проявляет более высокую активность, чем с полимерным.

Для гетерогенной каталитической системы на полисорбе, удельная активность в полимеризации этилена равна 60 кг ПЭ/моль Ti · час·атм. В случае использования каталитической системы - $\text{L}_2\text{TiCl}_2/\text{ТИБА}/\text{MgCl}_2$ каталитическая активность существенно увеличивается (до 795 кг ПЭ/(моль Ti ч атм)). Изучено влияние температуры реакции полимеризации на каталитическую активность изученных иммобилизованных катализаторов. Для каталитической системы $\text{L}_2\text{TiCl}_2/\text{ТИБА}/\text{MgCl}_2$ увеличение температуры от 30 до 50°C приводит к значительному увеличению каталитической активности (от 153 до 795 кг ПЭ/(моль Ti ч атм)).

Все образцы полиэтилена, полученные на изучаемых каталитических системах, имеют высокие значения температуры плавления (141-143 °C), что свидетельствует об отсутствии разветвлений в макромолекулах и высокую молекулярную массу (свыше 1000000), так как при стандартных условиях измерения методом ГПХ эти образцы не удалось растворить в кипящих 1,2-дихлорбензоле и 1,2,4-трихлорбензоле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов: 17-03-00234)

Мультимасштабное моделирование полимолочной кислоты

Глаголев М. К., Василевская В. В.

ИНЭОС РАН, Москва, Россия

E-mail: mikhail.glagolev@gmail.com

Разработан набор алгоритмов для мультимасштабного моделирования полимолочной кислоты. В рамках огрубленной A-graft-B модели метильные группы представлены боковыми привесками B (рис. 1), что позволяет сохранять информацию о стереоизомерии цепи. Алгоритм обратного преобразования из огрубленного в атомистическое представление восстанавливает структуру цепи на основе шаблонов (рис. 2), ориентируя их в пространстве в соответствии с положением привесков в огрубленной модели. Время уравнивания после преобразования из огрубленного в атомистическое представление составляет порядка 0.1 микросекунды. Было показано, что параметры восстановленных конфигураций соответствуют данным атомистических расчетов, в том числе в случае когда исходные расчеты проводятся исключительно в рамках огрубленной модели.

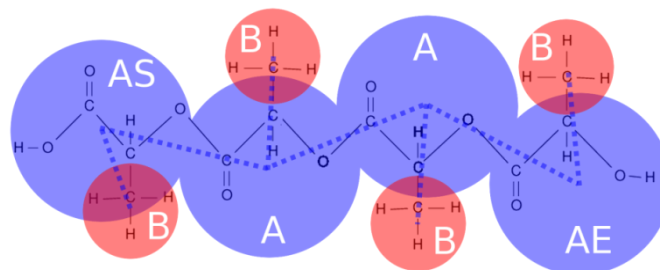


Рис. 1. Схема картирования полимолочной кислоты.

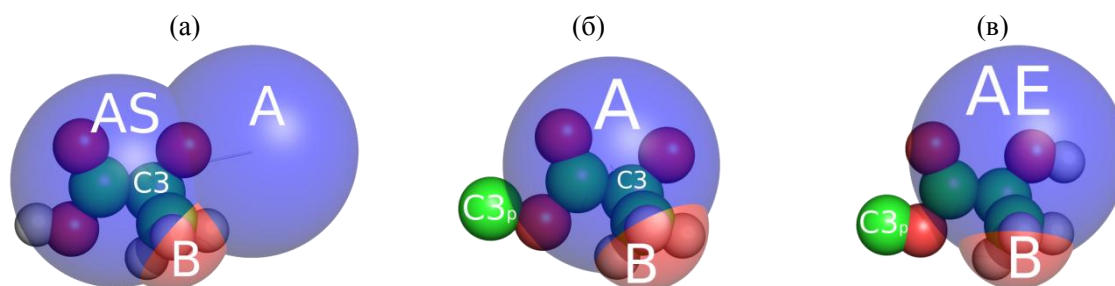


Рис. 2. Шаблоны для начального (а), среднего (б) и конечного (в) звеньев ПЛА.

Литература

- [1] M. Glagolev; A. Glova; D. Mezhenkaia; S. Falkovich; S. Larin; V. Vasilevskaya; S. Lyulin. *J. Pol. Sci. B*, **2018**, 56, 604
 [2] М. К. Глаголев; В. В. Василевская. *Supercomputing Frontiers and Innovations*, **2018**, 5, 103

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №17-03-00742

Сверхразветвленные биоразлагаемые полимеры на основе 2,2-бис(метилол)пропионовой кислоты

Гомзяк В.И.^{a,b}, Ковтун И.Д.^a, Поляков Д.К.^b, Грицкова И.А.^a, Чвалун С.Н.^{a,b}

^a МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

^b НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: vgomzyak@gmail.com

Синтетические биоразлагаемые полимеры получили в последнее время значительное развитие и широко используются как в быту, так и в медицине, например, для создания систем контролируемой доставки лекарственных препаратов, шовных хирургических материалов, для изготовления ортопедических изделий (винты, штифты, стержни), а также нетканых материалов и матриц для тканевой инженерии. Основным способом синтеза указанных полимеров, удовлетворяющих многим необходимым для этого свойствам – (со)полимеризация моно- и дилактонов (*L/D,L*-лактид, ϵ -капролактон, гликолид и др.). Альтернативой полимеризационному методу синтеза может стать более экономичный – конденсационный, тем более, что исходными соединениями для обоих типов процессов являются α -оксикислоты, преимущественно молочная и гликолевая. Основным недостатком поликонденсационного метода является трудность достижения высоких молекулярных масс полимеров, которые складываются из многих составляющих: равновесность реакции, необходимость удаления образующейся воды, высокая доля побочных реакций и т.д. В связи с этим, изучение особенностей поликонденсации α -оксикислот с целью поиска оптимальных условий ее проведения является актуальной задачей [1].

Перспективными соединениями в этой области являются сверхразветвленные биоразлагаемые полиэфиры, получаемые поликонденсацией 2,2-бис(метилол)пропионовой кислоты (МПК, мономер АВ₂-типа), которые широко используются в качестве модификаторов разнообразных полимерных материалов (например, при производстве лакокрасочных материалов), добавок к полимерам для улучшения экструзии и проч. В настоящей работе показано, что, на основе сверхразветвленного полиэфирполиола, полученного поликонденсацией МПК в присутствии триметилпропана (стартерный ветвитель), комбинацией поликонденсационного и полимеризационного метода, возможно получать полимеры, обладающие новыми эффективными поверхностно-активными свойствами, что делает их перспективными как для использования в области адресной доставки лекарственных препаратов, так и в качестве биоразлагаемых поверхностно-активных веществ более широкого профиля. Показано, например, что синтезированные соединения снижают межфазное натяжение на границе «масло-вода» до весьма низких значений и могут быть использованы в качестве стабилизаторов при гетерофазной полимеризации стирола.

Литература

[1] Istratov V.V., Krupina T.V., Vasnev V.A., Gomzyak V.I. *High Perform. Polym.* **2017**, 29(6), 708.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-33-00899)

Р-23

Термостойкие антифрикционные материалы на основе кардовых полимеров

Горошков М.В., Шапошникова В.В., Наумкин А.В., Полунин С.В., Донсков Е.А., Краснов А.П.

ИНЭОС РАН, г. Москва, Россия

E-mail: krasnov@ineos.ac.ru

Ранее было установлено, что для гибкоцепных полиарилэнфиркетонов (ПАЭК) основными факторами, необходимыми для достижения высоких трибологических показателей являются молекулярная масса полимера и уровень вклада слабых дисперсионных сил в энергию межмолекулярного взаимодействия полимера [1].

Проведенные расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия для кардовых ПАЭК позволяют сделать вывод, что теоретически подобное химическое строение позволяет получить полимеры с лучшими антифрикционными свойствами по сравнению с аморфными гибкоцепными ПАЭК.

Наиболее характерное химическое строение имеет кардовый гибкоцепной ПАЭК-5. В этом сополимере сочетается, как изученный ранее, по влиянию на трение, аморфный гомополимер с диановыми фрагментами [2], так и гомополимер, включающий кардовый фталимидиновый цикл.

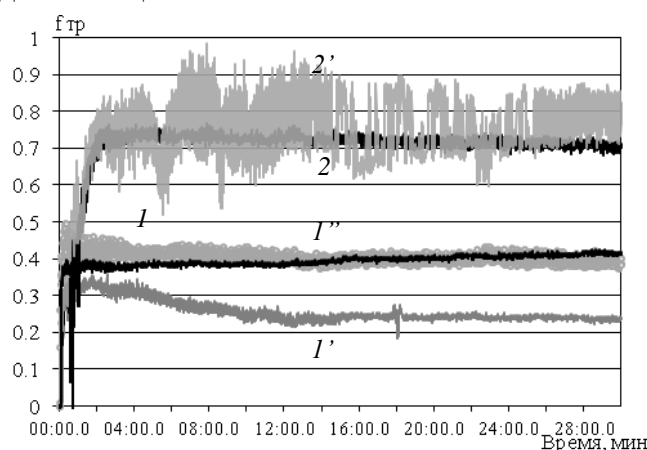


Рис. Трение кардовых ПАЭК-5 и ПАЭК-8 при нагрузке 10 МПа (кривые 1 и 2), 15 МПа (кривые 1' и 2'), и при 25 МПа для ПАЭК-5 (1'')

Несмотря на высокий вклад дисперсионных сил в энергии межмолекулярного взаимодействия, трение «жесткоцепного» ПАЭК-8 характеризуется стабильно высоким (0,7) коэффициентом трения (рис.). Расчеты и экспериментальная проверка позволили установить, что в случае кардовых полимеров помимо расчетной величины антифрикционности следует учитывать характер «гибкости» кардового полимера.

Резкое неаддитивное понижение коэффициента трения в случае «гибкоцепного» полимера ПАЭК-5 по сравнению с «жесткоцепным» обусловлено, вероятно, эффектом образования дискретной поверхности, реализованной на молекулярном уровне. Химическое строение этого сополимера отвечает двум обязательным требованиям, предъявляемым к антифрикционным полимерам – наличия антифрикционности и жесткого опорного фрагмента.

Литература

[1] Горошков М.В., Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Благодатских И.В., Наумкин А.В., Салазкин С.Н., Краснов А.П., *Трение и износ*, **2018**, 2 (39), 149.

[2] Краснов А.П., Аскадский А.А., Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Наумкин А.В., Сорокин А.Е., Соловьева В.А., *Доклады Академии наук*, **2018**, 6 (479), 1.

Каскадный синтез силоксановых блок-сополимеров в безводных активных средах

Диченсков В.В.^б, Польщикова Н.В.^а, Транкина Е.С.^а, Завин Б.Г.^а, Музафаров А.М.^а

^а ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

E-mail: cherkun4ik@gmail.com

Предметом настоящего исследования являются мультиблочные силоксановые блок-сополимеры (БСП) общей формулы:



Благодаря таким свойствам, как устойчивость к термоокислению на воздухе и воздействию радиации, высокой газопроницаемости и улучшенными механическими свойствами, эти БСП представляют интерес для создания на их основе полимерных композиционных материалов, обладающих ценными техническими и эксплуатационными характеристиками [1,2].

Нами осуществлен синтез таких БСП в неводных средах путем каскадной гидролитической со-поликонденсации (ГПК) линейных олигосилоксанов, содержащих концевые группы Si-Cl с органохлорсиланами RSiCl₃.

Синтез осуществляли в многокомпонентной системе, содержащей инертный органический растворитель (толуол, диоксан), кремнийорганические реагенты, кетон (ацетон) и карбамид. Вода, необходимая для гидролиза в таких системах генерируется при конденсации кетона и карбамида в присутствии кислоты (в данном случае органохлорсилана). Особенностью данных реакционных систем является то, что гидролиз хлорсилана обеспечивает конденсацию кетона и карбамида с выделением воды, которая, в свою очередь, идет на гидролиз хлорсилана, причем количество молекул HCl и H₂O определяется соотношением исходных реагентов.

В условиях ГПК образуются макромолекулы БСП, обладающие заданным составом и размерами «гибкого» линейного и «жесткого» полициклического блоков (D:T).

Изучено влияние различных соотношений реагентов и природы растворителя на выход и состав образующихся БСП. Структура и состав полученных блок-сополимеров были исследованы методами ЯМР ¹H, ²⁹Si – спектроскопии, элементного анализа и ГПХ.

Литература

- [1] Панкратова Л.Н., Соколов В.Н., Мазурина Н.В., Оболонкова Е.С., Рабкина А.Ю., Кутейникова Л.И., Завин Б.Г. *ВМС, Сер. Б*, **1997**, 39(10), 1711;
- [2] Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Дубовик И.И., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Папков В.С., *ВМС, Сер.А*, 47(2), 270;
- [3] Завин Б.Г., Транкина Е.С., Кондрашова А.А., Каграманов Н.Д., Иконников Н.С., Музафаров А.М. *Известия АН, Сер. Хим.*, **2016**, №3, 767.

Полиуретаны на основе гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты

Дулмаев С.Э.¹, Давлетбаева И.М.¹, Давлетбаев Р.С.², Емелина О.Ю.¹

¹Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,
Казань, Россия

²Казанский Национальный Исследовательский Технический Университет им. А.Н.
Туполева, Казань, Россия
E-mail: impsble@gmail.com

Полученные путем прямой конденсации борной кислоты, триэтаноламина и олигооксиэтиленгликолей гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты (АЭБК) содержат терминальные гидроксильные группы и являются гидролитически стабильными [1,2]. Благодаря этому АЭБК были использованы в качестве исходных соединений для синтеза полиуретанов.

Придание таким полиуретанам паропроницаемости основано на создании иономерных элементов и пространственных затруднений в составе АЭБК, являющихся причиной возникновения свободного объема и специфической сольватации. Для введения стерических затруднений в структуру АЭБК использовались аддукты, получаемые на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана / полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана и моноэтаноламина / диэтаноламина.

Получаемые в результате полиуретаны могут являться как закрыто-пористыми, так и непористыми. Было показано, что наличие или отсутствие внутренней пористости не оказывает влияния на проявление способности таких полимеров к паропроницаемости. Основной «движущей силой», приводящей к диффузии молекул воды сквозь полимерную матрицу является сольватно-связанная с иономерным АЭБК вода, остающаяся в полиуретане даже после протекания реакции уретанообразования. Эффективность паропроницаемости при этом зависит от содержания в составе АЭБК аддуктов (рис.).

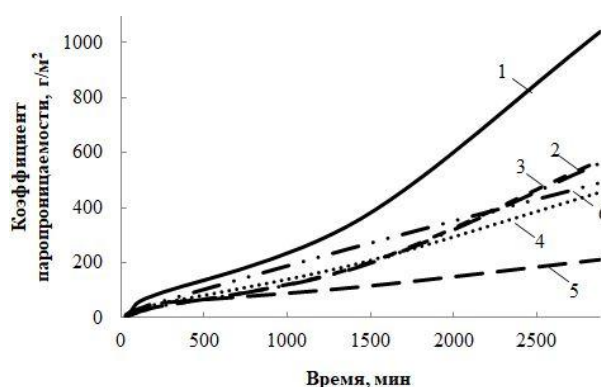


Рис. Временные зависимости коэффициента паропроницаемости для полиуретанов на основе АЭБК при различном содержании аддукта, полученного на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и моноэтаноламина (% масс.): 1% (1), 0.8% (2), 0.5% (3), 0.3% (4), 0.15% (5), 0.05% (6)

Литература

- [1] Davletbaeva I.M.; Nurgaliyeva G.R.; Akhmetshina A.I.; Davletbaev R.S.; Atlaskin A.A.; Sazanova T.S.; Efimov S.V.; Klochkov V.V.; Vorotyntsev I.V.. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 111109–111119.
[2] Davletbaeva I.M.; Emelina O.Yu.; Vorotyntsev I.V.; Davletbaev R.S.; Grebennikova E.S.; Petukhov A.N.; Akhmetshina A.I.; Sazanova T.S.; Loskutov V.V.. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 65674-65683.

One-pot метод получения фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности

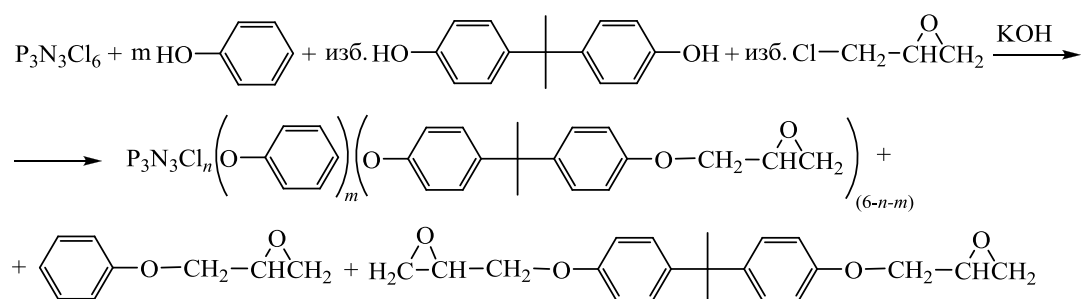
Ерошенко А.В., Оганян М.Г., Жуков А.М., Мелкумян Е.А., Биличенко Ю.В.

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

E-mail: eroshenko.nast@yandex.ru

В настоящее время научный и практический интерес представляют олигомерные и полимерные фосфазенсодержащие соединения, используемые в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров (ЭО) [1,2].

В настоящей работе фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры (ФЭО) синтезировали одноступенчатым (однореакторным) методом путем взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), фенола и дифенилолпропана в среде избытка эпихлоргидрина, выступающего в качестве как реагента, так и растворителя:



На основании анализа ЯМР ³¹P-спектров установлено, что независимо от избытка дифенилолпропана образующиеся олигомеры содержат преимущественно пентаарилоксисамещенные циклофосфазеновые структуры.

По данным MALDI-TOF масс-спектров фосфазеновая фракция ФЭО включает соединения общей структуры P₃N₃Cl(OPh)_m(OArOGly)_{5-m} со значениями m в пределах от 0 до 5 с преимущественным содержанием олигомеров с 2–4 эпоксидными группами.

При анализе ФЭО методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что в составе органической фракции основным соединением (60-70 %) является диглицидиловый эфир дифенилолпропана.

Синтезированные в настоящей работе фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры имеют эпоксидное число в пределах 14-17 % масс., способны отверждаться обычными отвердителями с образованием негорючих композиций с повышенной термостойкостью, при этом по другим характеристикам эти композиции не уступают обычным эпоксидным материалам.

Литература

- [1] Gleria M., Jaeger R.D. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2001** 11(1), 1-45.
 [2] Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Борисов Р.С. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. **2014**, 56(4), 423-428.

«Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.583.21.0056.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ПРОЦЕССЕ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Жохов И.С., Критов А.В., Лагусева Е.И.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Российская Федерация
E-mail: lagusseva@yandex.ru

Гетерофазная поликонденсация на границе раздела жидкость-газ – один из перспективных процессов для синтеза гетероцепных полимеров различных классов. Однако внедрение этого процесса в промышленность препятствуют недостаточность инженерных разработок и ограниченный ассортимент исходного сырья.

Температура газовой фазы на входе в реакционную камеру (на выходе из испарителя-перегревателя камеры генерирования газовой фазы) реактора-фибридатора ($T_{г.ф}$) определяется принятой степенью нагрева ацилирующего мономера в камере генерирования газовой фазы (α_n) и его температурой кипения при соответствующем парциальном давлении (T_k^{XA}). Степень нагрева мономера газовой фазы в опытах принимается как отношение температуры газовой фазы к температуре кипения ($^{\circ}\text{C}$):

$$\alpha_n = \frac{T_{г.ф}}{T_k^{XA}}$$

Температура жидкой фазы – это температура воднощелочного раствора ацилируемого мономера (диамина), регистрируемого и автоматически регулируемого приборами на входе в реакционную камеру. В состав жидкой фазы входят вода (носитель), ацилируемый мономер с концентрацией от 0,01 до 0,1 моль/л (0,01-0,1 кмоль/м³) и щёлочь (гидроксиды натрия или калия) с концентрацией, обеспечивающей полное акцептирование (нейтрализацией) низкомолекулярного продукта поликонденсации (НСI).

Мольное соотношение мономеров изучено в высокотурбулизованном трёхфазном пенном гидродинамическом режиме в процессе синтеза гомополиамида-6Т и сополиамидов-6ПТ. При этом мольное соотношение гексаметилендиамина (смеси гексаметилендиамина и пиперазина) и терефталойлхлорида отнесено к реагирующим фазам на входе в реакционную камеру реактора-фибридатора. Учитывая, что продукты гидролиза избытка ацилирующего мономера (терефталойлхлорида) корродируют аппаратуру, эксперимент на опытной установке проводят с избытком диамина (недостаток хлорангидрида гарантирует полноту его вступления в процесс полиамидирования в реакционной камере). В то же время диффузионное торможение процесса со стороны жидкой фазы во много раз превышает сопротивление массообмену со стороны газовой фазы. Следовательно, лимитирующей стадией является диффузия ацилируемых мономеров из объёма жидкой фазы к границе (поверхности) раздела фаз в реакционной зоне.

Литература

- [1] Никифоров В.А.; Панкратов Е.А.; Лагусева Е.И.; Берёзкин А.В. *Газожидкостная поликонденсация: монография*. 2004, 268 с.
[2] Никифоров В.А.; Панкратов Е.А.; Лагусева Е.И.; Кравец Т.Л. *Реакционное формирование полиамидных фибридов*. 2008, 56 с.

Синтез кремнийсодержащих полиэфиров в присутствии $Ti(OBu)_4$

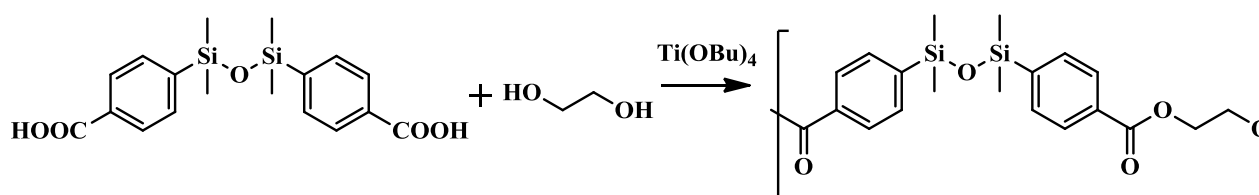
М. Зен еддин^а, Е.С. Транкина^б, А.М. Музафаров^б

^аРоссийский технический университет МИРЭА, Москва, Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФE-mail: trankina@ineos.ac.ru

Сложные ароматические полиэфиры – термопластичные полимеры, обладающие уникальными физико-химическими свойствами. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) самый известный представитель этого класса полимеров. Полиэфиры жесткие кристаллизующиеся полимеры и это зачастую ограничивает их сферы применения. Поэтому для изменения физико-механических характеристик в их структуру вводят гибкие фрагменты, объемные заместители или шарнирные атомы, изменяющие гибкость цепей и нарушающие их симметричное линейное строение. Чередование в основной цепи жестких и гибких фрагментов позволяет варьировать структуру и свойства функциональных материалов в широких пределах. Введение силоксановых фрагментов $-SiO-$ позволяет расширить температурный интервал эксплуатации полиэфиров.

Промышленный синтез ПЭТФ основан на использовании в качестве катализаторов этерификации - оксида сурьмы(III) или ацетатов металлов [1]. Однако, в связи с токсичностью первого и низкой эффективностью второго, в настоящее время ведутся интенсивные исследования по переходу на другие катализаторы переэтерификации, в частности $Ti(OBu)_4$ [2].



Настоящая работа посвящена синтезу кремнийсодержащих полиэфиров на основе кремнийорганических ароматических дикарбоновых кислот и этиленгликоля, в качестве катализатора этерификации использовали $Ti(OBu)_4$. Были оптимизированы условия поликонденсации, изучено влияние сокаталитических добавок различных аминов на молекулярную массу получаемого полимера. Проведенные ГПХ исследования полиэфиров показали, что образцы характеризуются широким мономодальным молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n 3.3), молекулярные массы достигают M_w 13000.

Литература:

[1] Прокопчук Н. Р. Химическая технология полимеров и композитов / Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. // Минск: БГТУ, 2013, 507с, с238.

[2] Karayannidis G.P., Roupakias C.P., Bikiaris D.N., Achilias D.S. // Polymer, 2003, 44, 931–942.

Разветвлённые силатран-содержащие полимеры и их биологическая активность

Истратов В.В.^а, Баранов О.В.^а, Комарова Л.Г.^а, Андреева Е.В.^б, Козлова А.А.

^а *Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) Москва, 119991, ул. Вавилова, 28.*

^б *Российский технологический университет – МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва 119454, Проспект Вернадского, д. 78.*

E-mail: slav@ineos.ac.ru

Силатраны - внутрикомплексные кремнийорганические эфиры трис(2-гидроксиалкил)аминов- в последние годы привлекают устойчивое внимание исследователей. Эти низкомолекулярные соединения получили известность благодаря их уникальным биологическим свойствам. В частности, известно что силатраны с алифатическими заместителями у атома кремния и в силатрановом цикле, в зависимости от строения этих заместителей, способны проявлять мембраностабилизирующие свойства, обладать антистрессорным и иммуностимулирующим действием, интенсифицировать биосинтез нуклеиновых кислот и протеинов, стимулировать рост регенерирующихся клеток соединительной ткани, проявлять канцеростатический эффект.

В данной работе синтезированы и исследованы серии разветвлённых полимеров, содержащих связанные с полимерным скелетом силатрановые группы. Строение полимеров подтверждено ЯМР-спектроскопией и гель-проникающей хроматографией. Для оценки биологической активности полученных полимеров исследовано их влияние на рост растений; С этой целью были использованы такие общепринятые параметры, как всхожесть, энергия и сила роста. На примере ряда с/х культур: пшеницы, ржи и редиса установлено, что использование полимерных силатранов положительно влияет на всхожесть и прорастание семян. Показано влияние молекулярной массы и строения силатранового фрагмента также содержания силатрановых групп в полимере на всхожесть и силу роста исследованных с/х культур.

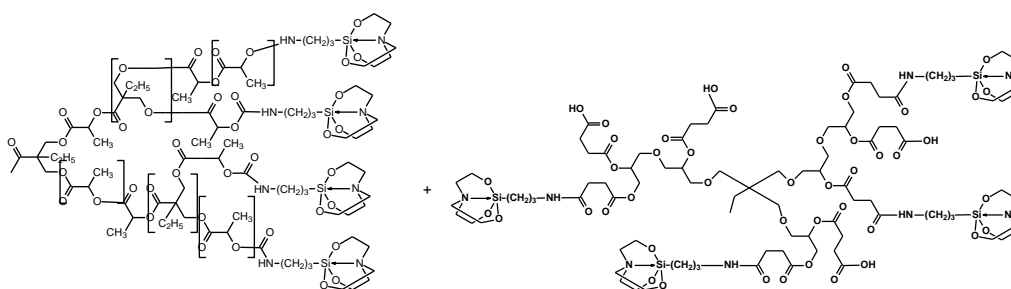


Рис. 1. Общее строение исследованных силатранов

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 17-03-01089).

Разветвлённые поверхностно-активные сополилактиды и дисперсные системы на их основе

Истратов В.В.^а, Гомзяк В.И.^б, Баранов О.В.^а, Логинова Т.П.^а, Никитеев И.А.^б,
Вайшбейн Л.И.^б, Васнёв В.А.^а

^а *Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) Москва, 119991, ул. Вавилова, 28.*

^б *Российский технологический университет – МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва 119454, Проспект Вернадского, д. 78.*

E-mail: slav@ineos.ac.ru

Синтезированы и охарактеризованы серии линейно-разветвленных сополилактидов, содержащие линейные полиэтиленоксидные блоки:

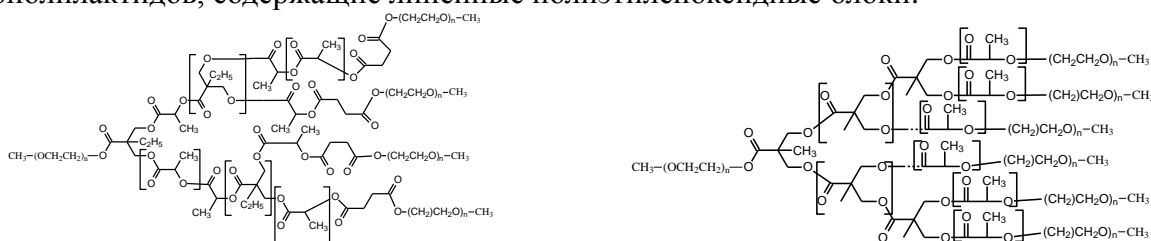


Рис. 1. Общее строение исследованных сополимеров

Для синтезированных полимеров были оценены критические концентрации мицеллообразования, агрегативная устойчивость и размер капель эмульсий, стабилизированных синтезированными сополимерами. Получены и исследованы мицеллы, образованные данными полимерами; Методом эмульгирования с последующим испарением органического растворителя были получены полилактидные микрочастицы, содержащие исследованные линейно-разветвлённые сополимеры в качестве матрицы микрочастиц, Показана взаимосвязь строения сополилактидов и транспортных свойств микрочастиц образованных этими полимерами.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 17-03-01089).

Новые м-карборанилметилдиорганосилоксановые эластомеры

Измайлов Б.А., Васнев В.А., Г.Д.Маркова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН. 119991 Москва, ул.Вавилова, 28, Россия; E-mail: mgaly@yandex.ru

Исследована реакция конденсации 1,7-бис[гидрокси(диметил)силилметил]-м-карборана с бис[(диметил)амино]диорганосиланами, приводящая при 60⁰С к образованию полидиорганосилоксанов со строго регулярным чередованием 1,7-бис[(диметил)силилметил]-м-карборановых звеньев в цепи полимера (Схема 1).

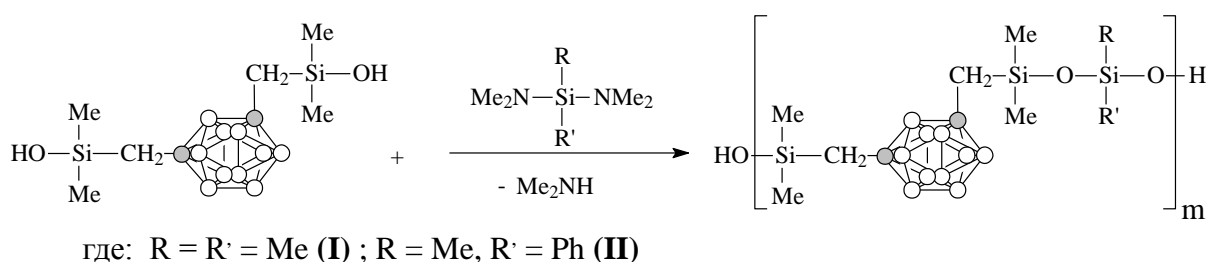


Схема 1. Синтез поли-м-карборанилметилорганосилоксанов

Состав и свойства полидиорганосилоксанов с 1,7-бис[(диметил)силилметил]-м-карборановыми звеньями установлен методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полимеры представляют собой эластичные вещества, растворимые в бензоле, толуоле, эфире, хлороформе. Для того, чтобы нарушить регулярность упаковки диорганосилоксановых цепей и уменьшить степень кристалличности надмолекулярных структур эластомеров с диметилсилоксановыми звеньями (**I**) с $M_n=47.000$ и т.пл. 70⁰С, и, тем самым, улучшить их эластомерные свойства, были получены аморфные эластомеры с метилфенилсилоксановыми звеньями (**II**) с $M_n=137.000$ и т.ст. -13⁰С. Эластомеры являются высокотермостойкими полимерами с температурой начала разложения на воздухе выше 430⁰С (в аргоне выше 520⁰С).

Эластомеры (каучуки) легко смешиваются с наполнителями и другими ингридентами и при нагревании образуют устойчивые к воспламенению высокотермостойкие вулканизаты с хорошими механическими свойствами.

Успехи в синтезе конденсационных тиофенсодержащих полимеров

Кириченко С.И.^a, Родловская Е.Н.^b^a МИРЭА - Российский технологический университет Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, РоссияE-mail: ro740@list.ru

Полисопряженные серосодержащие полимеры, прежде всего политиофен, его замещенные и аналоги привлекают внимание исследователей широким спектром свойств. Электропроводимость, люминесценция, электролюминесценция обуславливает применение этих полимеров в качестве органических проводников и полупроводников, светоизлучающих диодов, фотовольтаических ячеек, сенсоров, фотодетекторов и др. [1-5].

С другой стороны политиофены с различными спейсерами - это особый класс π -сопряженных полимеров отличающихся термической устойчивостью, перерабатываемостью и механической прочностью. Однако их применение ограничено из-за плохой растворимости и жёсткости основной цепи. Основным направлением современных исследований для улучшения эксплуатационных свойств данного класса соединений является поиск возможностей улучшения технологических и эксплуатационных свойств политиофенов путём изменения молекулярного дизайна исходных мономеров и полимеров.

В настоящей обзорной работе представлены наиболее важные достижения в синтезе тиенотиофенсодержащих и дитиенотиофенсодержащих полимеров за последние 5 лет. А также будут показаны наши наработки в синтезе тиофенсодержащих полимеров.

Литература

- [1] Mehmood U.; Al-Ahmed A.; Hussein I.-A. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2016**, *57*, 550.
- [2] Huynh T.-P.; Sharma P.-S.; Sosnowska M.; D'Souza F.; Kutner W. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *47*, 25.
- [3] Morales-Espinoza E.G.; Ruiu A., Valderrama-García B.X.; Duhamel J Riveraet Ernesto. *Synthetic Metals.* **2019**, *248*, 102.
- [4] Liu Y.-R.; Chan L.-H.; Tang H.-Y. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **2015**, *53*, 2878.
- [5] Scheuble M.; Gross Y.-M.; Trefz D.; Brinkmann M.; López-Navarrete J.-T.; Ruiz-Delgado M.-C., Ludwigs S. *Macromolecules.* **2015**, *48*, 7049.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00892.

Темновая проводимость и структура поверхности пленок поли-*n* – ксилилена с добавками наночастиц

Клименко И.В.^a, Криничная Е. П.^a, Завьялов С.А.^b, Журавлева Т.С.^a

^a ИБХФ РАН, Москва, Россия

^b НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

В настоящей работе для пленок полимерных композитов поли-*n*-ксилулен (ППК) с наночастицами Fe, Co, Ni и Sn (толщина пленок ~ 0.5 мкм, концентрация наночастиц (*C*) от 2 до 100 об. %) была исследована темновая проводимость при комнатной температуре. Установлено, что с ростом концентрации наночастиц до $C=8\div 14$ об. % сопротивление пленок $R(C)$ уменьшается для всех нанокомпозитов. Максимальное уменьшение составляет ~10-12 порядков для композитов с наночастицами Fe и Sn. Сопротивление пленок наночастиц ($C=100$ об. %) уменьшается на ~10 порядков в ряду $Co>Sn>Ni>Fe$ и для пленок наночастиц Fe и Ni ($C=100$ об. %) того же порядка, что и сопротивление композитов с содержанием наночастиц металла $C=10$ об. %, а для Sn и Co – больше на 7 и 4 порядков, соответственно.

На примере нанокомпозита ППК+Sn с помощью метода АСМ выявлены особенности морфологических и структурных изменений поверхности от концентрации наночастиц Sn, которые свидетельствуют о перестройке полимерной матрицы нанокомпозитов. Для пленок ППК+Sn с концентрацией наночастиц Sn $C=4\div 12$ об. % (рис.1) отчетливо видны на поверхности наноструктурные образования, состоящие из удлиненных сферических частиц – сферолитов с характерными размерами ~150÷280 нм. Значительное увеличение размеров сферолитов наблюдается при концентрации Sn, равной 9 об. %

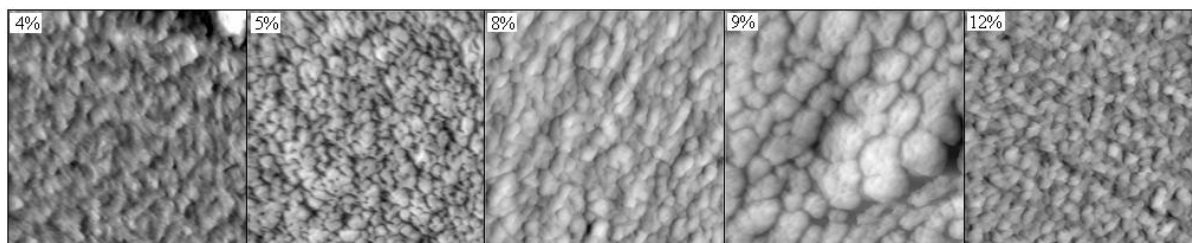


Рис. 1. Влияние концентрации наночастиц Sn (в об. %) на морфологию поверхности пленок нанокомпозитов ППК+Sn. Размер кадров: 5×5 мкм.

На основании данных АСМ сделан вывод о том, что наночастицы наполнителя при совместной конденсации мономера *n*-ксилулена инициируют свободно радикальную полимеризацию ППК матрицы при нагревании подложки от 77 К до 300 К с образованием глобулярной поверхностной структуры: ППК+Sn. Результаты количественного анализа шероховатости поверхности пленок ППК+Sn, подтверждают, что концентрации ~8÷10 об. % оказываются критическими для модификации поверхности нанокомпозитных пленок.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304)

Исследование физико-химических свойств пленок композиционного материала тетрафенилпорфирин - поливинилпирролидон

Клименко И.В.^a, Градова М.А.^b, Бибиков С.Б.^a, Лобанов А.В.^{b,c}

^a ИБХФ РАН, Москва, Россия

^b ИХФ РАН, Москва, Россия

^c МПГУ, Москва, Россия

E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

В данной работе пленочные композиты на основе производного тетрафенилпорфирина (ТФП) в поливинилпирролидоне (ПВП) рассматриваются в качестве модельных фотосинтетических систем на основе самоорганизующихся порфириновых молекул. Исследование строения, формы и свойств мономеров и агрегированных состояний ТФП, их взаимосвязи с оптоэлектронным поведением всего композиционного материала позволяет объяснить электронные свойства модельных систем с позиций надмолекулярного строения агрегата. Пленочные композиты представляют наибольший интерес в этом направлении, поскольку такие системы позволяют контролировать свойства порфириновых ансамблей различными физико-химическими методами, прежде всего спектральными. При этом, пленки могут быть довольно легко нанесены на поверхности электродов, проводящих стекол и т.п.

В работе представлены новые данные по изучению спектральных (поглощение и флуоресценция) и электрических свойств полимерных пленок на основе ПВП, содержащих мономерную и агрегированные формы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 5,10,15,20-тетракис(4'-сульфонатофенил)порфирина в стабилизированном состоянии.

Спектры оптического поглощения (200-900 нм) регистрировали с помощью UV-VIS спектрофотометра TU-1901 фирмы "Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd". Регистрацию спектров флуоресценции в области 550-800 нм ($\lambda_{\text{возб}}=420\text{нм}$) проводили с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама» фирмы «Люмэкс». Все измерения проводили при 20 °С на кварцевых подложках. Результаты измерений усреднены в серии из трех образцов для каждой структурной единицы. Электрофизические измерения параметров образцов пленок проводили при комнатной температуре на созданной в ИБХФ РАН лабораторной установке, состоящей из программируемого и управляемого от компьютера источника постоянного тока Б5-80, усилителя У5-11, а также программируемого мультиметра В7-80, сопряженного с компьютером и используемого в качестве регистрирующего прибора.

Для ряда новых пленочных композиционных материалов зарегистрированы флуоресценция и электрический отклик. Эти данные, а также наличие поглощения в широком диапазоне спектра делают композиты на основе ТФП и ПВП перспективными материалами при создании пленочных систем для фотовольтаики и фотокатализа. Вариативный синтез и изменение состава таких композитов позволяет получать тонкие пленки органических материалов с заранее заданными свойствами и широким спектром возможностей.

Работа выполнена в рамках Государственных заданий ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и ИХФ РАН 0082-2018-0006 (регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

Получение нановолокон карбоксиметилхитозана *Bombyx mori* методом электроспиннинга

Кличева О.Б., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б,
100128, Узбекистан, E-mail: olya82.82@mail.ru

Хитозан (ХЗ), представляет собой природный биополимер, содержащий аминогруппы (NH_2), за счет которых проявляются дополнительные ценные свойства [1]. Получение нановолокон (НВ) на основе производных хитозана, в частности карбоксиметилхитозана *Bombyx mori* (КМХЗ) представляет большой научный и практический интерес, в связи с чем, и проведено изучение процессов электроформования НВ путем подбора оптимальных условий [2].

Методом карбоксиметилирования хитозана *Bombyx mori* получены водорастворимые образцы с различной молекулярной массой (ММ), степенью замещения (СЗ) и растворимостью в воде (Р, %). Важными факторами, влияющими на процесс формирования волокон, являются: свойства и тип растворителя, напряжение тока, молекулярная масса и концентрация полимера, расстояние и диаметр иглы и т.д. При формировании НВ КМХЗ в качестве растворителя использовалась трифторуксусная кислота (ТФУК), так как предназначена для вытягивания волокон. Для получения однородного волокна при различном соотношении компонентов использовали дихлорметан (ДХМ), который был электродинамически распылен при напряжении тока от 15 до 20 кВ. В ходе проведения экспериментальных исследований выявлено, что НВ ХЗ образуются при концентрации раствора от 5 до 7%, расстояние между накопителем и шприцем колеблется в пределах от 150 до 200 мм, при определенном диаметре иглы (рис 1).



Рис 1. Образование нановолокон *a* - хитозан *Bombyx mori*, *б* - КМХЗ *Bombyx mori*

Согласно полученным данным по образцам КМХЗ *Bombyx mori* выявлено, что влияние концентрации растворителя на полученную структуру волокнистого материала преобладает над процессом каплеобразования. Растворимость КМХЗ в воде, обусловленная ослаблением межмолекулярных взаимодействий и разрушением структуры, принципиально создает предпосылки для образования НВ, поскольку функциональные группы полимера не протонированы и способствуют успешному электроформованию.

Литература

- [1] Pillai C.K.S., W. Paul, Sharma C.P. *Progress in Polym. Sci.* **2009**, 34. 641-678.
[2] Кличева О.Б. Рашидова С.Ш. IAP 05672 Способ получения карбоксиметилхитозана *Bombyx mori*.

Сравнительный анализ процессов диссоциации двух цитозинов, стабилизированных катионами серебра и водорода

Клюев П.Н., Рамазанов Р.Р.

^a*Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: phillveber@gmail.com

Комплексообразование ионов серебра и фрагментов нуклеиновых кислот как альтернатива образованию водородных связей в последние годы рассматривается в качестве перспективного способа стабилизации различных надмолекулярных самособирающихся ДНК наноструктур.¹ Одним из наиболее удобных блоков видят комплекс двух цитозинов С-С, которые в кислой среде образуют спаривание посредством иона H^+ между атомами азотов N3, при этом в полицитозиновых последовательностях образуются так называемые спаренные I-мотивы, которые могут быть использованы для создания наномашин.² При значениях pH близким к нейтральным позиции N3 становятся депротонированными, а при добавлении соли серебра $AgNO_3$ происходит специфичное комплексообразование с ионами Ag^+ и образование сшивок типа С- Ag^+ -С.³ Структура сшивки С- Ag^+ -С может иметь цис- и транс- конфигурацию в зависимости от направления амино- и карбокси- групп относительно оси связи с серебром. В данном исследовании ставится вопрос, существует ли принципиальное отличие в процессах образования цис- и транс- конфигурации С-С комплексов посредством ионов Ag^+ и H^+ . В работе проводится детальный теоретический анализ кинетики процесса диссоциации комплексов цитозинов с ионами Ag^+ и H^+ , связанных по позиции N3, в явном водном окружении с использованием апробированного ранее⁴ комбинированного метода молекулярной механики и квантовой химии (QM/MM) в программном пакете CP2K. С помощью методики термодинамического интегрирования по траектории молекулярной динамики с наложением ограничений по координате реакции были получены профили изменения свободной энергии для 4 процессов в рамках схемы QM/MM. Было показано, что в случае комплексов с ионами серебра для обоих изомеров существует конфигурация с более глубоким минимумом по энергии, относительно которого энергетические барьеры диссоциации для цис- и транс-конфигурации существенно отличаются. Относительно первого локального минимума свободной энергии оба изомера обладают близкой по значению энергией, что согласуется с термодинамическими оценками для равновесных конфигураций в растворе, полученных ранее в других работах. Относительно главного минимума цис-конфигурация выглядит предпочтительней транс-конфигурации, поскольку относительно диссоциации обладает большим энергетическим барьером. В случае с ионом H^+ наблюдается обратная ситуация, что необходимо учитывать при составлении стратегии по стабилизации серебром С-С спаривания для создания конкретных ДНК-конструктов.

Литература

- [1] Jash, B.; Müller, J. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23 (68), 17166–17178.
- [2] Alberti, P.; Bourdoncle, A.; Saccà, B.; Lacroix, L.; Mergny, J. L. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4 (18), 3383–3391. [3] Day, H. A.; Huguin, C.; Waller, Z. A. E. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (70), 7696–7698.
- [4] Volkov, I. L.; Reveguk, Z. V.; Serdobintsev, P. Y.; Ramazanov, R. R.; Kononov, A. I. *Nucleic Acids Res.* **2018**, 46 (7), 3543–3551.

Работа выполнена в рамках проекта, поддержанного грантом РФФ №17-73-10070.

Синтез и сорбционные свойства полифункциональных ионитов на основе различных олигомеров и полиэтиленimina по отношению к ионам стронция

Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Республика Казахстан

E-mail: kovriginatat@mail.ru

Нами получены полифункциональные макросетчатые аниониты на основе эпоксиаминов. Сначала из анилина (А) или бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии NaOH при $t=50^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч синтезировали эпоксиамины. Затем проводили их поликонденсацию с полиэтилениминам (ПЭИ) в растворе ДМФА при разных массовых соотношениях, $t = 60-65^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 5-6$ ч, после чего реакционную массу отверждали при $\tau = 100^{\circ}\text{C}$ в течение 16-24 ч. В результате были получены новые аниониты А–ЭХГ–ПЭИ и БА–ЭХГ–ПЭИ пространственного строения, которые могут быть использованы в гидрометаллургии, для очистки сточных вод и т.д.

Методом классической полярографии изучена сорбция ионов стронция. Установлено, что максимальная сорбционная емкость (СЕ) анионитов наиболее высока для ионита БА–ЭХГ–ПЭИ и составляет 491,4 мг/г. В интервале рН 1,0-6,3, кислотность раствора SrCl_2 , которую изменяли, добавляя 0,1 н раствор HCl, не оказывает существенного влияния на сорбцию ионов Sr^{2+} данными анионитами, в этих условиях СЕ равняется 491,4 и 466,8 мг Sr/г соответственно. Исследование кинетических свойств синтезированных анионитов показало, что равновесное состояние на ионите А–ЭХГ–ПЭИ достигается через 1 ч, а на ионите БА–ЭХГ–ПЭИ за 30 мин.

Функциональные полимеры с использованием мономеров на основе тиофена и его производных в условиях интенсивного механического диспергирования неорганического компонента

^aКоста-Белобржецкая Л.Н., ^бДел Борги А.

^aДом Ученых Российской Академии наук им. М. Горького, Дворцовая наб. 26, Санкт-Петербург, Российская Федерация

^бГенуэзский Государственный Университет, Инженерный Факультет, Улица Опера Пиа, 15, Генуя, Италия

E-mail: larbelkosta@yandex.ru

Известно, что полувекковой интерес к получению полимерных полупроводниковых материалов из таких гетероциклических соединений, как пиррол, анилин, тиофен и их производных, химическим, региоселективным, плазма и электрохимическим методами полимеризации, постоянно растет с широким применением полипиррола, полианилина и политиофена и т.п. во многих областях народного хозяйства для производства электронной, электротехнической и оптической продукции в таких изделиях, как газовые сенсоры, дисплеи, LED, smart windows, оптические переключатели, электромагнитные схемы, спаи р/п, транзисторы и в других изделиях. В 1992 г. американский ученый, Нобелевский лауреат по химии, 2000 г. - Алан Дж. Хегер [A.J. Heeger, the USA, 1992] предложил один из первых прототипов эластичного светоизлучающего диода; при этом в этом направлении научные исследования ведутся довольно успешно во многих странах до настоящего времени [1]. Химическая многофункциональность тиофенового кольца: ароматичность, нуклеофильность и электрофильность. - позволяют считать уникальную способность тиофенового фрагмента в полимерах, модулировать структуру и, следовательно, улучшать физические и специальные свойства синтезируемых полимеров, включая электропроводность. Политиофены и поли-метилтиофены обладают стабильностью, но не растворимы в органических растворителях. [2-3]. Перспективы результатов с учетом преимуществ реакции полимерно-мономерной массы, в которую входят соединения тиофена и 3-метилтиофена (и ряда производных тиофеновых мономеров из 3-бромтиофена) и измельченный неорганический компонент [4], изучаются и предлагаются к обсуждению научно-теоретические и практические возможности использования мономеров на основе тиофенов в условиях интенсивного механического диспергирования неорганических веществ.

Литература

[1] Ezguerro C., Fresta E., Serrano E., Lalinde E., Martinez J. G., Berenguer J. R. and Costa Ruben D., *Mat. Horizons*, issue 1, 2019, 6, 130-136.

[2] Коста Л. Н., Del Borghi, *Сборник трудов: «Нанозфизика и наноматериалы»*, Санкт-Петербургский Горный Университет, 28-29 ноября 2018, 101-104.

[3] Belobrzeckaja L., Bajo G., Bolonesi A., Catellani M., *Synthetic Metals*, 1997, 84, 195.

[4] Платэ Н. А., *«Избранные труды», «Химия полимеров»*, изд. «Наука», М., 2009.

Синтез и оптические свойства полифениленовых дендримеров на основе [2,2']-парациклофана

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

^a *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация*

E-mail: irina7krasnova@yandex.ru

Известно, что структуры, содержащие π -сопряженные системы, широко используются при создании фотолюминесцентных материалов, оптоэлектронных устройств и элементов солнечных батарей. В работе [1] проведено обширное исследование уникальных оптических и электрических свойств циклофановых соединений. Однако полимеры и, в частности, полифениленовые дендримеры, на основе циклофанового ядра, изучены мало.

В настоящей работе были синтезированы дендримеры I и II генераций на основе тетразамещенного [2,2]-парациклофана. Структура дендримеров была подтверждена методами одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР. Исследованы некоторые оптические свойства методами УФ-спектроскопии, фото- и электролюминесценции.

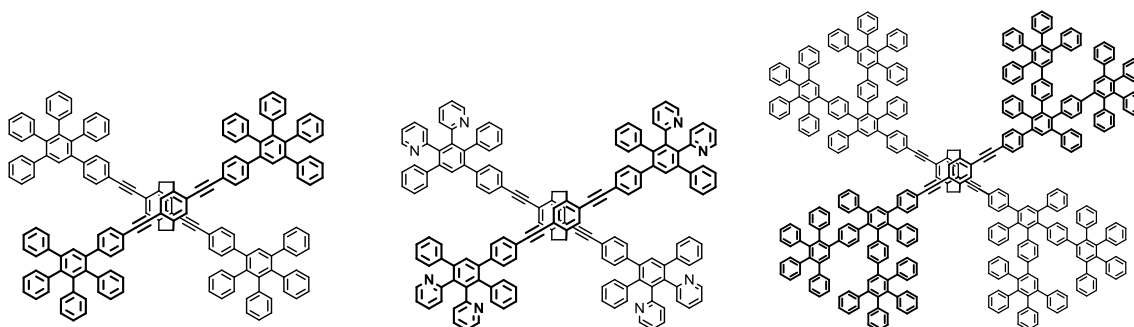


Рис. 1. Структуры дендримеров

Благодаря оптическим свойствам парациклофанового центрального фрагмента дендримеры на их основе могут быть перспективны в области фотохимии, электрохимии.

Литература

[1] Gon, M.; Sawada, R., Morisaki, Y., Chujo, Y. *Macromolecules*, 2017, 50 (5), 1790–1802

Синтез и исследование свойств нового кремнийорганического аналога ПЭТФа

Кувандыкова Е.А.^а, Анисимов А.А.^б, Гончарова И.К.^б

^аГБОУ Школа имени маршала В.И. Чуйкова, 11 класс, Москва, Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: elenkyvandyk@yandex.ru

Одним из самых распространённых на сегодняшний день полимеров является полиэтилентерефталат (ПЭТФ), который используется как в промышленности, так и в быту. Он склонен к волокну- и плёнкообразованию, поддаётся литью. К его достоинствам относятся прочность, износостойкость, устойчивость ко многим растворителям.[1] Однако при обработке и формовке изделий возникает ряд проблем, связанных со склонностью к кристаллизации, а также гигроскопичностью. В перспективе эти проблемы могут быть решены введением в структуру регулярных гибких силоксановых фрагментов, что, с одной стороны, может повысить гидрофобность и термостойкость, подавить кристаллизацию, а с другой, может придать новые свойства целевому полимеру.

Основной промышленный метод получения ПЭТФа – поликонденсация диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем.[2] По аналогии, в данной работе представлен синтез кремнийорганического аналога ПЭТФа (Сила-ПЭТФ) из бис(пара-карбоксифенил)тетраметилдисилоксана **1** через стадию получения метилового эфира **2** (схема 1).

На первой стадии был проведён анализ методов получения сложного эфира с учётом чувствительности силоксанового фрагмента к кислой среде. Отработано два метода: с использованием дициклогексилкарбодиимида (DCC, схема 1, метод (А)) и с помощью карбонилдиимдазола (CDI, схема 1, метод (В)). Показаны преимущества и недостатки представленных подходов для получения целевых продуктов. Из эфира **2** поликонденсацией с этиленгликолем в присутствии ацетата цинка при 200°C получен сополимер **3**. Его строение доказано с использованием данных ЯМР-, ИК- спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, исследованы его свойства с использованием термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

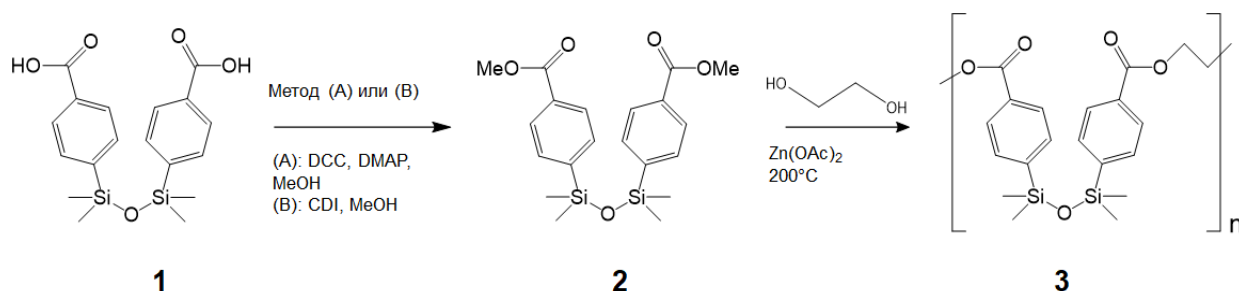


Схема 1

Литература

[1] Ji, L. N. Study on Preparation Process and Properties of Polyethylene Terephthalate (PET). Applied Mechanics and Materials, **2013**, 312, 406–410.

[2] Ravindranath, K., Mashelkar, R. A. Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. Chemical Engineering Science, **1986**, 41(9), 2197–2214.

Перспективные материалы на основе акриловых мономеров

Рашидова С.Ш., Абрарова З.М., Кудышкин В.О.

^a *Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан*

E-mail: polymer@academy.uz

В настоящее время в Узбекистане уделяется большое внимание расширению ассортимента выпускаемой полимерной продукции. Имеются все предпосылки для расширения номенклатуры продуктов радикальной полимеризации акриловых мономеров. Базой производства акриловых мономеров в Узбекистане является АО NAVOIYAZOT, где уже много лет действует производство акрилонитрила (АН) и волокна нитрон, в последние годы спрос на эту продукцию существенно снизился. В связи с этим, возник вопрос об иных направлениях переработки акрилонитрила. Перспективным представляется подход, направленный на получение акриловой кислоты (АК) омылением АН разбавленной серной кислотой. Имеется информация, что ряд известных зарубежных фирм из Японии, Франции и США пошли именно по этому пути перепрофилирования производств акрилонитрила. Нами разработан простой способ получения АК из акрилонитрила путем его омыления разбавленной серной кислотой. При этом удалось уменьшить количество стадий процесса и снизить время синтеза.

Одним из перспективных направлений использования АК является получение высоконабухающих полимерных гидрогелей – суперабсорбентов, которые широко применяются во всем мире для производства санитарно-гигиенических изделий. Получаемая по разработанному способу АК легко полимеризуется по радикальному механизму. Нами разработан способ получения сшитой полиакриловой кислоты в условиях когда формирование трехмерной структуры осуществляется непосредственно в процессе синтеза, без введения дополнительных сшивающих агентов. Оптимизация условий полимеризации дала возможность синтезировать сшитые полимеры АК, обладающие свойствами суперабсорбентов, которые по своим эксплуатационным характеристикам не уступают зарубежным аналогам.

Организация производства АК открывает перспективу создания и других востребованных материалов. Для Узбекистана представляет интерес получение влагоаккумулирующих суперабсорбентов для сельского хозяйства. Для этих целей в мировой практике используются сополимеры АК и акриламида.

Применение акриловой кислоты может не ограничиваться производством суперабсорбентов. Примерно половина всей производимой в мире акриловой кислоты используется для производства полимеров и сополимеров линейного строения, которые могут применяться в лакокрасочных материалах и других покрытиях в качестве загустителей, в качестве флокулянтов для очистки сточных вод, в качестве компонентов композиционных материалов и для других целей.

Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров

Кузмич А.А., Сарычев И.А., Воробьева В.В., Сиротин И.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, РФ
E-mail: kuzmich13nastya@gmail.com

Бензоксазины являются новым перспективным классом термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов, которые под действием температуры полимеризуются с раскрытием бензоксазинового цикла без выделения низкомолекулярных побочных продуктов. Полибензоксазины обладают многими ценными свойствами, в том числе почти нулевой усадкой при отверждении, низким водопоглощением, высокой теплостойкостью и механической прочностью, а также пониженными горючестью и дымовыделением, высоким выходом кокса [1]. Кроме того, бензоксазины могут быть получены из доступного отечественного сырья.

В последние годы синтезированы функциональные наноразмерные фосфазеновые модификаторы для различных полимеров [2]. Данная работа посвящена синтезу (схема 1) мономерных бензоксазинов, содержащих гексафункциональный фосфазеновый модификатор с бензоксазиновыми фрагментами. Такой модификатор совмещается с органической матрицей за счет образования ковалентных связей, увеличивая огнестойкость и механические свойства материала при термической полимеризации.

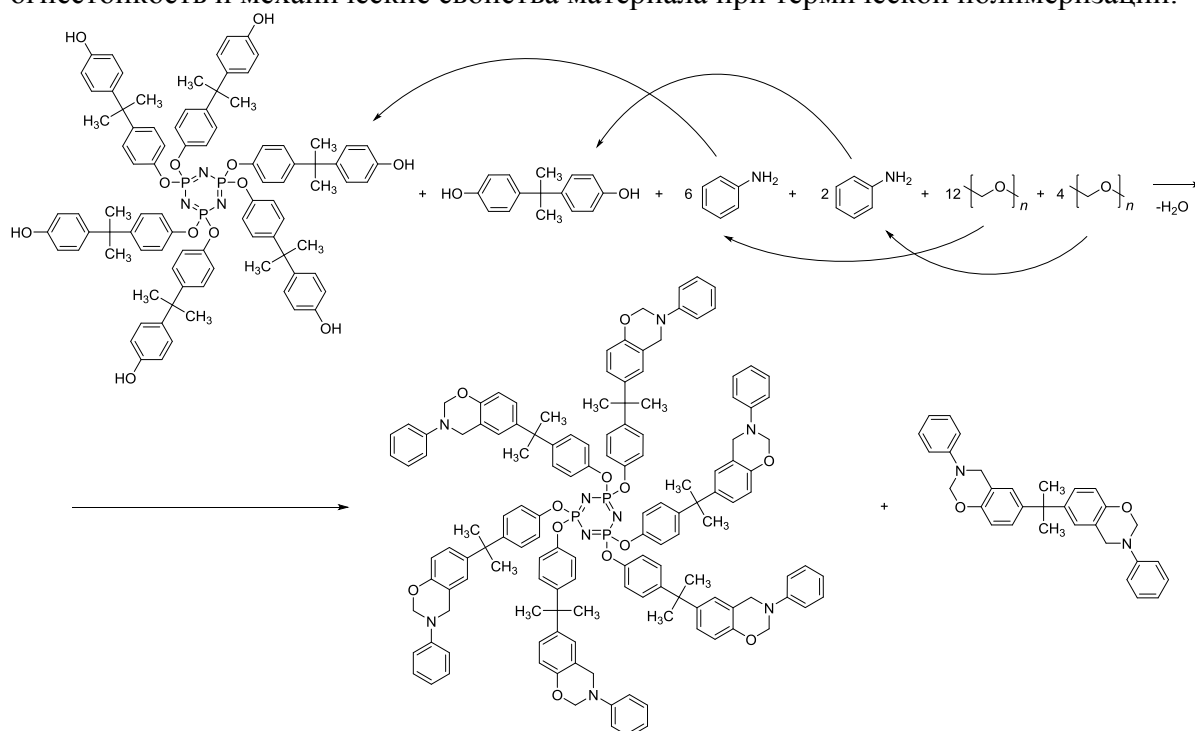


Схема 1. Синтез мономерных бензоксазинов

Литература

[1] Ishida H., Agag T. Handbook of benzoxazine resins. Elsevier. 2011

[2] Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Борисов Р.С., Сиротин И.С., Филатов С.Н. Polymer Science, Series B. 2018. С. 243–262

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 038-2018

«One-Pot»-метод синтеза полиуретанимидов. Получение макродиизоцианата.

Д.А. Кузнецов, В.М. Светличный, А.Л. Диденко, В.В. Кудрявцев

Институт Высокмолекулярных Соединений РАН

E-mail: deraff@yandex.ru

Особым классом блок-сополимеров являются сегментные блок-сополимеры.

Типичные сегментные полиуретаны состоят из гибких полиэфирных блоков и жестких уретановых блоков и, обладая высокой эластичностью, износостойкостью и ударостойкостью, к сожалению, проявляют низкую устойчивость к нагреванию. Низкая теплостойкость – это основная причина, ограничивающая применение полиуретанов.

В связи с этим, существует задача повышения термостойкости полиуретанов, и одним из способов решения этой проблемы является химическая модификация жестких блоков за счет введения имидных фрагментов. С другой стороны, добавление в жесткий полиимид гибких полиэфирных блоков позволит улучшить перерабатываемость полиимидов.

Синтез полиуретан-имидов состоит из двух стадий. На первой стадии «one-pot»-метода происходит получение макромономера-диизоцианата при взаимодействии макродиола с диизоцианатом, а на второй - введение в реакционную смесь диангидрида.

Несмотря на достоинства этого метода, связанные главным образом с его простотой и отсутствием необходимости выделения промежуточных продуктов, он обладает и недостатками. Основным из которых является нежелательное и неконтролируемое образование Уретан-Уретановых звеньев во время реакции диола с диизоцианатом в процессе роста полимерной цепи, что влияет на физико-механические свойства полимерного материала.

С целью поиска оптимальных условий, способствующих понижению содержания нежелательных звеньев в полимере было проведено исследование влияния условий проведения синтеза на состав продуктов реакции поли(диэтиленадипат)диола ($M_n=2500$) с 2,4-толуилендиизоцианатом.

Оценка количества аномальных звеньев была проведена с помощью рассмотрения спектров ПМР реакционных смесей в области сигналов СНЗ-группы диизоцианата (~2 ppm). Целевые моно-уретановые звенья дают сигналы 2,17 и 2,13, тогда как сигналы 2,19 и 2,11 относятся к не прореагировавшему диизоцианату и ди-уретану. В ходе проведенного исследования показано, что в реакции поли(диэтиленадипат)диола ($M_n=2500$) с 2,4-толуилендиизоцианатом использование 8-ми эквивалентов 2,4-толуилендиизоцианата при 60°C дает наилучший выход целевых моноуретанов, однако требуется удаление избытка диизоцианата.

Существует два основных способа удаления избытка непрореагировавшего 2,4-толуилендиизоцианата – отгонка в вакууме или экстракция неполярным углеводородным растворителем с добавкой полярного растворителя. Для подбора подходящего экстрагента была осуществлена серия модельных опытов. Было найдено, что наиболее подходящим экстрагентом является 30% раствор этилацетата в гептане. Таким образом, проведенное исследование позволило осуществить метод синтеза макродиизоцианата с содержанием аномальных звеньев меньше 1% для получения ПУИ с более высокими механико-прочностными свойствами.

Компьютерное моделирование расплавов двух типов полиметилсилсесквиоксановых дендримеров с различной длиной спейсера

Курбатов А.О.^{a,b}, Балабаев Н.К.^c, Мазо М.А.^d, Крамаренко Е.Ю.^{a,b}

^a Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

^c ИМПБ РАН - филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Пущино, Россия

^d Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

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

Методом молекулярной динамики проведено моделирование расплавов силоксановых дендримеров (с 3-й по 8-ю генерацию) с трехфункциональным ядром Si(CH₃), концевыми группами CH₃ и двумя типами трехфункциональных повторяющихся групп: OSi(CH₃) и OSi(CH₃)₂-OSi(CH₃) (см. рис. 1) в широком диапазоне температур (300, 350, 400, 500, 600 К, и более подробно в диапазоне от 273 до 373 К с шагом 20 К). Для каждого типа дендримера расчет проводился для ансамбля независимых образцов расплава, по 8 образцов, содержащих 27 макромолекул в расчетной ячейке с периодическими граничными условиями, для каждой температуры и для каждой генерации. Характеристики дендримеров и их расплавов усреднялись вдоль траекторий системы длиной не менее 20 нс и по независимым образцам, что значительно повышало их точность.

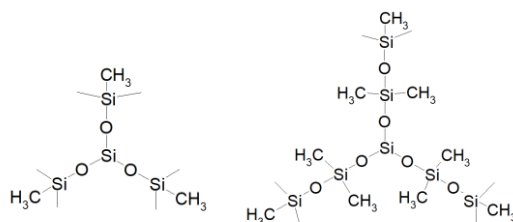


Рис. 1. Схематическое изображение первых генераций сравниваемых дендримеров.

На основе полученных траекторий показано, что полиметилсилсесквиоксановые дендримеры с короткими спейсерами в расплаве поджимаются, в отличие от дендримеров с более длинными спейсерами, которые набухают. Оба типа дендримеров имеют в расплаве более симметричную структуру с точки зрения фактора формы, чем одиночные молекулы. Плотность расплавов убывает с температурой и растет с номером генерации. При этом стоит отметить, что малые генерации дендримеров первого типа менее плотные, чем второго, а большие генерации, напротив, более плотные.

Подвижность концевых групп в расплаве замедлена по сравнению с одиночными дендримерами, но общий вид всех зависимостей не меняется, наблюдается лишь отставание по времени. Заметно ограничение максимально достигаемого радиального смещения, то есть расплав препятствует сильному растяжению ветвей.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-03-00779).

Новые титансодержащие (IV) комплексы с 1,2-диолатными лигандами – катализаторы получения сополимеров этилена с гексеном

В.А. Тускаев^{a,b}, С.Ч. Гагиева^{a,b}, Д.А. Курмаев^a, Б.М. Булычев^a

^aХимический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Российская Федерация

^bИнститут элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, Российская Академия Наук, 119991, Москва, Российская Федерация

E-mail: sgagieva@yandex.ru

Получены титановые комплексы с диолатными лигандами исходя из коммерчески доступных 1,2-диолов (пинакон, перфторпинакон) и лигандов тетрафенилэтан-1,2-диола, 1,2-дифенил-1,2-перфторфенилэтан-1,2-диола и тетракис(пентафторфенил)этан-1,2-диола, полученных восстановительной димеризацией соответствующих карбонильных соединений [1].

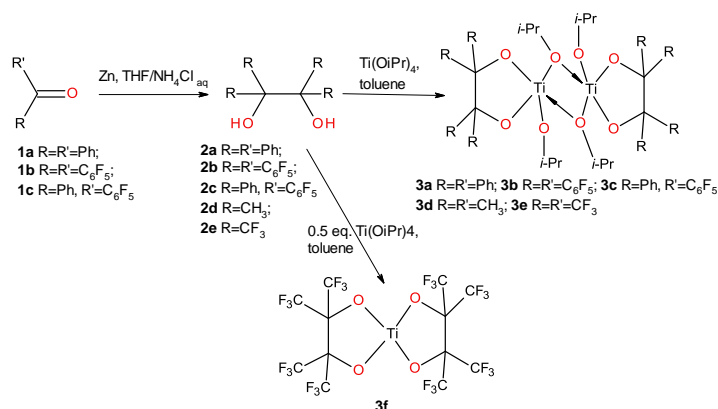


Схема 1. Синтез Ti(IV) комплексов с диолатными диггандами 3a-3f.

Алкоксидные титановые комплексы получены взаимодействием толуольных растворов лигандов **2a-e** с тетраизопропоксидом титана(IV) при комнатной температуре. Строение полученных координационных соединений подтверждено результатами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и РСА.

В присутствии бинарных сокатализаторов {3Et₃Al₂Cl₃ + MgBu₂} и {3Et₂AlCl + MgBu₂} и проявляют высокую эффективность в синтезе сополимеров этилена с гексеном-1 (1086-4914 кг_{сопол} (моль Ti)⁻¹ ч⁻¹ атм⁻¹). Полученные сополимеры характеризуются высоким включением гексена-1 – до 25 %. Свойства полученных сополимеров изучены методами ДСК и ТМА. Полученные результаты, в частности, были использованы при подборе условий компактирования пленок для изучения механических характеристик синтезированных сополимеров. В результате получены однородные по толщине прозрачные пленки. Прочность полученных пленок составляет до 16 МПа, степень эластичности – до 700%.

1. V. A. Tuskaev, S. Ch. Gagieva, D. A. Kurmaev et al. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 877, 85-91, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.09.014>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 18-13-00375.

Реакционная способность циклокарбонатных групп олигомерных триглицеридов соевого масла в реакциях уретанообразования

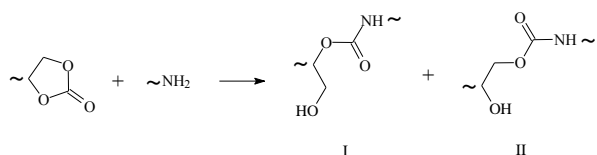
Левина М.А.^a, Забалов М.В.^a, Милославский Д.Г.^b, Тигер Р.П.^a

^aИнститут химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

^bКазанский научно-исследовательский технологический университет, Казань, Россия

E-mail: mira_lev@mail.ru

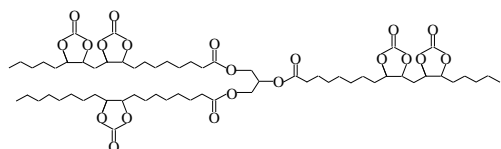
Реакции циклокарбонатов с первичными аминами лежат в основе зеленой химии полиуретанов, предполагающей производство этих полимеров без использования высокотоксичных изоцианатов. В результате образуются гидроксиуретаны, содержащие первичные (I) или вторичные (II) гидроксильные группы.



Олигомеры с циклокарбонатными функциональными группами можно получать из триглицеридов различных ненасыщенных кислот, содержащихся в растительных маслах (возобновляемое

растительное сырье), путем их окисления и дальнейшей каталитической карбонизации под действием диоксида углерода.

Получен продукт карбонизации триглицеридов соевого масла (олигомер CSBO) средней функциональности по циклокарбонатным группам, равной ~ 4.5 , и $MM = 1120$. Молекулярный состав и функциональность олигомера установлены методом масс-спектрометрии [1]. Основными (среди 25 идентифицированных) являются триглицериды, в состав которых входят производные линолевой и олеиновой кислот.



Изучены кинетические закономерности превращения циклокарбонатных групп CSBO и ряда модельных соединений в гидроксиуретаны путем их взаимодействия с *n*-бутиламином. Все реакции протекают параллельно по двум каналам

с участием одной и двух молекул амина, причем второй канал вносит больший вклад в наблюдаемую скорость уретанообразования. Олигомер на основе триглицеридов соевого масла наименее активен и реакционная способность его циклокарбонатных групп втрое ниже, чем этиленкарбоната.

Отклонение кинетических кривых от простого закона первого порядка в избытке амина, характерно для процесса аминолита изученного олигомера CSBO. Активность циклокарбонатных групп линолевого фрагмента больше, чем олеинового, что и является причиной аномальной кинетики уретанообразования. Это подтверждено результатами квантово-химических расчетов методом DFT (PBE/TZ2P) реакций присоединения метиламина к модельным циклокарбонатам.

Литература

[1] Левина М.А., Милославский Д.Г., Придатченко М.Л., Горшков А.В., Шашкова В.Т., Готлиб Е.М., Тигер Р.П. ВМС. **2015**, 57-Б (6), 413.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00146

Полимерные композитные материалы на основе графеновых наноллистов и карбоксиметилцеллюлозы

Лобач А.С.^а, Спицына Н.Г.^а, Дремина Н.Н.^а, Худяков Д.В.^б, Казаков В.А.^б

^а Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^б Центр физического приборостроения Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Троицк, Россия

^в ГНЦ ФГУП “Исследовательский центр имени М.В. Келдыша”, Москва, Россия

E-mail: lobach.anatolii@yandex.ru

Полимерные композиционные материалы на основе графеновых наноллистов (ГНЛ) и полимеров интенсивно изучаются в качестве оптических устройств модуляции лазерного излучения. Эти устройства отличаются легкостью в изготовлении любой желаемой формы и дешевизной. Спектры ГНЛ имеют один характерный пик поглощения в УФ области при $\lambda = 268$ нм, который является характеристикой сингулярности ван Хофа в плотности состояний графена и длинную полосу поглощения, уходящую в ИК область (Рис.1).

В настоящем сообщении приведены методы разработки тонких пленок композитов на основе полимера КМЦ и ГНЛ. Пленки оптического качества получали методом полива на неподвижную подложку суспензии ГНЛ в водном растворе КМЦ. Суспензию получали путем эксфолиации графита в жидкой фазе в водных растворах КМЦ (1-10 мг/мл) с помощью высокоскоростного перемешивания (20000 об/мин).

Пленки композитных материалов охарактеризованы методами оптической, КР спектроскопии и СЭМ. Фото суспензий и пленок и их оптические спектры поглощения приведены на рис.1. Определены латеральные размеры (СЭМ) и толщина (КРС) (число моно слоев графена) ГНЛ. Нелинейные оптические свойства, насыщающиеся поглощение и пороги оптического разрушения пленок изучали методами Z- и Р-сканирования при фемтосекундном зондировании на длине волны лазера 1.06 мкм.

Проведены сравнительные исследования данных пленок с ранее разработанными на основе других типов ГНЛ: изучено насыщающееся поглощение, найдены значения интенсивностей насыщения и оценены величины интенсивности, при которых происходит оптическое разрушение пленок композитов и др.

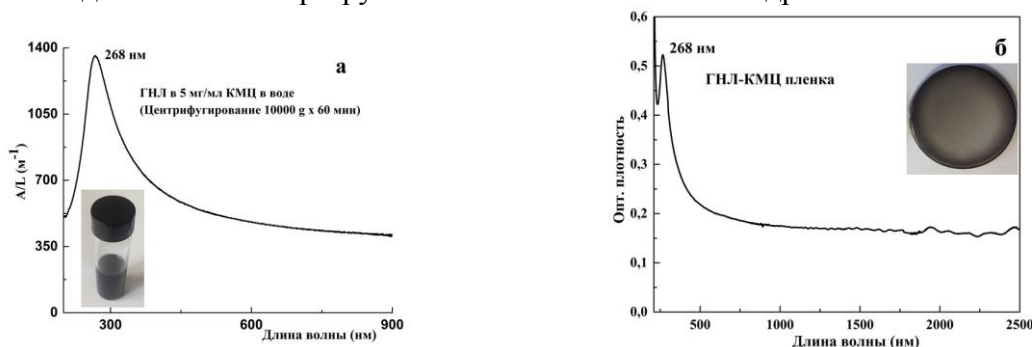


Рис.1 Оптические спектры поглощения: а) суспензии ГНЛ в водном растворе КМЦ (5 мг/мл) и б) пленки ГНЛ-КМЦ толщиной 20 мкм.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема № 0089-2019-0008)

Р-48

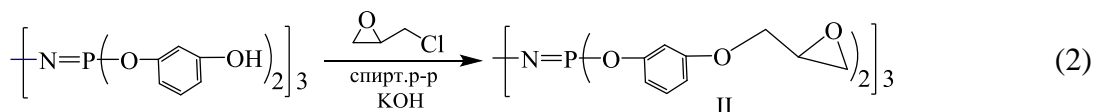
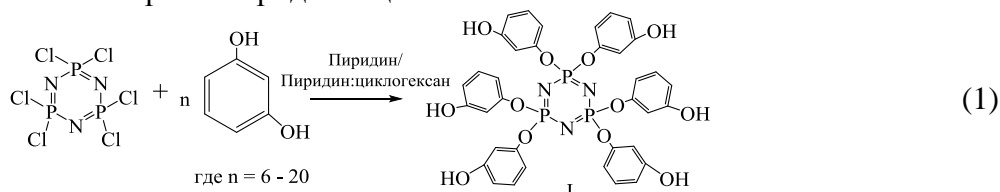
Гидроксиарилорксифосфазены на основе резорцина и их функциональные производные

Лобова Ю.В., Зыонг Тьен Нгуен, Лось Н.С., Кириллов В.Е., Биличенко Ю.В.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: jlbva@rambler.ru

Синтез гидроксиарилорксифосфазенов (ГАрФ) реакцией циклических хлорфосфазенов и полифункциональных фенолов осложнен высокой функциональностью исходных реагентов. Поэтому для исключения гелеобразования обычно используют избыток полифенола, чаще всего дифенилолпропана [1].

С целью получения ГАрФ и фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров с повышенным содержанием фосфора и, следовательно, повышенной огнестойкостью, вместо бисфенола А в реакции с гексахлорциклотрифосфазеном (ГХФ) в настоящей работе был использован резорцин.

В ходе работы разработан способ получения полностью замещенных гидроксиарилорксифосфазенов на основе ГХФ и резорцина с использованием системы из двух несмешивающихся растворителей, обладающих различной растворяющей способностью по отношению к каждому компоненту системы. В качестве растворителей были выбраны пиридин и циклогексан.



При осуществлении реакции (1) в системе несмешивающихся растворителей циклогексан-пиридин по данным ЯМР ^{31}P -спектроскопии полное замещение атомов хлора в циклофосфазене достигается при 90°C за 2 часа при минимальном избытке дифенола (ГХФ:резорцин = 1:10).

Анализ образующихся в среде пиридина м-гидроксифеноксидциклотрифосфазенов методом MALDI-TOF масс-спектрометрии показал наличие в их составе наряду с целевым гекса-производным I некоторого количества соединений, молекулы которых состоят из связанных диоксифениленовыми радикалами двух полностью или частично замещенных трифосфазеновых циклов. Однако, при использовании системы пиридин-циклогексан на MALDI-TOF масс-спектре проявляются лишь следовые пики упомянутых выше олигомеров.

Реакцией I с эпихлоргидрином с использованием спиртового раствора щелочи синтезированы олигомеры с эпоксидным числом 19,5, состоящие преимущественно из II и пентазамещенного аналога.

Литература

1. Terekhov I.V. [etс.]/ *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. V. 86. № 10. P. 1600-1604.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0171.

Молекулярно-динамический анализ топологии переплетения линейных полимеров в контакте с углеродными наночастицами

Логунов М.А.^{a, b}, Орехов Н.Д.^{a, b}, Стегайлов В.В.^{a, b}

^a Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

^b Объединенный институт высоких температур, г. Москва, Россия

E-mail: mikhail.logunov@phystech.edu

Свойства полимерных цепей, находящихся в контакте с поверхностью наноразмерного наполнителя, неизбежно отличаются от свойств чистого полимера. Протяженные нановключения, воздействуя на подвижность молекул полимера, создают дополнительные топологические ограничения.

В рамках метода молекулярной динамики исследуется структура полимерного нанокompозита на примере модельной системы полиэтиленовой матрицы с углеродными нановключениями: нанотрубками и графеновыми листами. С помощью методики расчета примитивного пути [1] анализируется изменение топологии переплетения полимерных цепочек в ходе одноосного деформирования как для случая чистого полиэтилена, так и для нанокompозита (рисунок 1). Продемонстрировано, что наличие протяженных наночастиц замедляет процесс распутывания узлов между полимерными цепочками. На основе полученных данных делается попытка связать наблюдаемые изменения в упругих свойствах и динамике образования пор [2], возникающие при добавлении наночастиц, с процессом распутывания межцепочечных узлов.



Рис. 1. Иллюстрации примитивного пути для нанокompозита

Литература

1. Sukurmaran S.K., Grest G.S., Kremer K., Everaers R. Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2005 V. 43 N. 8 PP. 917 – 933
2. Logunov M. A., Orekhov N. D. Molecular dynamics study of cavitation in carbon nanotube reinforced polyethylene nanocomposite // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 946. – №. 1. – С. 012044

Новые полимерные электролиты для Li-аккумуляторов

Лозинская Е.И.^a, Понкратов Д.О.^a, Porcarelli L.^b, Gerbaldi C.^b, Антонов Д.Ю.^a,
 Бараковская И.Г.^a, Шаплов А.С.^{a,b}, Выгодский Я.С.^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

^bGAME Lab, Department of Applied Science and Technology (DISAT), Politecnico di Torino, Torino, Italy

^cLuxembourg Institute of Science and Technology, Люксембург

E-mail: helloz@ineos.ac.ru

Для повышения безопасности Li-аккумуляторов вместо токсичных легковоспламеняющихся жидких электролитов (растворы солей в органическом растворителе) могут применяться полимерные электролиты с одним типом подвижных зарядов (single-ion conducting polymers), а именно, катионами Li⁺ [1]. В данной работе осуществлен направленный дизайн мономеров с катионом Li⁺ и ковалентно связанным с метакрилатной группой анионом, содержащим перфторированные цепи разной длины. Получены статистические сополимеры (рис., а) и блок-сополимеры (рис., б) ионных мономеров с поли(этиленгликоль)метакрилатом (ПЭГМ):

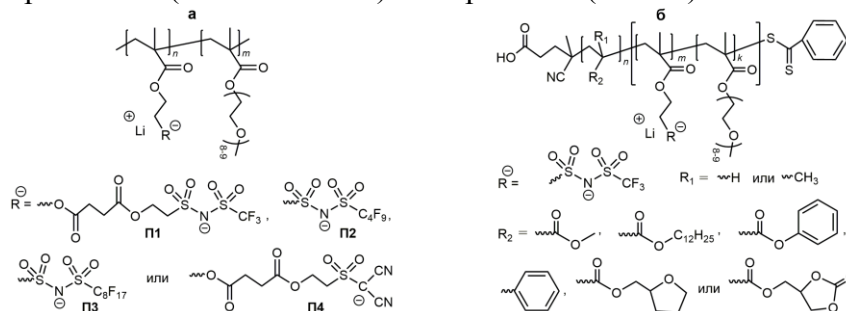


Рис. Структуры сополимеров с Li-катионом: статистические (а), блочные (б).

Статистические сополимеры (П1-П4) синтезированы свободно-радикальной сополимеризацией. Установлены зависимости между структурой полиэлектролитов, соотношением [EO]/[Li], их температурой стеклования и ионной проводимостью. Найдено, что сополимер П1 характеризуется наибольшей ионной проводимостью 1.9×10^{-6} См/см при 25°C (2.0×10^{-5} См/см при 70°C), электрохимической стабильностью (4.2 В) и высоким числом переноса по Li⁺ (0.91). Экспериментальный литиевый аккумулятор Li/П1/LiFePO₄ показал высокую удельную емкость – до 115 мАч·г⁻¹ (70°C, скорость заряда-разряда C/15).

Ионные блок-сополимеры получали RAFT-полимеризацией. Данный подход к синтезу полиэлектролитов позволяет варьировать структуру сомономеров, длину нейтрального и ионного блоков и таким образом контролировать ионную проводимость, а также создавать условия для образования микрофазового расслоения, способствующего повышению ионной проводимости сополимера.

Литература

[1] Zhang H., Li Ch., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M. Zhou Z. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 797.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-20108.

Синтез ионообменных смол резольного типа для извлечения Cs-137 из щелочных сред

^{а,б}Токарь Э.А., ^{а,б}Егорин А.М., ^аМацкевич А.И., ^аТутов М.В., ^аМисько Д.С.

^а Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

^бИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

E-mail: mymatskevich@mail.ru

Резорцинформальдегидные смолы (РФС) относятся к группе поликонденсационных полимеров резольного типа, получаемые при взаимодействии резорцина и формальдегида в щелочной среде. Данные полимеры являются слабокислотными катионообменниками способными селективно извлекать тяжелые щелочные металлы, такие как Cs и Rb, из жидких щелочных сред. Резорцинформальдегидные смолы используются в технологических процессах для извлечения радионуклидов Cs-137 и Cs-134 из жидких радиоактивных отходов содержание ионов Na⁺ может достигать 3 моль/л и выше (отходы комплексов «Саванна-Ривер» и «Хэнфорд»). В связи с чем, синтез ионитов на основе резорцинформальдегидных полимеров обладающих высокой избирательностью к ионам Cs⁺ в присутствии высокой концентрации ионов, оказывающих конкурирующее действие на сорбцию, является важной технологической задачей.

В работе были синтезированы образцы РФС с различным мольным соотношением формалин : резорцин (Ф/Р) в присутствии КОН, отверждение которых проводили при различной температуре в атмосфере воздуха. Эффективность извлечения радионуклида Cs-137 оценивали в статических условиях при соотношении V/m – 1 : 1000 мл/г.

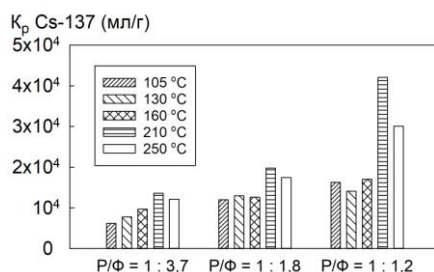


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения Cs от температуры отверждения и мольного соотношения формалин : резорцин (Ф/Р)

На рисунке приведены диаграммы зависимости коэффициента распределения Cs-137 (K_p) от температуры отверждения и соотношения резорцин : формальдегид. С ростом температуры отверждения со 105 °C до 250 °C значения K_p возрастают, что связано с увеличением степени сшивки полимерной сетки за счет конденсации гемиформалей вида –CH₂(OCH₂)_xOH и метилольных групп (-CH₂OH). Выше 250 °C происходит термоокислительная деструкция полимера. Пониженные значения K_p Cs-137 при соотношении Р/Ф = 1 : 3,7, вероятно связаны с образованием избытка 2,4,6-три-(гидроксиметил) резорцина, препятствующим нормальной сшивке полимерной сетки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 18-33-00458\18 мол_a

ФЛУОРЕСЦЕИНСОДЕРЖАЩИЕ НОВОЛАКИ И СШИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

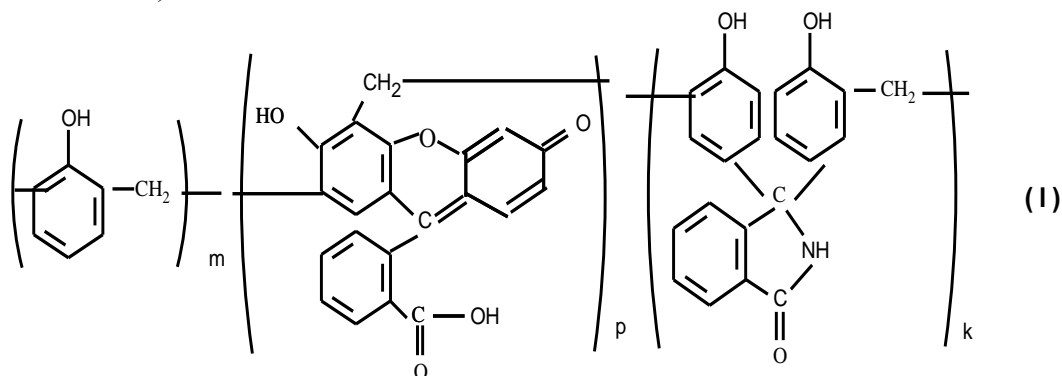
Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Бузин М.И., Клеменкова З.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
119991 Москва, Россия E-mail: machul@ineos.ac.ru

Известные флуоресцеинсодержащие фенолформальдегидные сополимеры на основе соолигомерных резолов обладают термостойкостью, pH-сенсорными свойствами, а также обладают способностью проявлять обратимый эффект электронного переключения при внешних воздействиях) [1 - 3]. Однако исходные резолы имеют недостаточную стабильность в процессе длительного хранения, что осложняет технологический процесс и ограничивает возможность их использования.

Поэтому актуальным является получение стабильных флуоресцеинсодержащих аналогов, а именно соолигомеров новолачного типа.

Новолаки общей формулы (I) получены при взаимодействии фенола, флуоресцеина и имида фенолфталеина при их массовом соотношении от 2,5:2,5:95 до 20:20:60 с формальдегидом при мольном соотношении фенолов и формальдегида 1:0,7 и температуре 75–85°C в водном растворе в присутствии кислотного катализатора (соляной кислоты).



На основе новолаков путем их термического отверждения в присутствии отвердителя (уротропина или диметилольного производного п-крезола) получены сшитые сополимеры с повышенными прочностными и термическими показателями: разрушающее напряжение при изгибе, удельная ударная вязкость, температуры 10 и 20% потерь и коксовое число для них достигают значений 73,0 МПа, 2,5 кДж/м², 450°C, 530°C и 69% , в то время, как для известных флуоресцеинсодержащих сополимеров на основ резолов эти показатели не превышают значений 43,8 МПа, 1,6 кДж/м², 300°C, 465°C и 56% соответственно.

Полученные сополимеры могут быть использованы при создании эффективных полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами для различных отраслей народного хозяйства, в том числе для электроники и радиотехники.

Литература

1. Сергеев В.А., Коршак В.В., Шитиков В.К. *Высокомолек. соед. Сер. А*, **1968**, 10 (10), 2304.
2. Лачинов А.Н., Салазкин С.Н. *Патент РФ № 2256967 (2005)*.
3. Zhihong Liu, Shuyu Gao, Tianlu Chen *Polym. Sci. Part A*, **2005**, .43(15).

Новые полимерные НПАВ на основе модифицированных отходов потребления полиэтилентерефталата

Тиесов Д.С.^a, Бойко Г.И.^b, Мерекенова А.К.^b, Любченко Н.П.^b, Сармурзина Р.Г.^c, Карабалин У.С.^c

^a АО «НК «КазМунайГаз», г. Астана, Республика Казахстан

^b Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева, г.Алматы, Республика Казахстан

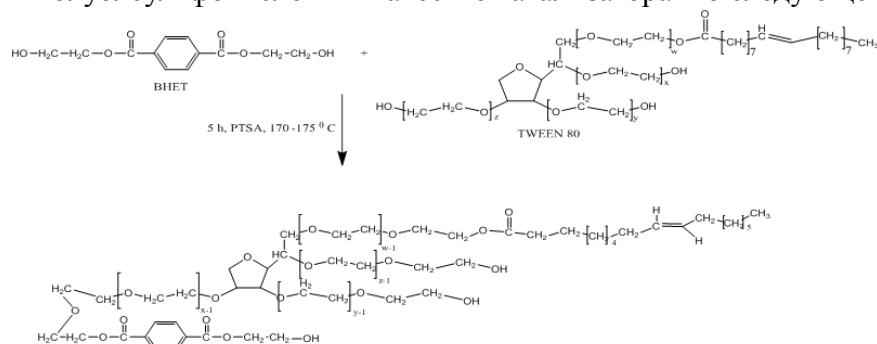
^c Ассоциация «Kazenergy», г.Астана, Республика Казахстан

e-mail: amtek@bk.ru

Мировое производство полиэтилентерефталата (ПЭТ) превышает свыше 21 млн тонн в год [1]. Высокий спрос на ПЭТ продукцию и ежегодно увеличивающийся рост производства ПЭТ во всем мире, приводит к вопросу утилизации технологических и твердых бытовых отходов (ТБО). Согласно данным РЕТРА переработка ПЭТ в США составляет 30%, а Европе 52%, в Казахстане меньше 2% . В связи с этим, стоит вопрос о поиске и реализации конкурентоспособных и рациональных методов утилизации ТБО.

В данной работе представлен один из возможных способов утилизации ПЭТ, с последующим получением готовой продукции и применением.

Осуществлена реакция деполимеризации ПЭТ флекса этиленгликолем (ЭГ), с получением дигликолевого эфира терефталевой кислоты (бисгидроксиэтилтерефталат) и последующая этерификация его оксиэтилированным спиртом (TWEEN) в присутствии п-толуолсульфонокислоты в качестве катализатора по следующей схеме [2]:



Структура синтезированного бисгидроксиэтилтерефталата и НПАВ на его основе доказана методами ИК, ¹H ЯМР - спектроскопии.

На тензиометре исследованы поверхностные и объемные свойства водных растворов нового НПАВ при различных концентрациях, на основании полученных данных построены изотермы поверхностного натяжения и выявлены значения критической точки мицеллообразования: ККМ - $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Синтезированный НПАВ испытан в качестве деэмульгатора водонефтяной эмульсии м. Узень [3] . Эффективность определяли по стандартной методике «бутылочной пробы». Деэмульгирующую эффективность определяли как отношение выделившегося количества воды за один час к исходному объему воды в нефти. В оптимальных условиях степень деэмульсации достигает более 70 %.

Литература

[1] Кудашев С.В.; Желтобрюхов В.Ф.; Даниленко Т.И. Монография. – Волг/КГТУ. **2014**, 148.

[2] Mererkenova A.K.; Boiko G.I.; Dergunov S.A.; Sarmurzina R.G.; Karabalin S.U.; Lubchemko N.P. Journal of Chemical technology and metallurgy. **2019**, 53(1), 43-49.

[3] Патент РК № 32546 опубл. 11.12.2017 .бюл.№24.

Биоразлагаемые смеси на основе полилактида и полиамида-6

Мещанкина М.Ю., Щербина М.А., Чвалун С.Н.

Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

E-mail: meshchankina.marina@gmail.com

Жизнедеятельность человека связана с образованием большого количества разнообразных отходов. В последние десятилетия во всем мире наблюдается существенное увеличение объемов образования твердого бытового мусора. На сегодняшний день поток отходов в окружающую среду составляет около 400 млн тонн в год. Значительная доля полимерных материалов практически не разлагается со временем, а при их сжигании часто выделяются крайне токсичные вещества. Одним из наиболее перспективных решений проблемы полимерного мусора является создание биоразлагаемых полимеров, которые сохраняют высокие эксплуатационные характеристики в течение срока службы (потребления), а затем включаются в естественный процесс обмена, распадаясь под действием факторов окружающей среды на безвредные для живой и неживой природы соединения.

Так, полимеры молочной кислоты способны легко разлагаться как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Сфера их применения ограничена сравнительно высокой стоимостью, сдерживающей широкое распространение, особенно в производстве не слишком дорогой продукции (упаковка, одноразовая посуда, мешки для отходов). Однако в последние годы новые технологии синтеза позволили существенно уменьшить расходы на процесс получения молочной кислоты, что сделало полилактид значительно более конкурентоспособным. Для того чтобы достичь биоразлагаемости материала и одновременно улучшить его физические, механические, барьерные свойства, стойкость к действию углеводов, органических растворителей, масел, щелочей, солнечной радиации, необходимо создавать поликомпонентные материалы, например смеси полимеров, сочетающие в себе свойства обоих компонентов.

В настоящей работе смешение полимеров проводили методом реакционной компатибилизации, т.е. получения сополимеров во время приготовления смеси за счет химического взаимодействия (макромолекулярных реакций) компонентов на межфазной границе. Такой метод является привлекательной альтернативой механическому смешению. Отсутствие стадии ввода совмещающих агентов позволит более экономично использовать возвратное и невозвратное сырье, уменьшив тем самым негативное воздействие производства на окружающую среду.

Смешение полностью биоразлагаемого ПЛА целесообразно проводить с гибкоцепным, способным к трансреакциям обмена гетероцепным полимером, обладающим высокими барьерными, механическими, теплофизическими свойствами, а также подверженным гидролитической деструкции с последующим биотическим распадом-исследование возможности и механизмов реакционной компатибилизации полиамида-6 с полилактидом, а также изучение состава полученных материалов в зависимости от содержания компонентов в исходной смеси.

Новые силоксановые олигомеры для получения сшитых молекулярных щеток

Миленин С.А.^a, Игнатъева Г.М.^a, Василенко Н.Г.^a, Музафаров А.М.^b

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

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

E-mail: SerHe@mail.ru

В последнее время особое внимание привлекают сетки, полученные при сшивании «bottle brush» полимеров, содержащих полидиметилсилоксановые фрагменты, демонстрирующие необычные реологические свойства и характеризующиеся очень низким модулем сдвига. Объясняется это тем, что сетки на основе линейных полидиметилсилоксанов образуются с участием уже перепутанных цепей, что определяет их повышенную внутреннюю жесткость, причем перепутывание наблюдается уже при низких молекулярных массах.

Нами были синтезированы новые монофункциональные олигомеры с концевой непредельной группой, α -(4-винилбензил)полидиметилсилоксаны, а так же дифункциональные макромономеры, необходимых для получения сшитых молекулярных щеток. Строение продуктов подтверждалось спектроскопией ^1H ЯМР и ^{29}Si ЯМР.

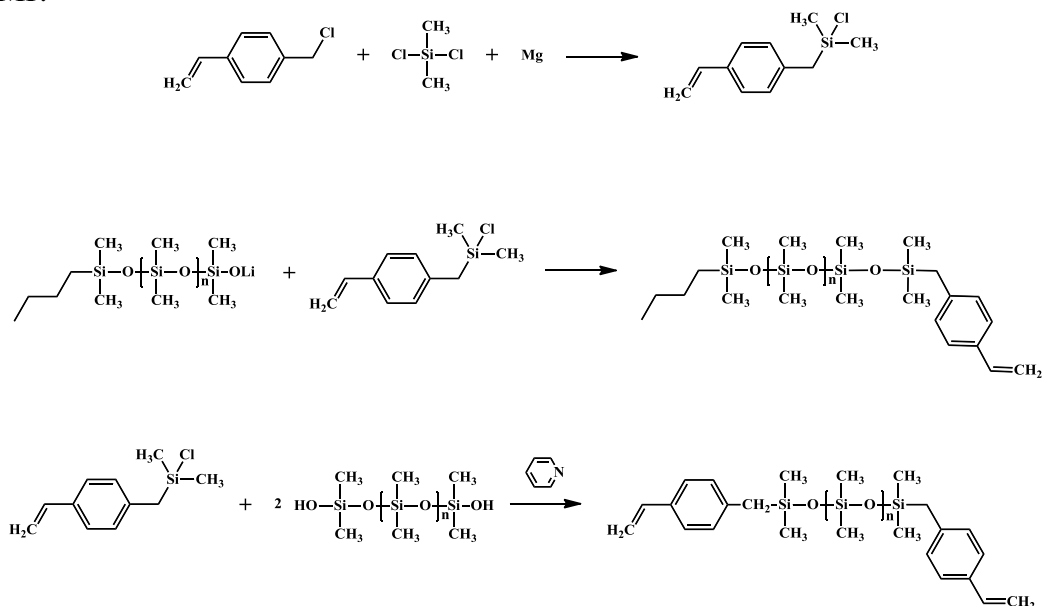


Рис. 1. Общая схема получения полидиметилсилоксановых олигомеров со стирольными фрагментами

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00637 А.

Наноструктурные полимеры хитозана *Bombyx mori*

Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б,
100128, Узбекистан, E-mail: polymer@academy.uz, milusheva@gmail.com

Формирование и применение полимерных наноматериалов широко востребовано в науке, промышленности, агропромышленном комплексе, биотехнологии и медицине в связи с возможностью добиваться существенного улучшения физико-химических, механических, барьерных свойств полимеров и использовать их в качестве носителей лекарственных веществ, катализаторов, наполнителей, что особенно перспективно для биodeградируемых полимеров, таких как полисахариды и их производные.

Получение наноструктурированных образцов хитина, хитозана с применением подходов химического превращения и модификации полисахаридов, учитывающих влияние внешних факторов на стимулирование реакции, является актуальной научной задачей, решение которой позволяет установить новые принципы получения и функционализации наночастиц данных полимеров, представляющих большой практический интерес.

Для разделения хитозана и получения узкодисперсных образцов хитозана проведено фракционирование очищенного хитозана методом дробного осаждения 0,5 н раствором NaOH, центрифугирование, промывка и лиофильная сушка при -50°C и $P=0,43\text{ mbar}$. При фракционировании хитозана обнаружено уменьшение молекулярной массы образцов, по данным кондуктометрического титрования происходит незначительное увеличение степени деацетилирования.

Проведены УФ-спектроскопические исследования фракционированных образцов ХЗ. Уменьшение мол.массы образцов при фракционировании не приводит к смещению характеристических полос поглощения ХЗ.

Методом дробного осаждения с постепенным повышением рН был получен нанохитозан (НХЗ). Размер наночастиц ХЗ зависит от рН результирующего раствора: чем ниже рН раствора, тем меньше размер НЧ. Так, при рН = 3,8 размер НЧ составляет - 120 нм, при рН = 4,7 размер НЧ составляет - 400 нм.

Проведены исследования по синтезу НЧ ХЗ с различным соотношением стабилизатора ТВИНа-80. Показано, что присутствие модификатора поверхности - полиоксиэтиленсорбита моноолеата препятствует агрегации наночастиц, что позволяет получать наночастицы в виде сухого порошка, который стабилен при хранении, не склонен к агрегации или склеиванию.

Образцы исходного ХЗ и НХЗ в различной концентрации испытаны на биологическую активность к штаммам микроорганизмов *in vitro*. Выявлено, что НХЗ оказывает воздействие как на грамположительную, так и на грамотрицательную флору. Также отмечено, что антибактериальная активность НХЗ возрастает с увеличением его концентрации. Механизм действия НХЗ на патогенную микробную флору предположительно связан с нарушением этим препаратом целостности наружной микробной мембраны. Антимикробные свойства ХЗ и НХЗ могут быть обусловлены уникальной способностью этих соединений неспецифически (за счет электростатических и ионных связей) взаимодействовать с клеточной стенкой микроорганизмов.

Восстановление оксида графена *in situ* в процессе поликонденсации полиэтилентерефталата для получения нанокомпозитов

Михайлов П.А., Куличихин В.Г., Филатова М.П., Левин И.С

ИНХС РАН, Москва, Россия

E-mail: pmih@ips.ac.ru

Оксид графена (ОГ) – углеродный материал, получаемый действием сильных окислителей на графит. При окислении графита происходит ослабление ван-дер-ваальсовых связей, сопровождаемое увеличением межплоскостного расстояния в 2-3 раза, появляется большое число кислородосодержащих функциональных групп на границах базальных плоскостей, материал приобретает гидрофильность. Как следствие, ОГ легко диспергируется в воде и других полярных средах даже до состояния однослойных нанолитов. ОГ при нагревании или в присутствии химических восстановителей превращается в графеноподобную структуру – восстановленный оксид графена (ВОГ), перспективный материал для электроники, химических источников тока, нанокомпозитов.

Восстановление ОГ *in situ* в полимерной матрице – активно применяемый подход для получения нанокомпозитов. Высокая температура и присутствие химических восстановителей при синтезе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) – практически идеальные условия для восстановления ОГ. Поскольку ОГ образует стабильные однородные дисперсии в этиленгликоле (ЭГ), поликонденсация терефталевой кислоты и ЭГ, содержащего наночастицы ОГ позволяет получить нанокомпозит ПЭТФ-ВОГ с более однородным распределением и при меньших затратах по сравнению с обычным смешением ВОГ и ПЭТФ.

В работе получен композитный ПЭТФ путем поликонденсации дигликольтерефталата с добавлением катализатора (Sb_2O_3) и дисперсии ОГ в смеси вода-ЭГ (0,5% ОГ от массы дигликольтерефталата) из ОГ, полученного по улучшенному методу Хаммерса [1]. Поликонденсацию проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, в инертной атмосфере. В ходе процесса температура постепенно повышалась до 270-280°C, а давление уменьшалось до ~1 мм рт. ст. Композитный ПЭТФ охарактеризован методом ДСК ($T_{пл} = 255$ °C), измерением характеристической вязкости ($[\eta]=1,0$ дл/г в дихлоруксусной кислоте при 25 °C) и спектроскопией ЯМР на ядрах 1H .

Полимер растворили в трихлоруксусной кислоте, частицы отфильтровали через мембранный фильтр 0,22 мкм. Собранный на фильтре ВОГ проанализировали методом рентгеновской дифракции, который показал отсутствие фазы ОГ, что говорит об эффективном восстановлении ОГ в условиях синтеза ПЭТФ.

Литература

[1] Marcano D.C. et. al. *ACS Nano*. **2010**, 4(8), 4806–4814.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-79-30108

Многомасштабное моделирование и прогнозирование свойств хитина и хитозана

Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан
E-mail: polymer@academy.uz

В настоящее время для получения полноценных результатов компьютерного моделирования интегрируются методы и подходы различных дисциплин из нескольких областей знания, совокупность расчетных методов называется гибридными или многомасштабными методами моделирования [1].

Задача моделирования наночастиц полисахаридов с целью предсказания их свойств является крайне сложной, поскольку эти свойства зависят от структурных параметров объекта, от размеров атомов и молекул до размеров исследуемых частиц. Построение и исследование молекулярных моделей, а также выявление связи структурных характеристик с их физико-химическими свойствами и биологической активностью является актуальной задачей.

Был проведен широкий анализ полученных результатов компьютерного моделирования хитина, хитозана и его производных. Получены энергетические кривые потенциальных энергий различных конформаций хитозана. Для макромолекул хитозана характерно образование как внутри- так и межмолекулярных связей, что и влияет на конформацию системы. Установлено, что общий суммарный заряд макромолекул, соответственно, растворимость хитозана может быть изменена с изменением рН раствора. На основе результатов расчетов электронной структуры показано, что для хитозана характерны реакции не только нуклеофильного, но и электрофильного замещения. Наивысшая занятая молекулярная орбиталь была расположена в основном на атоме азота, самой низкая незанятая молекулярная орбиталь в основном на атомах кислорода карбоксильной группы. В ходе расчетов показано изменение электронной структуры цепей хитозана при протонировании аминогрупп.

Было проведено компьютерное исследование агрегации макромолекул хитина и хитозана различной степени деацетилирования (СДА), которое включает в себя определение энергии, размера агрегатов, электронных свойств, наличия межмолекулярных взаимодействий в цепях. При высокой степени СДА (90%) происходила быстрая агрегация, после чего скорость агрегации цепей снижалась, образовывалось большое количество межмолекулярных водородных связей, процесс агрегации происходил заметно быстрее с более плотной упаковкой цепочек хитозана. СДА существенно влияет на скорость образования агрегатов. Выявлена зависимость скорости образования агрегатов от степени деацетилирования. Полученные данные позволяют целенаправленный подбор условий для использования хитозана различной молекулярной массы и степени деацетилирования для получения частиц с заданными характеристиками.

Литература

[1] Комаров П.В. Использование многомасштабного моделирования для изучения свойств нанодисперстных полимерных систем: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. 256 с.

**Статистические D1-A1-D1-A2 терполимеры на основе
дикетопирролопиррольных и бензотиадиазолхиноксалиновых
производных для высокопроизводительных полимерных солнечных
батареи.**

Кештов М.Л.^а, Куклин С.А.^а, Константинов И.О.^а, Остапов И.Е.^{аб}, Махаева Е.Е.^б,
Николаев А.Ю.^а, Чж. Се^в, Ю. Цзоу^г, Г.Д. Шарма^д

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

^б *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов, Москва, Россия*

^в *Чанчуньский институт прикладной химии, Чанчунь, Китай.*

^г *Центральный южный университет, Отделение химии и химической инженерии, Чаншиа, Китай*

^д *Институт информационных технологий им. Лакшми Н.М, Джайпур, Индия.*

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru
ostapov@polly.phys.ru

В силу растущих потребностей в электроэнергии в последнее десятилетие, полимерные солнечные батареи (рис. 1) привлекают все большее внимание, как источник альтернативной энергии, в силу дешевизны, легкости и гибкости. Эффективность полимерных ячеек достигает 11% для фуллереновых и 14% нефуллереновых акцепторов. Увеличение эффективности главным образом связано с разработкой новых донорно-акцепторных полимеров, при этом эффективность остается недостаточной для коммерческого применения. Одним из лимитирующих факторов, сдерживающих рост эффективности в дальнейшем, является относительно узкий спектр поглощения активного слоя. Внедрение третьего звена в полимер, позволяет эффективно расширить область поглощения света.

В данной работе были синтезированы серии статистических терполимеров, состоящих из двух акцепторных – дикетопирролопиррольного (A1), бензотиадиазолхиноксалинового (A2) – и одного донорного – бензодитиофеного – звеньев, с различными мольными долями. Соотношения блоков A1:A2 варьировались в значениях 100:0, 25:75, 50:50, 75:25, 0:100 для полимеров P11-P15 соответственно. Были изучены влияния состава полимера на фотофизические и оптические свойства (рис. 2). Полимер P13 с соотношением звеньев 50:50 показал наивысшую эффективность 9,20% при токе короткого замыкания $J_{sc}=15,74$ мА/см², напряжении холостого хода $V_{oc}=0,86$ В и факторе заполнения $FF=0,68$, против эффективности донорно-акцепторных сополимеров P11(7,37%) и P15(8,11%). Данные результаты показывают, что статистические терполимеры – простой и перспективный подход к разработке донорных материалов для фотовольтаических приложений.

Литература

- [1] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 23, 12666-12731.
[2] M. Hosel, H. F. Dam, F. C. Krebs, *Energy Tech.*, **2015**, 3, 293-304
[3] S. Beaupré, S. Shaker-Sepasgozar, A. Najari and Mario Leclerc, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 6638-6647

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ: № 18-53-80066 (БРИКС); №18-53-45028; №18-29-23004; N18-53-53031

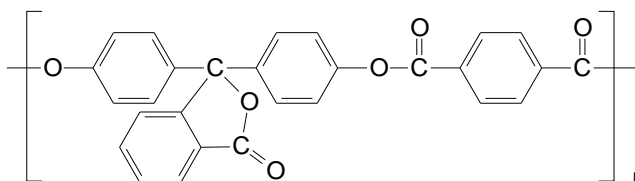
Полиарилат-полиэтиленоксидные блок-сополимеры для мембранного выделения диоксида углерода из газовых смесей

Павлюкович Н.Г., Сторожук И.П.

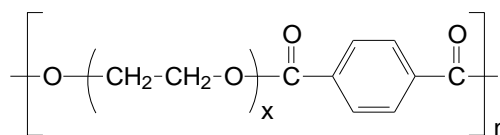
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ
E-mail: storozhuk-ip@inbox.ru

Мембранная технология выделения углекислого газа из газовых смесей является наиболее энергетически и экономически выгодной, поэтому в последние годы ведутся активные работы по созданию полимерных материалов для изготовления полых газоразделительных волокон. Такие материалы должны удовлетворять целому ряду требований, среди которых: высокая проницаемость и селективность к CO_2 , механическая прочность и устойчивость к набуханию в среде углекислого газа.

Весьма перспективным направлением создания таких материалов является синтез блок-сополимеров (БСП) содержащих блоки полиэтиленоксида, обладающего высокой селективностью к CO_2 . В данной работе были синтезированы и исследованы полиблочные БСП типа $-(\text{A})_m - (\text{B})_n-$, состоящие из блоков полиарилата (ПАР):



и блоков полиэтиленоксида (ПЭО):



где: $x=23, 45, 90, 135, 230$; $m=10 \div 30$; $n=2 \div 12$.

Исследованы зависимости проницаемости и селективности БСП по CO_2 от содержания блоков ПЭО в блок-сополимере, а также от величины молекулярных масс этих блоков (1000, 2000, 4000, 6000, 10000 Да).

Экспериментально установлено, что рост содержания блоков ПЭО в блок-сополимере приводит к увеличению и проницаемости, и селективности по отношению к CO_2 (например, селективность CO_2/N_2 возрастает почти в 2 раза при увеличении содержания блока ПЭО₁₀₀₀ с 25 до 55% масс. Подобная закономерность установлена и в отношении увеличения молекулярной массы блоков ПЭО. Так, для блок-сополимеров с содержанием блоков ПЭО 25% масс. селективность CO_2/N_2 увеличивается с 16 до 34 при возрастании массы ПЭО блоков с 1000 до 6000 Да.

Однако физико-механические свойства БСП заметно ухудшаются при фазовом разделении блоков ПАР и ПЭО, которое сопровождается кристаллизацией блоков ПЭО и зависит от величины молекулярной массы блоков ПЭО и их содержания в БСП.

Таким образом, для создания газоразделительных мембран пригодны блок-сополимеры с оптимальным соотношением газоразделительных и механических свойств. В частности, из синтезированных БСП наибольший практический интерес представляет сополимер содержащий 25% масс. блоков ПЭО с молекулярной массой 6000 Да.

Исследование особенностей процесса отверждения и трения при введении полиоксиметилена в фенолформальдегидный полимер

Панова М.О., Буяев Д.И., Каграманов Н.Д., Наумкин А.В.,
Смирнова Ю.Н., Краснов А.П.

ИНЭОС РАН, г. Москва, Россия

E-mail: krasnov@ineos.ac.ru

В представленной работе исследуется процесс разработки и трибологические свойства антифрикционной полимерной системы фенолформальдегидного полимера (ФФ) с полиоксиметиленом (ПОМ). Степень отверждения ФФ-полимеров играет первостепенную роль в их трении. Как правило, в результате традиционного отверждения в ФФ-полимере, в процессе продолжительной термообработки, формируется часто сшитая структура, что повышает термо-, теплостойкость, но резко ухудшает трибологические свойства. За счет термообработки завершается процесс формирования более сшитой поверхности в зоне фрикционного контакта при трении.

Задачей данного исследования является разработка полимерной двухкомпонентной системы ФФ+ПОМ для оптимизации процесса сшивки за счет химических методов модификации.

При использовании метода оптической микроскопии было показано, что введение дисперсного ПОМ формирует дискретную поверхность при трении ФФ композитов.

Методом масс-спектрометрического анализа были оценены температурные интервалы термодесорбции фенола и формальдегида в термообработанных образцах ФФ композитов. По доле этих сигналов в полном ионном токе было оценено и их соотношение. По температуре максимального выделения фенола определена роль полиоксиметилена в отверждении ФФ.

Введение ПОМ в композит приводит к значительному снижению этого показателя для фенола. Следовательно, ПОМ является донором формальдегида, участвующем в дальнейшем процессе отверждения.

Таким образом, методами масс спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что разработанная полимерная система обладает эффектом саморегулирования:

- при термическом воздействии бифункциональный трибостабилизатор ПОМ эффективно ускоряет процесс отверждения, что приводит к снижению выделяемого свободного фенола при эксплуатации композита.

- установлено, что при трении смеси ПОМ-ФФ-полимер количество выделяющегося продукта регулируется температурой развивающейся при трении. При возрастании скорости либо давления выделяющийся формальдегид «залечивает» образовавшиеся дефекты структуры.

Полученные данные позволяют останавливать процесс термообработки ФФ на оптимальной, для трибологических свойств, стадии. Роль ПОМ особенно важна при трении, т.к. выделяющийся формальдегид «залечивает» образовавшиеся дефектные участки сетки.

Литература

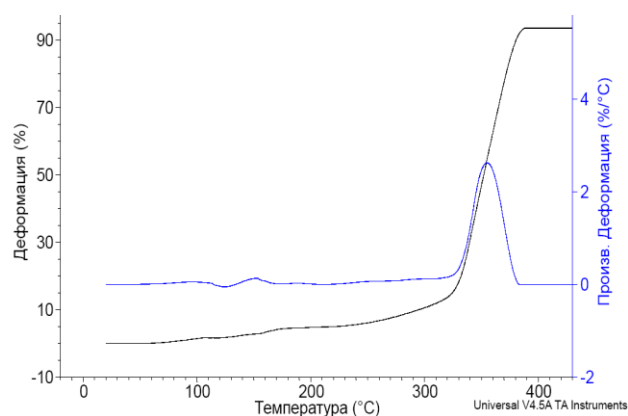
[1] Панова М.О., Краснов А.П., Наумкин А.В., Клабукова Л.Ф., Каграманов Н.Д., Буяев Д.И., Соловьева В.А., Смирнова Ю.И., *Трение и износ*, **2018**, 6 (39), 596.

Исследование термических и деформационно-прочностных свойств гибридных полимерных материалов

Пиминова К.С., Петунова М.Д., Аскадский А.А.

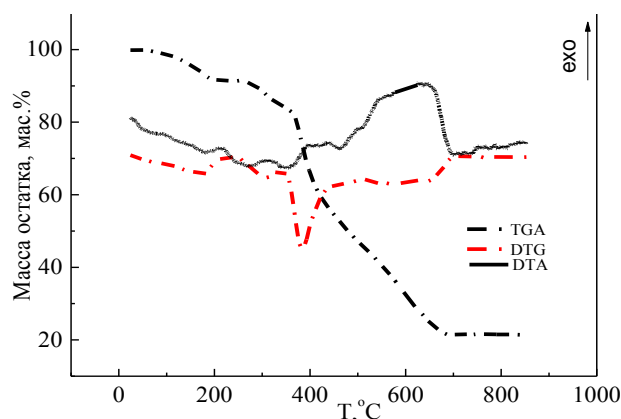
ИНЭОС РАН, Москва, Россия; E-mail: andrey@ineos.ac.ru

Получены гибридные полимерные сетки на основе полиизоцианата, 2,4-толуилеңдиизоцианата, политетраметиленоксида, эпоксидиановой смолы (ЭД-20) и жидкого натриевого стекла [1]. Рассмотрены возможности использования различных экспериментальных методов для изучения процессов формирования гибридных полимеров. Экспериментальные данные по ИК-спектроскопии подтверждают, что образующиеся гибридные полимерные продукты представляют собой полимочевины. Проведен термический анализ (ТМА) для оценки температурной устойчивости конечных полимеров различного химического строения и получены зависимости деформации от температуры для гибридных полимеров. Установлено, что при стехиометрическом соотношении исходных компонентов (изоцианат, полиэфир, эпоксидиановая смола) термомеханическая кривая



имеет значительное видоизменение по сравнению с теми образцами, в исходном составе которых тот или иной компонент содержался в избытке; термическая деструкция такой системы протекает выше 350°C. Также получена информация о термической устойчивости гибридных материалов по данным ТГА, ДТА и ДТГ. Показано, что термическая деструкция для системы, полученной также при стехиометрических соотношениях компонентов, протекает при более

высоких температурах (температура увеличивается более чем на 60°C, по сравнению с другими образцами). Температурная зависимость ДТА показывает наличие экзотермического эффекта,



который связан как с термическим разложением полимера, так и с реакцией отверждения эпоксидной смолы и образованием армирующей сетки на основе SiO₂. Деформационно-прочностные свойства образцов гибридных материалов также показывают взаимосвязь химической структуры образующейся сетки от соотношения массовых долей исходных компонентов. При их стехиометрии модуль упругости образца достигает 950 МПа, в то время как для систем,

содержащих избыток олиго-диола в исходной смеси, его значение резко снижается до 30 МПа. Показано влияние неорганической составляющей (жидкого натриевого стекла) на изменение структурных особенностей образующихся сеток и их влияние на конечные свойства материалов [2].

Литература

- [1] Петунова М.Д., Езерницкая М.Г., Пиминова К.С., Кравченко Т.П., Аристов В.М., Мацевич Т.А., Аскадский А.А. *Пластические массы*. 2018, №3-4, С.3-8.
 [2] Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Ушакова Г.Г. *Известия КазГАСУ*. 2010, №2(14), С.273-277.

**Изучение влияния жесткости на величину
межмолекулярного расстояния в гребнеобразных полимерах
с полярными группами**

Пискунов О.С.^a, Максимова О.Г.^a, Егоров В.И.^a, Максимов А.В.^a

Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия

E-mail: og62@mail.ru

Для исследования переходов полимеров с полярными группами из стеклообразного в высокоэластичное в рамках концепции Журкова [1] будет представлена модель полимерной сетки, являющаяся синтезом континуального и дискретного подходов. Предполагается, что участок цепи с заданной жесткостью не выходит за пределы цилиндрической области, размеры которой самосогласованно определяются при моделировании расположения полярных групп методом Монте-Карло. Учтено, что возможные ориентации полярных групп определяются средней вытянутостью цепи, так как они жестко связаны с основной цепью (остовом макромолекулы). В то же время, средняя вытянутость макромолекулы и ее энтропия зависит от жесткости цепи на изгиб и радиуса трубки [2]. Полимерная цепь рассматривалась в рамках модели Херста-Харриса, а полярные группы – на основе решеточной модели на тетрагональной решетке. В докладе будет представлен метод решения задачи самосогласования.

Проведенные расчеты показали, что зависимость свободной энергии в рассматриваемой модели от межцепного расстояния имеет два минимума. Первый минимум характеризуется упорядочением полярных групп, второй – их разупорядоченным расположением. Глубина и положения минимумов зависят от температуры, жесткости цепи на изгиб, модуля дипольного момента полярной группы и глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса.

Получены значения энергетических барьеров, которые необходимо преодолеть для осуществления перехода из высокоэластичного в стеклообразное состояние в зависимости от жесткости цепи и температуры. В докладе будут приведены зависимости межмолекулярного расстояния при различных значениях жесткости цепи.

Литература

[1] А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир. 2009.

[2] М. Дой, С. Эдвардс. Динамическая теория полимеров. М.: Мир. 1988.

Конденсация кремнийорганических силоксанолов в среде жидкого аммиака

Анисимов А.А.^а, Польщикова Н.В.^а, Высочинская Ю.А.^а, Задер П.А.^б, Никифорова Г.Г.^а,
Перегудов А.С.^а, Бузин М.И.^а, Щеголихина О.И.^а, Музафаров А.М.^а

^а *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ*

^б *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ*

E-mail: cherkun4ik@gmail.com

В последние годы возросший интерес к сверхкритическим жидкостям обусловлен их высокой диффузионной способностью, позволяющей увеличить концентрации реагентов и снизить вязкость реакционных систем, а, следовательно, повысить качество и производительность химических процессов. К таким широко используемым флюидам относится аммиак – одно из базовых соединений современной химической промышленности, самый распространенный продукт связывания атмосферного азота. Сфера его использования и распространения огромна, в том числе аммиак используется при синтезе кремний-азот-содержащих соединений - силизанов.

Нам представляется интересным исследовать эффективность использования аммиака в качестве активной среды для процессов конденсации кремнийорганических силоксанолов и полисилоксанолов. Можно предположить, что помимо растворения исходных реагентов и сольватации силоксанольных групп, аммиак будет также и катализатором конденсации этих групп и их стабилизатором в зависимости от условий проведения реакции.

В данной работе была исследована конденсация дифенилсиландиола, а также различных циклических силоксанполиолов, таких как цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол, цис-гексафенилциклогексасилоксангексаол и трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаол в среде жидкого аммиака. Конденсацию проводили в автоклаве (Схема 1):

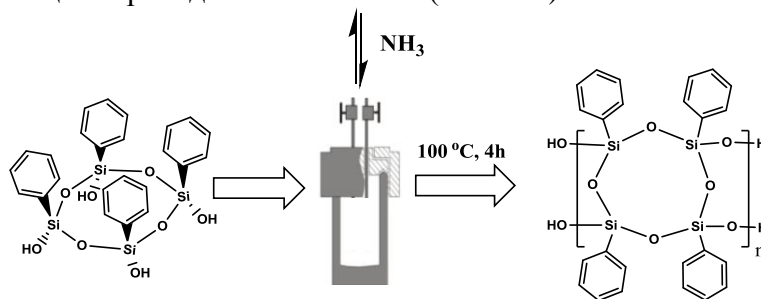


Схема 1.

Было изучено влияние условий проведения реакции на образование растворимых полимерных продуктов, содержащих остаточные силоксанольные группы, которые возможно в дальнейшем использовать для последующей модификации синтезированных полимеров. Все полученные соединения охарактеризованы методами ГПХ, ЯМР-¹H, ²⁹Si-спектроскопии, ТГА, ДТА и другими.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 19-03-00692)

Новый подход к получению лестничного огнестойкого волокна семейства «лола»

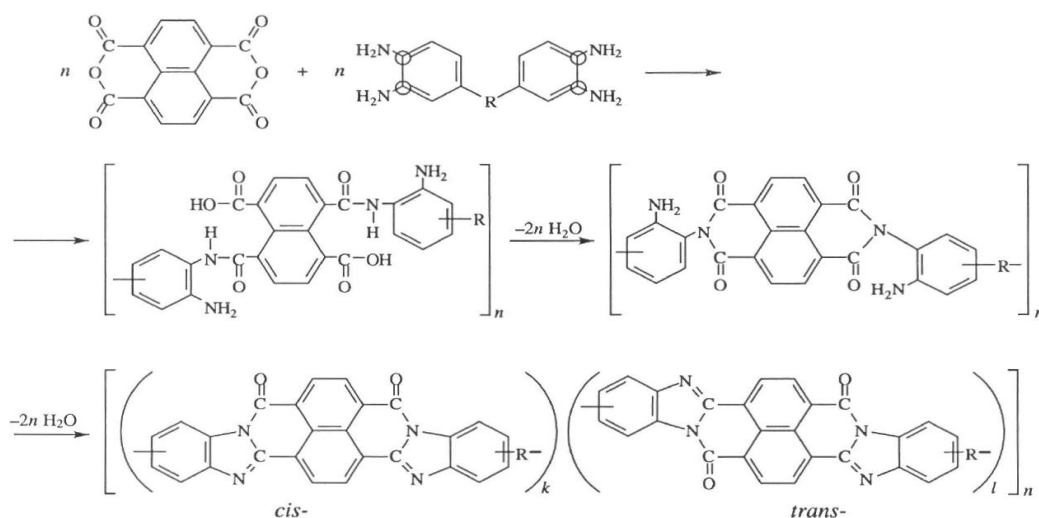
Пономарев И.И.^a, Теренин В.И.^b, Волкова Ю.А.^a, Пономарев Ив.И.^a, Разоренов Д.Ю.^a,
Скупов К.М.^a, Варфоломеева Л.А.^b, Кузин М.С.^b, Скворцов И.Ю.^b

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

^{bc} Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

E-mail: gagapon@ineos.ac.ru

Уникальные теплофизические свойства и рекордная для органических полимеров термо-, тепло- и огнестойкость присущи частично-лестничным полинафтоилен-бензимидазолам (ПНБИ) на основе ароматических тетрааминов и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. В 60-70-е годы XX века пряжением из растворов ПНБИ в серной кислоте в США и СССР были разработаны технологии производства уникальных волокон, получивших в литературе аббревиатуры ВВВ, ВВЛ и «лола» [1]. Синтез ПНБИ проводился одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в среде полифосфорной кислоты при температурах 180-200 °С в течение 8-10 часов. Процесс проводился в специальной кислотоупорной аппаратуре, был энергозатратным и сопровождался большим количеством кислотных стоков. Несмотря на это пилотное производство волокна «лола» достигало 1 т/год, но было закрыто при распаде СССР. В настоящей работе предприняты усилия по восстановлению условий получения волокон типа «лола» экологически чистым и неэнергозатратным методом с использованием растворов форполимеров на основе 3',3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты в среде N-метилпирролидона по схеме:



Молекулярные массы форполимеров в N-МП, измеренные методом седиментации, достигают 90 кДа, прочность термообработанных волокон 20 сН/текс при удлинении 14%, а их КИ 60.

Литература

[1] Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. Конкина А.А. М.: Химия, 1978, с. 112-130.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 18-29-17062/18-(МК).

Кремнийсодержащие полиакрилонитрилы – перспективные прекурсоры для углеродных волокон

Попова Н.А.^a, Молоткова Н.Н.^b, Кузнецова М.Г.^a, Мадоян А.М.^c, Степанов Г.В.^a, Грачев А.А.^a, Бровкина Е.Ю.^a, Алексеева Е.И.^a, Драчев А.И.^a, Стороженко П.А.^a

^aАО Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений”, Москва, Россия

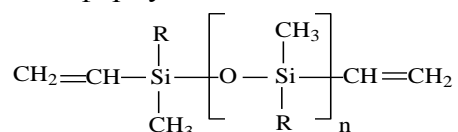
^bИнститут пластмасс им. Г.С.Петрова, Москва, Россия

^cМосковский технологический университет, Москва, Россия

E-mail: popova-n@yandex.ru

Несмотря на уже имеющуюся и хорошо развитую сырьевую базу для получения углеродных волокон (УВ) в виде полиакрилонитрила (ПАН), целлюлозы и нефтяного пека, продолжают поиски и изучение новых прекурсоров УВ, таких, например, как лигнин, полиэтилен, фенилен-виниленовые полимеры, а также модификация традиционных прекурсоров с помощью различных модифицирующих добавок. В частности, показано [1], что введение кремнийорганических добавок в прядильные растворы целлюлозы позволяет ускорить процессы окисления и пиролиза исходных волокон, а также повысить механические характеристики УВ в 1,5-2 раза.

В настоящей работе исследована реакция взаимодействия винилзамещенных силоксанов формулы



, где n=1, 2, 3, 8-10, R= CH₃, CH=CH₂.

с полиакрилонитрилом, полученным сополимеризацией акрилонитрила и метилакрилата (в соотношении 95:5) [2]. Было установлено, что дивинилгексаметилтрисилоксан (n=2, R=CH₃) и дивинилоктаметилтетрасилоксан (n=3, R=CH₃) проявляют низкую активность в данной реакции, что можно объяснить склонностью к формированию циклических структур и экранированием винильных групп. При использовании в качестве исходных соединений дивинилтетраметилдисилоксана (n=1, R=CH₃) и винилметилолигосилоксанов с концевыми (n=8-10, R=CH₃) и боковыми (n=8-10, R=CH₃, CH=CH₂) винильными заместителями были синтезированы поликремнийакрилонитрилы, содержащие силоксановые звенья. Строение полимеров изучено методами ЯМР (¹H, ¹³C, ²⁹Si) и ИК-Фурье спектроскопии. В результате исследования строения исходного и модифицированных ПАН в процессе окисления при температурах 210-300⁰С было установлено, что проведенная модификация позволяет ускорить процесс термоциклической стабилизации полимеров и понизить его температуру.

Литература:

- [1] P. Olry, H. Plaisantin, S. Loison, R. Pailler (Snecma Propulsion Solide), US2002182139, 2002; b) H. Plaisantin, R. Pailler, A. Guette, M. Birot, J.-P. Pillot, G. Daude, P. Olry, J. Mater. Sci. 2006, 41, 1959 – 1964.
[2] Попова Н.А., Степанов Г.В., Драчев А.И. // Патент РФ 2639865. 2017.

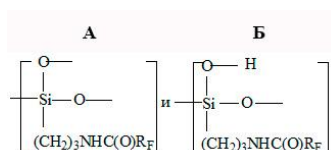
Композиции Фторсам-39 с фторкаучуками СКФ-26 и СКФ-32

М.Ю Попович, С.П. Круковский, А.М. Сахаров

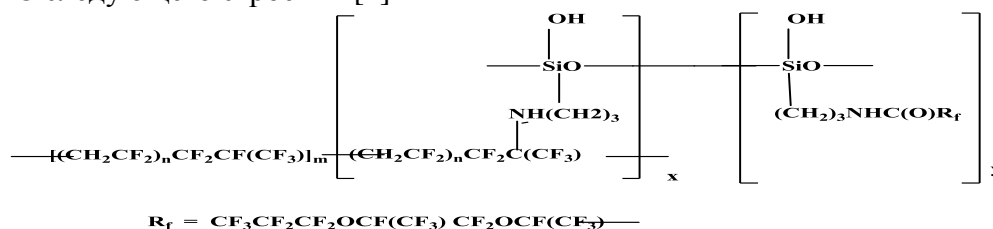
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Тел. 8-499-1356379, 8-499-1354142, e-mail: yar@ioc.ac.ru, as@zelinsky.ru

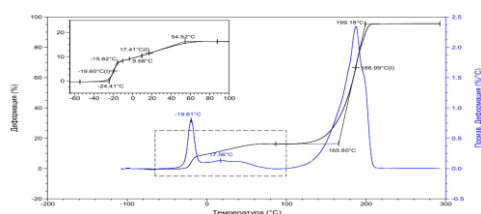
При взаимодействии мономера Фторсам-39 (триэтоксисилилпропиламид перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксаноновой кислоты) с влагой воздуха (20-100 °С) образуются бесцветные, твердые, аморфные, плавкие, прозрачные полимеры с T_g 200-230 °С и T_f 250-270 °С. Эти полимеры представляют собой полисилоксаны разветвленного строения, состоящие из звеньев А и Б.



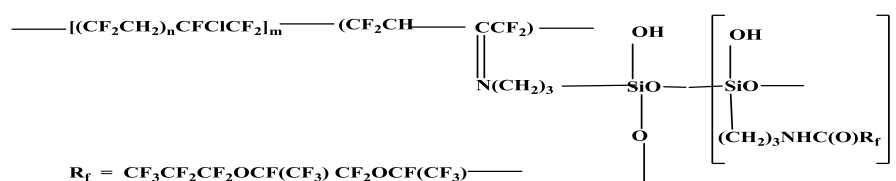
Поскольку полимеры Фторсам-39 не растворяются ни в органических, ни во фторорганических растворителях, то композиции получали при поликонденсации мономера Фторсам-39 в присутствии фторкаучуков и АГМ-9 в качестве катализатора и сореагента. При взаимодействии с СКФ-26 были получены полимеры с T_g -20 °С и T_f =187 °С следующего строения [1]



На рисунке приведены данные термомеханического анализа композиции состава Фторсам-39:СКФ-26(ОНМ):АГМ-9 = 40:54:6 (% мас.).



При взаимодействии с СКФ-32 были получены полимеры с T_g -19,6 °С и T_f =288°С следующего строения:



[1] А.М. Сахаров, М.Ю. Попович, С.П. Круковский. Известия АН, Сер. Хим. (в печати).

Синтез и диэлектрические свойства плёнок поликонденсационного эпоксидного композита с наночастицами TiO_2 .

Рабенко Е.В.^a, Богданова Л.М.^a, Шершнёв В.А.^a, Джардималиева Г.И.^a, Новиков Г.Ф.^{a,b}

^a *Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия*

^b *МГУ, Москва, Россия*

E-mail: bogda@icp.ac.ru

Композиционные материалы на основе эпоксидных матриц характеризуются высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами и находят широкое применение в различных отраслях техники. В данной работе представлены результаты синтеза и исследования влияния наночастиц (НЧ) TiO_2 на температурную зависимость сквозной проводимости пленок эпоксидных нанокомпозитов (ЭНК), синтезированных по поликонденсационному механизму путём отверждения эпоксидного олигомера диамином.

Плёнки ЭНК толщиной 80-100 мкм получали на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, 4,4'-диаминодифенилметана (ДДМ) как отвердителя и НЧ TiO_2 (в концентрациях 0.2 – 2.5 масс.%), полученных плазмохимическим методом. НЧ TiO_2 ($d_{\text{ср.}}=46$ нм) добавляли к смеси ЭД-20 и ДДМ и диспергировали в ультразвуковой ванне (мощность 35 кГц) в течение 30 мин. Смесь заливали между стёклами, предварительно обработанными антиадгезивом, и помещали в терморегулируемый шкаф для отверждения по ступенчатому температурному режиму (90°C -3 часа) + (160°C -3 часа). Температуру стеклования, T_g , определяли методом ДСК на приборе Mettler Toledo Star System при скорости нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. T_g изменялась в области 157 - 179 $^\circ\text{C}$.

Диэлектрические измерения проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре «Novocontrol» в диапазонах частот $f=10^{-2}$ - 10^5 Гц и температур от -140 до 180 $^\circ\text{C}$. Показано, что на зависимостях наблюдается сложная картина, состоящая из сквозной проводимости σ_{dc} и дипольной релаксации с ярко выраженным релаксационным пиком. Для разделения вкладов σ_{dc} и дипольной релаксации использовали математический фиттинг суммой двух функций Гаврильяка – Негами. Температурная зависимость σ_{dc} в области ниже T_g представляла собой аррениусовскую с энергией активации порядка 1.5 эВ. Выше T_g наблюдались не аррениусовские зависимости, как и для случая ЭНК, полученных по полимеризационному механизму. [1]. Такие зависимости, по-видимому, обусловлены изменением механизма проводимости после "замораживания" ионной подвижности при температурах $< T_g$. Таким образом, показано, что обнаруженная температурная зависимость σ_{dc} наблюдается для ЭНК, синтезированных как по полимеризационному, так и по поликонденсационному механизмам, и, следовательно, не зависит от механизма отверждения.

Литература

[1] Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В. и др. *Высокомолекулярные соединения. А.* **2017**, 59(5), 447.

Работа выполнена с использованием УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света» в рамках госзаданий №0089-2019-0010 и №0120105.

Полиуретановые иономеры на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты

Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Закиров И.Н., Давлетбаев Р.С., Емелина О.Ю.

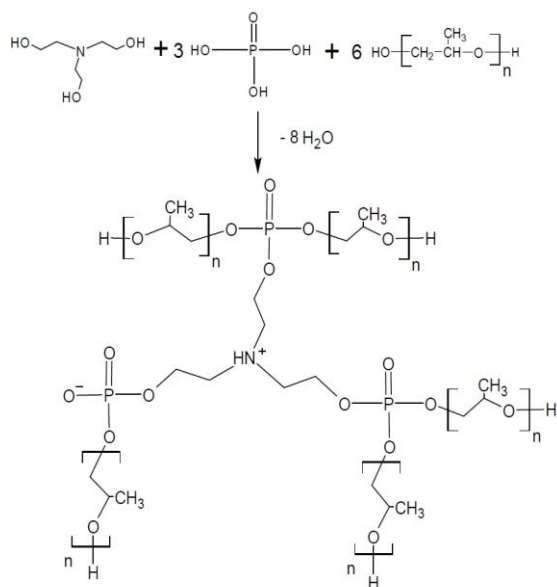
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

E-mail: sazonov.oleg2010@gmail.com

Существует множество способов получения эфиров *орто*-фосфорной кислоты (ЭФК). Наиболее широко используемым фосфорилирующим агентом для спиртов является оксихлорид фосфора, характерной особенностью которого является высокая токсичность и сложность управления химическим процессом. Применение для получения ЭФК доступной и малотоксичной *орто*-фосфорной кислоты ограничено в связи с её низкой реакционной способностью в отношении гидроксилсодержащих соединений. Реакция этерификации здесь, как правило, протекает при высоких температурах и низких давлениях.

Прямая конденсация *орто*-фосфорной кислоты и гидроксилсодержащих соединений при относительно низких температурах оказалась возможной путем воздействия на реакционную систему эквимольных *орто*-фосфорной кислоте количеств триалкиламинов [1-2].

В данной работе на основе *орто*-фосфорной кислоты, триэтанол-амина и полиоксипропиленгликоля / полиоксиэтиленгликоля были получены аминоэфиры *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК) (рис.).



Исследование процесса этерификации и химического строения АЭФК проводили с использованием титриметрического анализа, ИК-спектроскопии, измерений динамической вязкости и динамического светорассеяния. Было установлено, что реакционный процесс сопровождается образованием терминированных гидроксильными группами гиперразветвлённых АЭФК.

Иономерная природа и полифункциональность по гидроксильным группам АЭФК оказали значительное влияние на адгезионные и физико-механические характеристики полиуретанов, получаемых на их основе.

Рис. Схема формирования АЭФК ($n \sim 17$)

Литература

- [1] Sakakura A.; Katsukawa M.; Hayashib T.; Ishihara K. *Green Chemistry*, **2007**, 9, 1166–1169.
[2] Sakakura A.; Katsukawa M.; Ishihara K. *Organic letters*, **2005**, 7(10), 1999-2002.

Некоторые особенности синтеза полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода

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

^аИНЭОС РАН, Москва, Россия

^бИОХ РАН, Москва, Россия

E-mail: ernest@ineos.ac.ru

Сверхкритический диоксид углерода (СК CO₂) – сжатый газ, основная среда «зеленой химии», в настоящее время широко применяется как экстрагент, растворитель, пластификатор *in situ*, транспортная среда для функциональных добавок, пороген и даже катализатор. СК CO₂ используют также как среду для органического синтеза низкомолекулярных веществ и полимеров, главным образом как альтернативу токсичным органическим растворителям и для получения высокочистых продуктов, которые особенно необходимы в медицине, пищевой и косметической индустрии, электронике и др. Наряду с общими закономерностями, синтез в СК CO₂ имеет некоторые специфические особенности. В представленном докладе рассматриваются преимущества СК CO₂ как растворителя и особенности этого флюида как среды для различных методов синтеза полимеров.

Для радикальной полимеризации в СК CO₂: вопросы растворимости, активность инициаторов, специфические свойства полимеров, на примере ПАН;

для анионной полимеризации: ингибирующие свойства СК CO₂, возможности проведения полимеризации, конкуренция за активный центр, на примере этил- α -цианакрилата;

для координационно-анионной полимеризации: мольное соотношение мономеров и переход в сверхкритическое состояние, характеристики полимеризации в сравнении с органическим растворителем, фазовый переход и строение главной цепи, карбонизация активных центров, давление как фактор контроля степени конверсии, окись алкилена – мономер и растворитель, на примере синтеза алифатических поликарбонатов и их терполимеров;

для поликонденсации: проблема растворимости, синтезированные полимеры и вклад ИНЭОС РАН, СК CO₂ как катализатор, вопросы гетерогенности и методы преодоления ограничения по ММ, пластифицирующий эффект СК CO₂ и его влияние на снижение T_g полимеров и депрессию T_{пл} мономеров, на примерах синтеза ароматических ПИ, полиарилатов и др. полимеров.

Делокализация атома и критерий стеклования

Сандитов Д.С.^{a,b}, Дармаев М.В.^a, Машанов А.А.^a, Сангадиев С.Ш.^a

^a Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, Россия

^b Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, Россия

E-mail: sanditov@bsu.ru

Делокализация атома – его предельное смещение из равновесного положения [1,2] – служит необходимым условием реализации вязкого течения стеклообразующего расплава. Замораживание процесса делокализации атома приводит к прекращению текучести и к переходу в стеклообразное состояние, когда энергия тепловых колебаний решетки, отнесенная к атому, становится равной или меньше энтальпии делокализации атома ΔH_e , откуда следует условие стеклования

$$\Delta H_e = \frac{i}{2} kT_g$$

Энтальпия ΔH_e равна работе по смещению атома, совершаемой против внутреннего p_i и внешнего p давлений

$$\Delta H_e = (p_i + p)\Delta v_e = \Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e$$

где $\Delta \varepsilon_e = p_i\Delta v_e$ – энергия делокализации атома, Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для предельного смещения атома. Из приведенных соотношений получаем выражение

$$\Delta \varepsilon_e = \frac{i}{2} kT_g - p\Delta v_e$$

Температурная зависимость вязкости стеклообразующего расплава успешно описывается обобщенным уравнением Енкеля [1]

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp \left(\frac{D}{T} \right) \right]$$

Из вывода этого уравнения с привлечением модели делокализованных атомов [1]

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{\Delta F_\infty}{kT} + \frac{\Delta v_e}{v} \left[\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT} \right) - 1 \right] \right\}$$

следует, что постоянная D однозначно связана с энергией $\Delta \varepsilon_e$ (k – постоянная Больцмана): $\Delta \varepsilon_e = kD$.

Величина $\Delta \varepsilon_e = kD$, определенная из данных о D , (у аморфных полимеров и стекол) линейно зависит от температуры стеклования T_g , что подтверждает предлагаемый критерий стеклования.

Литература

[1] Sanditov D.S.; Ojovan M.I. *Physica B*. **2017**, 523, 96.

[2] Сандитов Д.С. *ЖЭТФ*. **2016**, 150, 3(9), 501.

Поперечная деформация и нелинейность межмолекулярного взаимодействия в аморфных полимерах и неорганических стеклах

Сандитов Д.С.^{a,b}, Машанов А.А.^a, Дармаев М.В.^a

^a Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия

^b Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

E-mail: sanditov@bsu.ru

Коэффициент Пуассона μ , который иногда называют коэффициентом поперечной деформации, равен отношению поперечной деформации к эго продольному удлинению при одноосном растяжении

$$\mu = -\left(\frac{\Delta r}{r}\right) / \left(\frac{\Delta l}{l}\right)$$

В последнее время найдены изотропные полимеры на основе пенопласта, у которых экспериментально наблюдается поперечное расширение ($\Delta r > 0$) при одноосном растяжении, т.е. $\mu < 0$, что, вообще говоря, противоречит здравому смыслу [1]. Наряду с этим обнаружена однозначная связь μ с параметром Грюнайзена γ_D , характеризующим нелинейность межатомного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки (см. [2]). Эти и другие вопросы, касающиеся физического смысла коэффициента Пуассона, обсуждаются в данном сообщении с привлечением модели БРБ (Берлина-Ротенбурга-Басэрста) [1].

Показано, что микроскопический параметр

$$\lambda = \frac{a_n}{a_t},$$

где a_n и a_t – нормальная и тангенсальная жесткости межатомных связей, входящих в формулу БРБ

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda},$$

является однозначной функцией параметра Грюнайзена. Величина λ зависит от плотности поперечных связей n , определяемой как число валентных связей на один катион. У линейных структур (резина, полистирол), имеющих связанность 2 (два аниона, связанных с катионом вдоль цепи) $n = 0$ и $\mu \approx 0.4$. Для линейно-разветвленных структур со связанностью 3 (P_2O_5 , B_2O_3) имеем $n = 1$ и $\mu \approx 0.3$. Для структурных сеток (SiO_2) $n = 2$ и $\mu \approx 0.15$.

На данном этапе приходится допускать зависимость коэффициента Пуассона от ангармонизма, что требует в дальнейшем детального исследования. Вопрос касается общей проблемы взаимосвязи линейных (гармонических) и нелинейных (ангармонических) свойств твердых тел.

Литература

[1] Берлин А.А.; Ротенбург Л.; Басэрст Р. *Высокомолек. соед. Б.* **1991**, 33(8), 619.

[2] Сандитов Д.С. *Высокомолек. соед. А.* 2016, 58(5), 484.

Синтез пиридилфениленовых дендримеров с ферроценовыми фрагментами

Серкова Е.С., Чамкин А.А., Болдырев К.Л., Шифрина З.Б.

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

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

Металлоорганические дендримеры привлекают внимание исследователей благодаря своему потенциальному применению в катализе, молекулярной электронике, а также в качестве сенсоров ионов [1,2].

В настоящей работе разработан подход к синтезу ферроценилсодержащих пиридилфениленовых дендримеров (Рис. 1), состоящий в присоединении по реакции Дильса-Альдера нового циклопентадиенона с ферроценовыми группами к этинильным связям исходной молекулы. Чистота и структура полученных дендримеров подтверждена методами гель-проникающей хроматографии, спектроскопии ЯМР и MALDI-ToF спектрометрии.

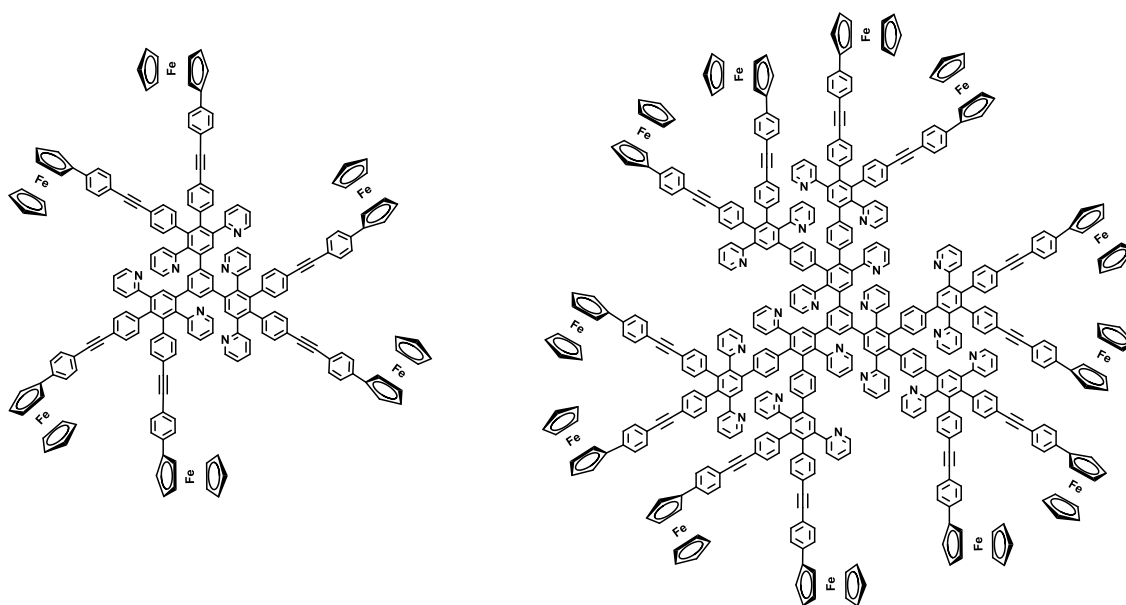


Рис. 1. Дендримеры I и II поколения с ферроценовыми фрагментами на периферии.

Литература

- [1] Didier Astruc, Cátia Ornelas, Jaime Ruiz. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41(07), 841–856.
 [2] Didier Astruc. *Nature Chemistry.* **2012**, 4, 255–267.

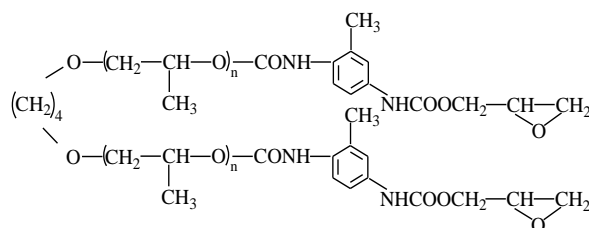
Эпоксидное покрытие с повышенной деформацией при отрицательных температурах

О.И. Сидоров, С.А. Капустин, Н.И. Сидорова, В.И. Елизаров

ФГУП «ФЦДТ «Союз»

E-mail: soyuz@fcdt.ru

Для защиты высоконаполненных полимерных композиций (ВПК) от воздействия тепловых и механических нагрузок разработано термозащитное покрытие на основе низкомолекулярного полиэфируретанового каучука с концевыми группами ППГ-3А:



и смеси эпоксидных олигомеров, ароматического аминного отвердителя, минерального наполнителя с полифосфатом аммония и ускорителя отверждения резорцина [1], обеспечивающее работоспособность ВПК в широком температурном диапазоне и имеющее повышенные деформационные характеристики при отрицательных температурах.

Выбор соотношения между компонентами в покрытии на основе низкомолекулярного каучука ППГ-3А проведен на основании исследований реологических характеристик компаунда на основе каучука ППГ-3А и механических характеристик покрытия. Изучена реокинетика отверждения компаунда на основе анализа кинетики изменения его вязкости при различных температурах, изучена кинетика отверждения компаунда по изменению модуля упругости при сжатии при температуре 60 °С, определены механические характеристики покрытия при различных температурах.

Описание зависимости вязкости (η) компаунда от температуры (T) и времени (τ) осуществляли с помощью следующего выражения:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_{\eta}/RT) \exp[k_{\infty} \exp(-E_k/RT) \tau]$$

где η_{∞} , k_{∞} , константы; E_{η} , E_k , эффективные энергии активации процессов вязкого течения и отверждения; R – универсальная газовая постоянная.

Рассчитанные на основе экспериментальных данных константы процессов вязкого течения и отверждения компаунда имеют следующие значения: $\eta_{\infty} = 1,25 \cdot 10^{-16}$ Па·с, $k_{\infty} = 6,10 \cdot 10^{10}$ мин⁻¹, $E_{\eta} = 97,7$ кДж/моль, $E_k = 74,4$ кДж/моль, которые позволяют построить диаграмму «вязкость-температура-время» и определить оптимальные параметры его переработки. Время отверждения компаунда на основе каучука ППГ-3А, определенное по изменению модуля упругости при сжатии, составляет 6 часов при 60 °С, деформация покрытия при - 50°С составляет 4,6%.

Термозащитное покрытие для ВПК прошло испытания с положительным результатом при циклическом изменении температуры в диапазоне от -65 °С до +65 °С.

Литература

[1] O.I. Sidorov, S.A. Kapustin, A.A. Zhurba, N.I. Sidorova, V.I. Elizarov. A thermal protective compound elastic at negative temperatures. Polymer Science, Series D, **2018**, vol 11, No. 4, pp. 393-396.

Оптимизация условий селективного каталитического гидрирования многофункциональных оксигенатов

Ярославцева А.Е.^а, Симакова И.Л.^б

^а Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск, Россия

^б Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

E-mail: simakova@catalysis.ru

α,β -Ненасыщенные альдегиды являются ценными интермедиатами в различных реакциях конденсации, например, альдольной конденсации, конденсации Гербе-Марковникова [1]. Парциальное гидрирование α,β -ненасыщенных альдегидов может привести к образованию нескольких продуктов – ненасыщенного спирта или насыщенного альдегида в зависимости от природы металла и растворителя. Например, для гидрирования кротонового альдегида был ранее установлен ряд активности образования кротилового спирта: Os > Ir > Ru > Rh = Pt = Pd [2].

Цель работы - исследование реакции гидрирования кротонового альдегида в полярном (этанол) и неполярных растворителях (диоксан, декан) на металлах VIII группы.

Серия катализаторов 4% Pd/C, 3% Ir/Al₂O₃, 4% Ir/C приготовлена методом пропитки хлоридами металлов с последующей сушкой (110°C, 17 час) и восстановлением в H₂. Гидрирование проводили в автоклаве при T=60-100°C и pH₂=5,4-12 атм. Количественный анализ продуктов реакции осуществляли методом ГЖХ на приборе «Хромос ГХ-1000» (ПВД, ВР20), идентификацию продуктов методом хромато-масс-спектрологии на Agilent 5973N EI/PCI (VF-5ms).

Найдено, что в присутствии Pd/C и Ir катализаторов в неполярных растворителях наблюдается преимущественное образование бутаналь, тогда как в этаноле часть бутаналь расходуется по маршруту образования диэтилацеталя (ДЭАБ) (до 11%) (Схема 1). Увеличение давления водорода мало влияет на скорость реакции и селективность температуры от 60 до 100°C, оказывают существенное влияние на выход ДЭАБ (Рис. 1).

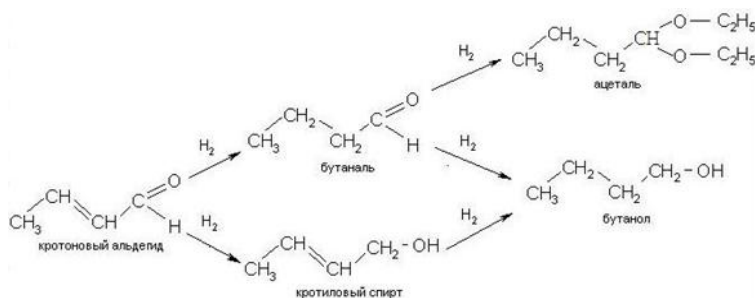


Схема 1. Схема реакции гидрирования кротонового альдегида в этаноле.

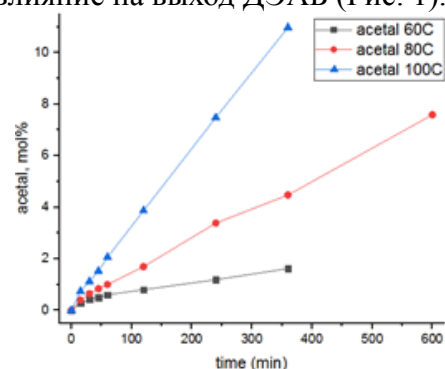


Рис. 1. Влияние температуры на выход ДЭАБ.

Литература

[1] Panchenko V.N.; Paukshtis E.A.; Murzin D.Yu.; Simakova I.L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 13310.

[2] Gallezot P.; Richard D. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, *40(1&2)*, 81.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ No 18-53-45013 ИНД а.

Гидрирование технической леволиновой кислоты на Ru/C: подавление маршрута полимеризации

Симонов М.Н.^а, Демидова Ю.С.^а, Приходько С.А.^а, Ярославцева А.Е.^б, Симакова И.Л.^а

^а *Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*

^б *Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск, Россия*

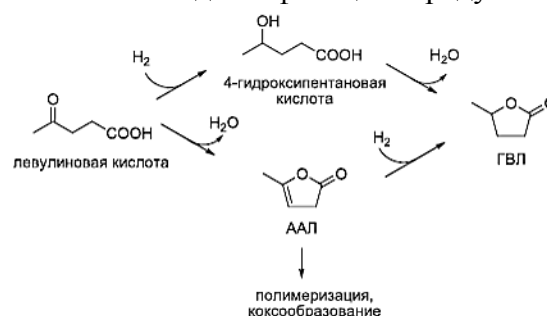
E-mail: simakova@catalysis.ru

Комплексная переработка древесины и ее отходов направлена на увеличение выхода ценных органических соединений при снижении общих затрат на их производство. Одним из таких соединений, получаемых кислотным гидролизом растительного сырья, является леволиновая кислота (ЛК), на базе которой синтезируют широкий спектр ценных коммерческих соединений, например, γ -валеролактон (ГВЛ), применяемый в качестве топливных добавок, компонентов дизельного и реактивного топлив. Для увеличения выхода ЛК лигноцеллюлозу подвергают предварительной активации, которая существенно изменяет физико-химические свойства сырья за счет разрушения надмолекулярной структуры лигноцеллюлозной матрицы, снижения степени кристалличности целлюлозы и разрушения структуры лигнина. Наряду с процессами деполимеризации биомассы и ее кислотного гидролиза большое внимание уделяется оптимизации методов и условий синтеза катализаторов гидрирования технической ЛК, полученной со стадии кислотного гидролиза растительных отходов, в ГВЛ. В зависимости от параметров катализатора реализуются следующие маршруты: через 4-гидроксипентановую кислоту или образование альфа-Ангелика лактона, приводящее к образованию большого количества побочных продуктов полимеризации [1].

Цель настоящей работы - разработка эффективных подходов к синтезу катализаторов селективного гидрирования ЛК в ГВЛ на основе Ru/C (Схема).

Серия Ru катализаторов приготовлена методом пропитки (i) и коллоидным методом (ii) с последующей иммобилизацией наночастиц Ru на углеродные носители различной морфологии [2,3]. Процесс формирования наночастиц Ru и их стабильность в зависимости от температуры восстановления, концентрации RuCl_3 и соотношения Ru/ПВП исследовали методами ЭСДО, РФЭС и ПЭМ. Гидрирование ЛК проводили в автоклаве ($T=180^\circ\text{C}$; $p_{\text{H}_2}=25$ атм). Количественный анализ и идентификацию продуктов реакции выполняли методом ГЖХ на «Хромос ГХ-1000» (BP20).

Найдены оптимальные условия синтеза Ru/C катализаторов. Показано, что коллоидный метод позволяет синтезировать и иммобилизовать наночастицы Ru с заданным размером и обеспечивает 100% селективность по ГВЛ.



Литература

[1] Yan Z.; Lin L.; Li S. *Energy & Fuels*. **2009**, 23, 3853.

[2] Simakova I.L.; Demidova Yu.S.; Gläsel J.; E.V. Murzina, D.Yu. Murzin et al. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 8490.

[3] Demidova Yu.; Simakova I.; Schubert T.; Murzin D.Yu. *Mater. Today*, **2017**, 4, 11364.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ No 18-53-45013 ИНД а.

Получение и термическая обработка полимерных платинированных углеродных электроспиннинговых нановолокон

Скупов К.М.^a, Пономарев И.И.^a, Жигалина О.М.^b, Модестов А.Д.^c, Наумкин А.В.^a,
Пономарев Ив.И.^a, Басу В.Г.^b, Разоренов Д.Ю.^a, Волкова Ю.А.^a

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

^b Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

^c Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

E-mail: kskupov@ineos.ac.ru

Дальнейшее повышение электрохимических характеристик топливных элементов на протонпроводящих полимерных мембранах зависит от получения новых функциональных материалов с повышенной устойчивостью для мембранно-электродного блока.

Большинство коммерческих электродов производятся из материалов на основе сажи, которая склонна к деградации при высоких рабочих температурах в кислотной среде. Широко известно, что углеродные наноструктурированные материалы, например, такие как углеродные нановолокна (УНВ), обладают повышенной устойчивостью по сравнению с сажей, их использование в качестве носителя металлического электрокатализатора направлено на повышение стабильности электродов топливного элемента. [1]

Электроспиннинг является одним из лучших методов получения полимерных нановолокон. [2] С помощью электроспиннинга нановолокна могут быть получены из полимерных растворов, в частности из раствора полиакрилонитрила. Маты УНВ получены после проведения окисления на воздухе (250-350 °С) и пиролиза в вакууме (900-1200 °С). Ранее нами было показано, что пиролизованные электроспиннинговые УНВ в виде целостного мата являются пригодными для использования в качестве носителя платинового электрокатализатора для газодиффузионного электрода топливного элемента. [3, 4]

Исследование влияния изменения параметров нанесения платины и термической обработки Pt/УНВ на морфологию и электрохимически активную площадь поверхности платины (ЭАПП) проводилось методами электронной микроскопии и циклической вольтамперометрии соответственно. Было показано, что увеличение температуры термической обработки Pt/УНВ до 500 °С приводит к увеличению ЭАПП для игольчатой Pt и к уменьшению для мелкой сферической Pt. Данный эффект подтверждается данными электронной микроскопии, которые свидетельствуют о стабильности игольчатых форм и о спекании мелких сферических частиц Pt.

Литература

- [1] Li Q.; Aili D.; Hjuljer H.A.; Jensen J.O. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Approaches, Status and Perspectives. Springer. Cham. **2016**.
- [2] Dong Z.; Kennedy S.J.; Wu Y. *J. Power Sources*. **2011**, 196, 4886.
- [3] Ponomarev I.I.; Skupov K.M.; Naumkin A.V.; Basu V.G. et al. *RSC Adv*. **2019**, 9, 257.
- [4] Zhigalina V.G.; Zhigalina O.M.; Ponomarev I.I.; Skupov K.M. et al. *CrystEngComm*. **2017**, 19, 3792.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00421).

Исследование свойств полимеров методом термогравиметрии

Слепнёв А.А., Гаджиназарова М.М., Чалов К.В.

Тверской государственный технический университет (ТвГТУ), Тверь, Россия
E-mail: tschalov_k@mail.ru

В данной работе проведено исследование свойств различных полимеров методом термогравиметрии. Термогравиметрия - метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. В качестве исследуемых веществ использовались вещества: полиамид 6, полиэтилен, полипропилен, полистирол, а также полиэтилентерефталат.

Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры (называемая термогравиметрической кривой или термограммой) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка.

Исследования полимеров проводились с помощью термовесов TG 209 F1 (NETZSCH, Германия). Образцы нагревались от 30 до 600 °С со скоростью нагрева образцов 10 К/мин с последующей выдержкой при 600 °С в течении 30 минут. Исследование проводилось в токе аргона со скоростью 30 мл/мин.

Анализ полученных термогравиметрических кривых показывает, что исследуемые полимеры разлагаются в основном в одну стадию, но в процессе происходят различные физические изменения структуры макромолекул.

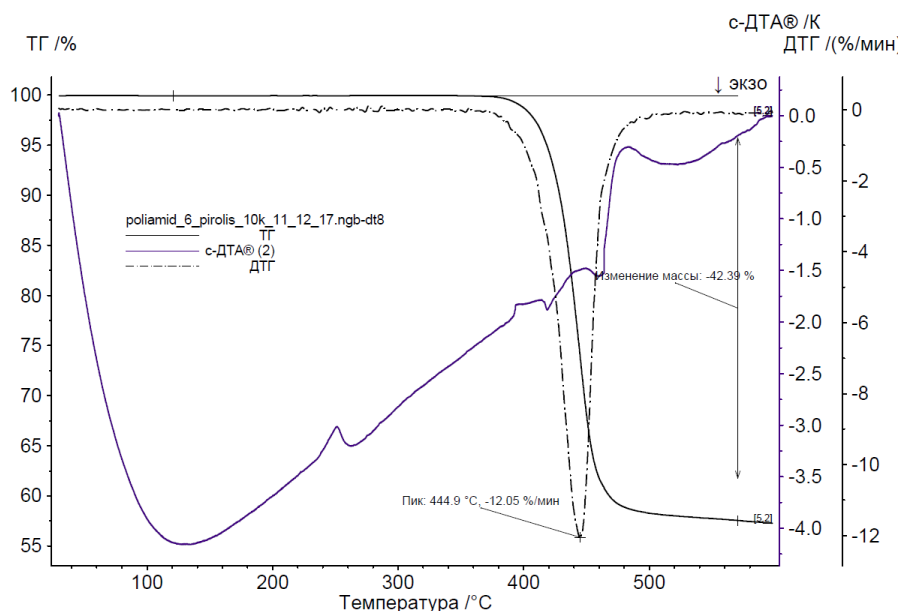


Рис. 1. Термогравиметрическая кривая потери массы образцом полиамида 6

Литература

[1] Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, method and results / M. E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin et al. // *Thermochimica Acta* – 2000. – Vol. 355. – N 1-2. – P. 125-143.

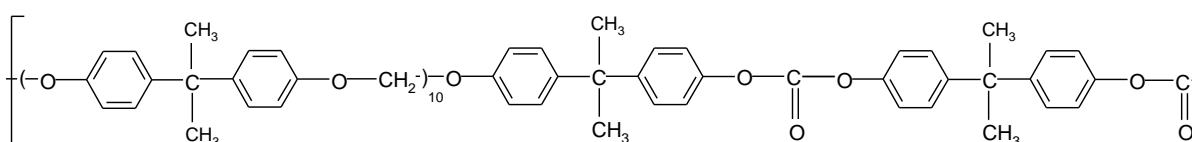
Блок-сополимеры поликарбонат 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана-ароматический полиформаль 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана

Темираев К.Б.

ФГБОУ ВО Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет). 362021. РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 42.

Благодаря работам В.В. Коршака и его школы была успешно развита теория необратимой (неравновесной) поликонденсации [1], создавшей широкие предпосылки для синтеза блок-сополимеров поликонденсационного типа [2].

В данной работе представлены результаты синтеза и основные характеристики блок-сополикарбонатов 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана (бисфенола А), содержащих различное количество (масс. %) блоки ароматического полиформалья бисфенола А (АПФ) с целью совершенствования свойств поликарбоната (ПК) и получения материалов на его основе с новыми свойствами. Блок-сополикарбонаты получены акцепторно- каталитической поликонденсацией. Строение синтезированных блок-сополимеров отражает общая формула:



Подробности синтеза, свойства олигомерного АПФ (блока 10) и блок-сополиформалькарбонатов (БСП) описаны нами ранее [3]. Выбор степени конденсации блока АПФ = 10 обусловлен следующими соображениями. Молекулярная масса (длина) блока должна быть достаточно большой, чтобы блок-сополимер отличался от случайных сополимеров, но достаточно низкой, чтобы не вызвать валового разделения фаз в целевых полимерах [4].

Содержание блоков АПФ в БСП изменяли от 5 до 70 масс. %.

Включение ≥ 30 масс.% блоков АПФ в макромолекулы ПК позволило существенно повысить устойчивость к действию 40 %-ного водного КОН (убыль массы образцов после 10 суток экспозиции ≤ 12 %, снижение $\eta_{\text{прив}}$ при этом ≤ 14 %), повысить термостабильность расплава. При содержании небольших ≤ 10 масс.% блоков АПФ наблюдается понижение ПТР по сравнению с ПК, что аналогично эффекту антипластификации низкомолекулярными веществами. С повышением содержания блоков АПФ ПТР возрастает.

Включение блоков АПФ на 20- 40° повышает температуру потери 10 % массы (воздух, 5 град./мин) по сравнению с ПК.

Литература.

1. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука. 1972.
2. Валецкий П.М., Сторожук И.П.// Успехи химии. 1979. Т. 49. № 1. С. 75.
3. Темираев К.Б. Дис. д-ра хим.наук. КБГУ. Нальчик. 2000.
4. Ношей А., МакГрат Дж. Блок-сополимеры. М. Мир. 1972.

Поведение в растворах и термочувствительность ароматического полиэфира с привитыми цепями поли-2-изопропилоксазолина

Фатуллаев Э.И.^а, Тарабукина Е.Б.^б, Курлыкин М.П.^б, Теньковцев А.В.^б, Неелов И.М.^{а,б}, Филиппов А.П.^б

^аФГАУ ВО Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

^бФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ximik53@yandex.ru

Привитые сополимеры с боковыми цепями полиоксазолина и гидрофобными основными цепями проявляют специфическое поведение в водных растворах и могут быть использованы для биомедицинских приложений.

Алкилен-ароматический полиэфир (АПЭ) (рис.1) был синтезирован методом поликонденсации и использован в качестве макроинициатора для получения полимерной щетки (АПЭ-ПИПОЗ) с боковыми цепями поли-2-изопропилоксазолина. Задачей настоящей работы явилось изучение поведения АПЭ-ПИПОЗ в органическом растворителе и в водных растворах при изменении температуры. Исследование проводили методами статического и динамического светорассеяния, турбидиметрии, рефрактометрии и вискозиметрии. Определена молекулярная масса сополимера, характеристическая вязкость и гидродинамические размеры макромолекул в органическом растворителе. Проведена оценка равновесной жесткости. Получены зависимости интенсивности рассеяния света и оптического пропускания от температуры для водных растворов АПЭ-ПИПОЗ в широком диапазоне концентраций 0.01-1.05 г/дл. Определены температуры начала и завершения фазового расслоения, гидродинамические радиусы и состав рассеивающих частиц при различных температурах и концентрациях растворов. Показано что температура начала фазового перехода увеличивается с разбавлением и в диапазоне изученных концентраций находится в области 19-25 °С.

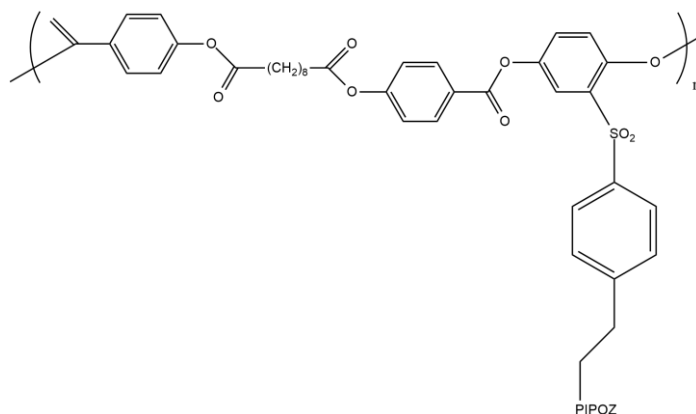


Рис. 1. Химическая структура АПЭ.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования (гос. контракт 14.W03.31.0022).

Изучение сорбции ионов Pb^{2+} хиноидными редокс-полимерами на основе анионита ЭДЭ-10П

Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова К.Х.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан
E-mail: ics_kamila@mail.ru

Цветная металлургия характеризуется значительным потреблением воды, а, следовательно, и существенным влиянием на гидросферу. Высокое водопотребление характерно и для свинцово-цинкового производства, где при общем водопотреблении 399 млн.м³/год количество сбросных сточных вод составляет 70 млн.м³/год. Промышленные стоки, содержащие даже минимальное количество солей свинца, губительно действуют на биопroduкцию природных вод, а также, в конечном итоге, на человека. К более перспективным способам очистки относится сорбционный метод с помощью ионитов. Ионный обмен обладает рядом преимуществ, среди которых немаловажными являются высокая селективность и экологическая чистота технологических процессов.

Нами путем модификации промышленного анионита ЭДЭ-10П 1,4-бензохиноном (БХ) и 1,4-нафтохиноном (НФХ) синтезированы новые редокс-полимеры ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ, которые, благодаря наличию в структуре атомов азота и кислорода с неподеленными электронными парами, обладают наряду с окислительно-восстановительными свойствами комплексообразующей способностью.

В статических условиях изучена сорбция ионов Pb^{2+} редокс-полимерами на основе промышленного ионита ЭДЭ-10П и различных хинонов: 1,4-бензохинона и 1,4-нафтохинона.

В результате изучения влияния концентрации модельных растворов $Pb(NO_3)_2$ на сорбционные свойства редокс-полимеров ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ установлено, что с повышением концентрации ионов Pb^{2+} в исходных растворах сорбционная емкость (СЕ) редокс-полимеров возрастает. При извлечении из раствора $Pb(NO_3)_2$, содержащего 2,072 г/л свинца (рН=4,3), СЕ редокс-полимеров ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ составляет соответственно 176,0 и 290,0 мг/г. Для обоих редокс-полимеров зависимость СЕ по ионам Pb^{2+} от рН растворов $Pb(NO_3)_2$ носит аномальный характер. Максимальные значения СЕ редокс-полимеров ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ наблюдаются при рН=2,9 и достигают соответственно 590,4 (5,7 мг-экв/г) и 466,4 (4,5 мг-экв/г). СЕ промышленного анионита ЭДЭ-10П по ионам Pb^{2+} составляет 4,28 мг-экв/г. При увеличении рН от 1,1 до 2,9 приходит увеличение сорбционной емкости. При дальнейшем повышении рН растворов СЕ редокс-полимеров уменьшается. В области рН 4,3-5,8 для ЭДЭ-10П-БХ и рН 3,7-5,8 для ЭДЭ-10П-НФХ значения СЕ остаются постоянными. Опыты, проведенные по изучению динамики поглощения ионов Pb^{2+} редокс-полимерами ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ показывают, что установление динамического равновесия происходит в течение 1 и 3 ч соответственно. Дальнейшее соприкосновение раствора соли с редокс-полимерами практически не оказывают влияние на количество поглощаемых ионов.

Таким образом, при введении в структуру анионита ЭДЭ-10П 1,4-нафтохинона, наблюдается более высокая извлекающая способность по отношению к ионам Pb^{2+} , чем при модификации 1,4-бензохиноном.

Исследование процессов микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией, в системах фенолформальдегидные смолы - этиленгликоль/триэтиленгликоль

Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Сульянова Е.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

E-mail: khaskov@mail.ru

В настоящее время углеродные матрицы с заданной структурой находят широкое применение в различных областях промышленности. Одним из методов получения углеродных матриц является пиролиз полимерных прекурсоров. Достаточно часто используются различные поликонденсационные системы, например, фенолформальдегидные смолы, характеризующиеся высоким выходом коксового остатка. В работе рассматривается получение углеродных матриц с различной структурой (размер макро- и мезопор), получаемой вследствие процессов микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией (МРИП). В качестве порообразующей добавки использовали этиленгликоль и триэтиленгликоль. В качестве термореактивной составляющей использовали резольную смолу на основе различных фенолов (фенол, метилфенолы, бисфенол А) и параформальдегида. В качестве катализатора низкотемпературной конденсации использовали пара-толуолсульфохлорид. Показано, что в случае использования этиленгликоля температура МРИП существенно влияет на формирование пористой структуры получаемой матрицы. С повышением температуры МРИП размеры макропор уменьшаются, однако суммарное количество мезопор увеличивается (рис.1).

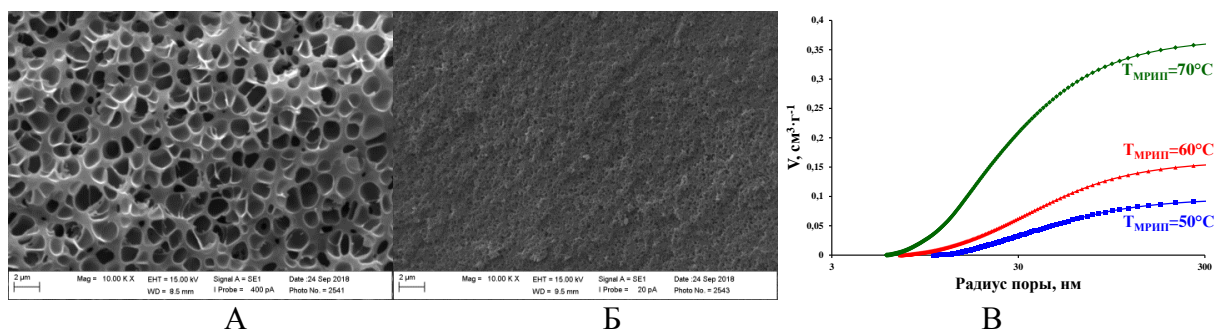


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ пиролизованных образцов после проведения стадии МРИП при различных температурах (А - 50°C, Б - 60°C) и интегральные кривые (В) распределения пор по размерам пиролизованных образцов с различными температурами МРИП

При использовании триэтиленгликоля влияние температуры МРИП не так однозначно. Показано, что при проведении стадий МРИП и доотверждения термореактивной составляющей происходит поликонденсация порообразующей добавки. Показано, что процессами структурообразования на стадии МРИП также можно управлять, изменяя реакционную способность термореактивной составляющей, например, используя вместо фенола крезолов или других ароматических спиртов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 17-03-01163

Исследование резольных смол, полученных на основе различных фенолов и параформальдегида

Хасков М.А., Синяков С.Д., Давыдова Е.А., Пономаренко С.А., Валуева М.И., Зеленина И.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

E-mail: khaskov@mail.ru

В настоящее время углерод-углеродные композиты (УУК) находят широкое применение в качестве элементов теплозащиты различных летательных аппаратов, футеровки печей, биопротезов и т.д. Одним из методов получения УУК является пропитка термореактивным связующим армирующего углеродного волокна с последующим отверждением и пиролизом, причём свойства связующего определяют многие физико-химические и физико-механические свойства конечных УУК. Наиболее распространёнными связующими для получения УУК методом пропитки и пиролиза являются поликонденсационные системы, например, фенол-формальдегидные смолы, характеризующиеся высоким выходом по углероду при пиролизе.

В работе синтезированы резольные смолы на основе различных фенолов (фенола, метилфенолов, бисфенола А) и параформальдегида с использованием в качестве катализатора гидроксида натрия. Изучена кинетика отверждения резольных смол и показана возможность управления их реакционной способностью посредством введения в фенольное кольцо заместителей с положительным индуктивным эффектом. Показано, что использование замещённых фенолов (крезолов и бисфенола А) приводит к понижению порядка реакции отверждения, вероятно, вследствие стерических затруднений. Рассмотрено влияние условий синтеза и исходных компонентов на молекулярно-массовое распределение олигомеров в резольной смоле. Показано, что при пиролизе образцов происходит асимбатное уменьшение массы и объёмная усадка образца, что приводит к флуктуирующему изменению плотности. На основании термокинетических расчётов был предложен температурно-временной режим пиролиза для равномерного изменения плотности. Показано, что продуктом пиролиза исследуемых резольных смол является рентгеноаморфный материал с включениями кристаллического графита с повышенной дефектностью упаковки слоев и с размерами кристаллитов в несколько десятков нанометров как вдоль кристаллографической оси *C*, так и вдоль кристаллографической оси *A* гексагонального графита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 17-03-01163

Лазероиндуцированные люминесцентные структуры в пленках полибензимидазола

Холхоев Б.Ч.^а, Акованцева А.А.^б, Рыбалтовский А.О.^в, Юсупов В.И.^б, Минаев Н.В.^б,
Бурдуковский В.Ф.^а, Тимашев П.С.^{б,г}

^а Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

^б ИФТ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк, Москва, Россия

^в МГУ НИИЯФ, Москва, Россия

^г Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

E-mail: holh_bat@mail.ru

К настоящему времени в мире накопилось огромное количество работ, посвященных лазероиндуцированному формированию («рисованию») микроструктур в прозрачных твердых диэлектриках. В последнее десятилетие возник интерес к получению также устойчивых люминесцентных структур в твердых прозрачных материалах с использованием современных лазерных методов, среди которых наибольшее внимание привлекает подход, основанный на формировании люминесцирующих центров в чистой матрице без применения каких-либо специальных добавок за счет лазерного воздействия, что позволяет создавать структуры внутри объема или в приповерхностном слое. Особый интерес вызывают работы по созданию с помощью такого импульсного лазерного излучения люминесцирующих пеноподобных структур, состоящих из пузырей микронного размера [1].

В предлагаемой работе рассмотрена возможность формирования микронных люминесцентных структур на поверхности пленок на основе термостойкого полигетероарилена – поли-2,2'-*n*-оксидифенилен-5,5'-*бис*-бензимидазола, содержащего остаточное количество растворителя (муравьиной кислоты), с помощью воздействия на них непрерывного низкоинтенсивного лазерного излучения с длиной волны 405 нм. Методами оптической спектроскопии, атомно-силовой и электронной микроскопии установлена природа этих структур, которые состоят из пузырьковых образований микронного размера на поверхности пленок. Предложена модель процесса формирования таких пузырьков, связанная со свеллинг-эффектом при активном выделении молекул муравьиной кислоты из протонированного состояния в полимерной матрице в результате ее интенсивного разогрева под действием лазерного излучения. Люминесцентные проявления всех наблюдавшихся структур, в том числе и созданных путем механического воздействия, обусловлены уменьшением эффектов концентрационного тушения для центров свечения – бензимидазольных циклов – при росте расстояния между ними в областях матрицы, где произошли деструктивные изменения.

Литература

[1] Lin C.-A.J. et al. *J. Med. Biol. Eng.* **2009**, 29, 276.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта 18-33-00645 мол_а).

Реакция полимеров глутарового альдегида с пропионовым ангидридом

Шалыгина В.В., Власова Е.Н., Журавская О.Н.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shalygina@hq.macro.ru

Синтетические растворимые полимеры, содержащие в своей структуре реакционноспособные функциональные группы, являются предметом постоянного изучения с целью создания на их основе многокомпонентных полимерных систем и новых гибридных материалов, востребованных в биохимии, медицине и современных инновационных технологиях. Для достижения этих целей используют полимеры различных классов. Полиальдегиды нашли широкое применение для поверхностной модификации желатина, коллагена, полисахаридов, кетгутовых волокон, хлопка, бумаги; для иммобилизации белков и ферментов, при разделении культур клеток и синтезе наночастиц металлов [1 - 3]. Мономерами для синтеза полиальдегидов являются акролеин и глутаровый альдегид, глиоксаль, винилбензальдегид и альдегидзамещенный норборнилен.

Известны разные способы получения полимеров глутарового альдегида. В зависимости от выбранных условий (реакционная среда, катализатор, температура) полимеры различаются по своему строению, количеству СНО – групп и физико – химическим свойствам [4]. Большинство этих полимеров содержат альдегидную группу в каждом мономерном звене. Эти группы могут маскироваться гидратацией, однако они участвуют в реакциях, характерных для карбонильной группы и образуют разнообразные производные.

В настоящем исследовании, рассматриваются растворимые полимеры глутарового альдегида, полученные альдольной конденсацией в присутствии основных и кислотных катализаторов, в диапазоне температур 5 – 100 °С, в инертной атмосфере и на воздухе.

Установлено, что взаимодействие полимеров с пропионовым ангидридом протекает в очень мягких условиях. Степень превращения составляет более 90% всех альдегидных групп. Образующиеся производные стабильны при хранении, и, в отличие от исходных полимеров, полностью растворимы в воде и водно – солевых растворах. Степень диспропорционирования альдегидных групп после снятия защиты путем омыления не превышает 5% от их исходного количества.

Полученные дипропионаты полиглутарового альдегида охарактеризованы методами ИК – и УФ – спектроскопии, элементного и функционального анализа и использованы для вискозиметрических измерений и гель – проникающей хроматографии.

Литература

[1] Marques M.F.V.; Pinto P.R.; Andrade C.T.; Michel R.C. *J. of Applied Polymer Science*. **2009**, 112(3), 1771.

[2] Margel S.; Rembaum A. *Macromolecules*. **1980**, 13(1), 19.

[3] Reactive Modifiers for polymers/ Ed. by S. Al – Malaika. London: Chapman &Hall. 1997. 415 p.

[4] Migneault I.; Dartiguenave C.; Bertrand M.J.; Waldron K.C. *BioTechniques*. **2004**, 37(5), 790.

Получение аэрогеля низкой плотности на основе дианоформальдегидного полимера

Е.Е. Шевелева^а, В.Г. Пименов^а, И.В. Благодатских^б, О.В. Вышиванная^б, А.М. Сахаров^а

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

^бФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

E-mail: sheveleva@ioc.ac.ru

Полимерные органические аэрогели низкой плотности ($\sim 10 \text{ мг/см}^3$) востребованы в качестве мишеней в исследованиях по управляемому лазерному термоядерному синтезу. В основе разработанного нами подхода к получению дианоформальдегидного (ДФ) аэрогеля низкой плотности лежит двухстадийный метод синтеза ДФ геля, позволивший значительно снизить концентрацию исходных веществ, необходимую для формирования прочного аэрогеля с высоким поровым объемом. На первой стадии синтезировали смолу при конденсации диана (2,2-бис-[4,4'-дигидроксифенил]пропана) и формальдегида в водно-щелочном растворе при 27°C . По данным ГПХ смола представляет собой смесь олигомерных метилольных производных диана. На второй стадии термообработкой разбавленной смолы при $T=220^\circ\text{C}$ с дополнительным введением формальдегида получали гель, который переводили в аэрогель с помощью сверхкритической сушки. Определена минимальная концентрация смолы, необходимая для получения аэрогеля (6 мг/мл) и найдены оптимальные условия получения аэрогеля наиболее низкой плотности. В результате получен ДФ аэрогель, по свойствам являющийся одним из лучших образцов арилформальдегидных аэрогелей низкой плотности: пористость достигает 0.988, размер пор 0.6-1.5 мкм, удельная поверхность 600-700 $\text{м}^2/\text{г}$, плотность 10.9 мг/см^3 [1].

Методами динамического и статического рассеяния света, эксклюзионной хроматографии и электронной микроскопии исследован механизм формирования золя и геля, и впервые для арилформальдегидных аэрогелей показано, что процесс формирования геля представляет собой диффузионно-лимитированную кластер-кластерную фрактальную агрегацию формирующихся в ходе поликонденсации наночастиц золя [2]. Выявлена роль введенного перед термообработкой дополнительного по сравнению со стехиометрическим количеством формальдегида, определено минимально необходимое количество формальдегида, которое обеспечивает сшивание по всему объему имеющих низкую плотность фрактальных агрегатов и приводит к формированию макропористой структуры с высоким поровым объемом и иерархической структурой с микро-, мезо- и макропорами (рис. 1).

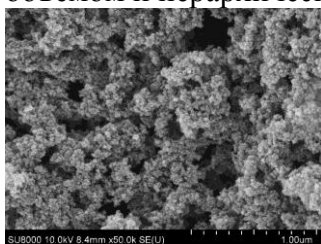


Рис. 1 СЭМ изображение структуры ДФ аэрогеля.

[1] Sheveleva E. E.; Pimenov V. G.; Pikulin I. V.; A. M. Sakharov. *Polymer Science Series B*. 2016, 58 (2), 173.

[2] Sheveleva E. E.; Pimenov V. G.; Blagodatskikh I. V.; Vyshivannaya O. V.; Abramchuk S. S.; Sakharov A. M. *Colloid and Polymer Science*. 2018, 296, 1313.

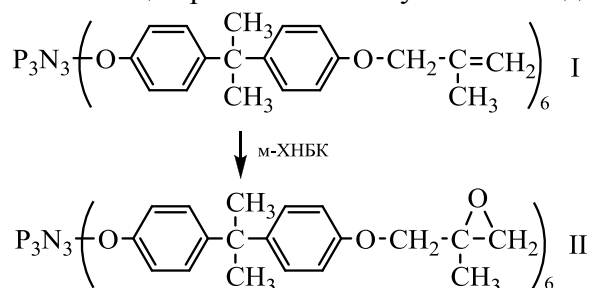
Эпоксидирование изобутильных групп в арилоксициклотрифосфазене

Юдаев П.А., Чистяков Е.М., Филатов С.Н.

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

E-mail: judaevpavel@yandex.ru

Фосфазены привлекают внимание исследователей всего мира благодаря комплексу ценных свойств [1]. Среди фосфазенов наибольшее внимание уделяют арилоксифосфазенам с различными функциональными группами, так как полимеры на их основе обладают высокой термической и гидролитической стабильностью [2]. Известно, что введение арилоксифосфазенов с оксирановыми циклами в композиции на основе эпоксидных смол позволяет повысить их огнестойкость, термо- и теплостойкость [3-5], в связи с чем синтез эпоксидсодержащих арилоксифосфазенов представляет на сегодняшний день очень перспективное направление исследований. В настоящей работе был получен эпоксидсодержащий арилоксифосфазен по схеме:



Наличие электронодонорной метильной группы при двойной связи повышает ее реакционную способность и облегчает ее эпоксидирование надкислотами.

Эпоксидное число соединения II составило 13,0 % при расчетном значении 13,4 %. Строение соединения II было подтверждено данными спектроскопии ЯМР (синглетный сигнал на фосфорном спектре ЯМР в области 10,05 м.д.) и MALDI-TOF масс-спектрометрии (пик молекулярного иона в области 1920 Да).

Температура стеклования отвержденной изофарондиамином композиции составила 130°C (метод ДСК), что выше, чем у композиции на основе промышленных эпоксидиановых смол [6].

Полученный эпоксифосфазен может быть использован в качестве клеевой основы, модификатора промышленных смол и антипирена в композиционных материалах.

Литература

- [1] Chandrasekhar V., Narayanan R.S. *Organophosphorus Chemistry*. **2017**, 46, 342-417.
- [2] Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. **2018**, 9, 34-42.
- [3] Терехов И.В. [и др.] *Вопросы материаловедения*. **2017**, 1(93), 159-168.
- [4] Terekhov I.V. [et al.] *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. **2017**, 192(5), 544-554.
- [5] Киреев В.В. [и др.] *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. **2011**, 53(7), 1142-1149.
- [6] Пат. РФ № 2606443, 27.07.2013.

Синтез фторсодержащих эфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты

Сахаров А.М., Смирнова О.У., Глазков А.А., Ярош А.А.

^a ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: as@zelinsky.ru, yar@ioc.ac.ru

В качестве алифатической карбоновой кислоты была применена 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК), которая является продуктом окисления 5-гидроксиметилфурфурала (5-НМФ) – одного из основных синтонов современного органического синтеза. Синтез дихлорангирида осуществляют в соответствии со схемой 1:

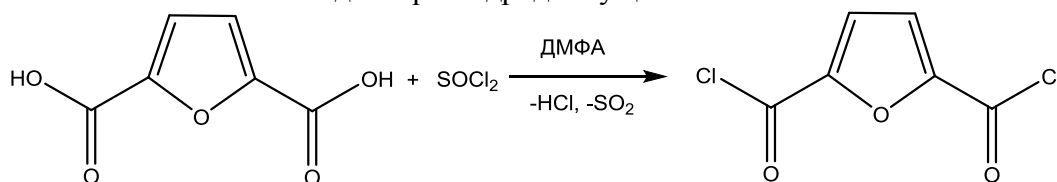


Схема 1

При взаимодействии этого дихлорангирида с полифторированными спиртами с выходом около 80% были получены соответствующие олигомеры (схема 2):

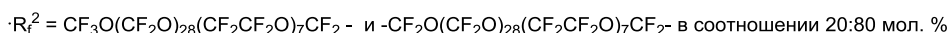
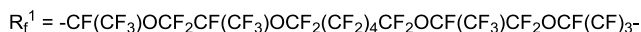
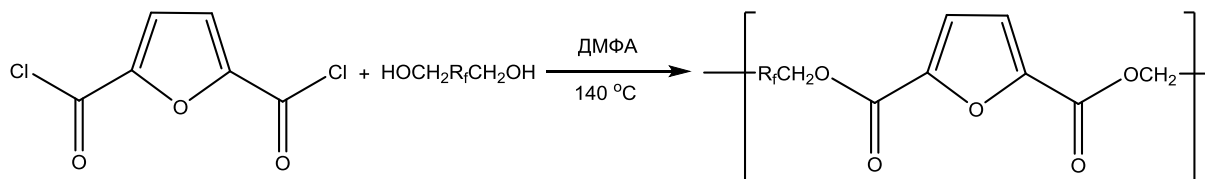


Схема 2

В результате были синтезированы сложные эфиры на основе дихлорангирида 2,5-фурандикарбоновой кислоты и фторсодержащих диолов. Контроль за реакцией осуществляли с помощью ЯМР-¹H, ¹⁹F и ИК-спектроскопии. Определены термостабильность, температура стеклования и характеристическая вязкость полученных олигомеров.

Полученные олигомеры на основе спиртов с R_f¹ и R_f² имели характеристическую вязкость [η]=0.10 дл/г (раствор в C₆F₆). В соответствии с данными ТГА (в аргоне и на воздухе) их температура начала разложения составляла 200 °С, а по данным ДСК для олигомера на основе дихлорангирида 2,5-фурандикарбоновой кислоты и диола с R_f² температура стеклования его достигала ~ 135 °С.

Литература:

А.М. Сахаров, О.У. Смирнова, А.А. Глазков, А.А. Ярош. Известия АН. Сер. Хим. № 10, с.1899, 2018г. [A.M. Sakharov, O.U. Smirnova, A.A. Glazkov, A.A. Yarosh. Russ.Chem. Bull., No. 10, p. 1899, 2018].

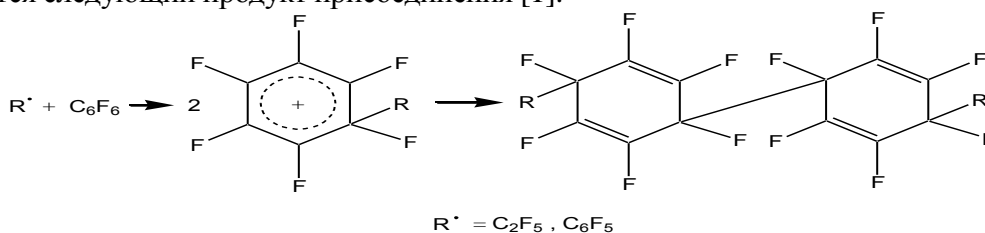
Взаимодействие перфторполиэфирполиперекиси ПФПП-4 с полифторароматическими соединениями

Глазков А.А., Ярош А.А., Сахаров А.М.

^a ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: as@zelinsky.ru, yar@ioc.ac.ru

Известно, что при взаимодействии перфторалкильного радикала с гексафторбензолом образуется следующий продукт присоединения [1]:



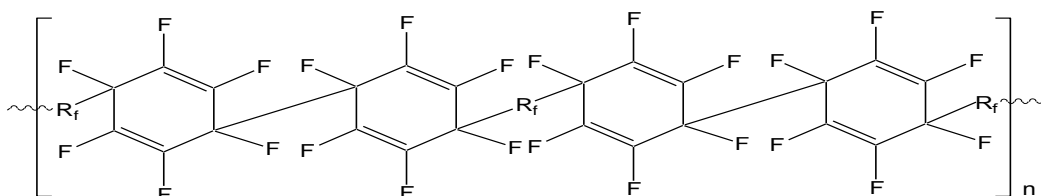
Проведено исследование совместного термолитического разложения перфторполиэфирполиперекиси ПФПП-4 (ГСНИИОХТ) с полифторароматическими соединениями (C_6F_6 , C_6F_5H , C_6F_5Cl , $C_6F_5CF_3$). При термолитическом разложении перекиси с содержанием активного кислорода от 0.5 до 2 масс. % происходит образование перфторалкокси-радикалов:



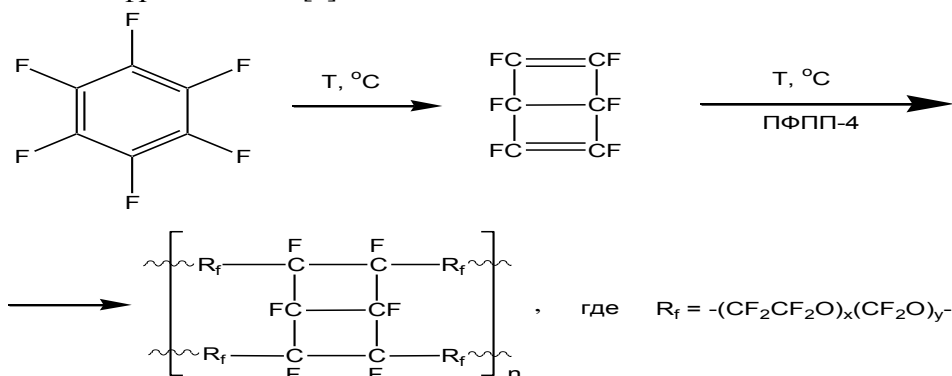
При термолитическом разложении ПФПП-4 образуются радикалы



и в результате присоединения их к перфторбензолу (ГФБ) с большой вероятностью должно было бы происходить образование полимерных продуктов линейного строения, где R_f – указанные выше перфторалкокси-радикалы:



Однако, в реальности образуются сшитые полимеры. По-видимому, при термолитическом разложении ГФБ образуется гексафторбицикло[2,2,0]гекса-2,5-диен (бензол Дьюара) и в результате присоединения к нему перфторалкокси-радикалов получают сшитые продукты с содержанием гелевой фракции 80% [2]:



1. Л.С. Кобрина, В.П. Сасс, С.В. Соколов, Г.Г. Якобсон, ЖОРХ, 1977, 13, с.1693.

2. А.А. Глазков, А.А. Ярош, А.М. Сахаров. Известия АН, Сер. Хим. (в печати)

Correlation of Accessible Volume With Selectivity in Polyimides Having Voluminous Bridge in Diamine Component

I.A. Ronova¹, A.Yu. Alentiev², M. Bruma³

¹ A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Vavilov Street 28, Moscow-119991, Russia Email: ron@ineos.ac.ru

² A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Leninskii Prospect 29, Moscow-119991, Russia

³ "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Grigore Ghica Voda 41A, Iasi, Romania

A number of 22 polyheteroarylenes including 18 polyimides, divided in five series, were studied with regard to the dependence of permeability, diffusion and solubility coefficients of gases on the reverse value of fractional accessible volume. It was shown that all these dependences are linear in semilogarithmic coordinates. Thus, the overall selectivity, which is determined by the slope of these dependences, is correlated with the free volume in each series of polymers. The introduction of volumetric bridging groups into the diamine component with the possibility of rotation around bonds with the polymer backbone near the bridge leads to an increase in the overall selectivity of permeability, diffusion and solubility of the polymer at sufficiently high values of the permeability, diffusion and solubility coefficients.

It was shown that the study of the system one – polymer different gases allows to differentiate the polymers in function of the overall selectivity of permeability, diffusion and solubility. The overall selectivity depends on the free volume of the polymer. Detailed analysis of the overall selectivity of the polymers showed that the van der Waals volume of the bridge in the diamine component of the polyimide monomer unit along with the conditions of the rotation around the bridge bonds with the main chain, has a great influence on the characteristics of the transport polymer. The bridging group in the dianhydride component is also of great importance.

Reference

Inga A. Ronova, Alexander Yu. Alentiev^b, Maria Bruma^c Correlation of accessible volume with selectivity in polyamides having voluminous bridge in diamine component International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA).18(12.III), 42-50 2018 DOI:10.9790/9622-0812034250

**При технической поддержке профессионального
конгресс-организатора MESOL Agency**
www.mesol.ru



