

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

# **ПОЛИМЕРЫ 2023**

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

Москва, 27 февраля – 1 марта 2023 г.



 **ТОРУС  
ПРЕСС**  
МОСКВА 2023

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

УДК 541.6+539.2

П 50

ББК 24.7

П 50      **Полимеры 2023:** Сборник трудов XXIV Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2023. — 224 с.

ISBN 978-5-94588-313-0

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

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

**ББК 24.7**

ISBN 978-5-94588-313-0

© ФИЦ ХФ РАН, 2023

© Авторы, 2023

© ТОРУС ПРЕСС, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Устные доклады.....	5
Устные доклады молодых ученых.....	57
Стендовые доклады.....	139
Авторский указатель.....	223





## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**



# СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ КАУЧУК / ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА И КАУЧУК / ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

Ахметов \* С. Н., Мясоедова В. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, E-mail: veravm777@gmail.com*

*\*Акционерное общество «Государственное машиностроительное конструкторское бюро  
«Радуга» им. А.Я. Березняка»  
Дубна, E-mail: serik-Akhmetov@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-01

Изучение физико-химических свойств смесей бутадиен-акрилонитрильных каучуков с целлюлозой и других производных интересно, как в научном, так и в практическом плане. Бутадиен-нитрильный каучук (БНК) является перспективным как с технической точки зрения, в виду высоких адгезионных свойств по отношению к различным субстратам, что позволяет успешно выполнять роль герметика в смесях с поливинилхлоридом (ПВХ) [1, 2] и широко применяются при изготовлении кабелей, шлангов, уплотнителей и герметизирующих прокладок, так и с экономической точки зрения, так как на мировом рынке очевидна тенденция к сближению цен маслостойкого БНК и других каучуков общего назначения [2, 3].

Использование целлюлозы и ее производных при создании композиционных материалов обусловлено тем, что целлюлоза является распространённым органическим полимером на Земле и широко применяется в промышленности как в составе композиций органического происхождения, так и неорганическо-органических гибридных материалах. Кроме того, гидроксильные группы целлюлозы легко подвергаются химической модификации. Продуктами реакций замещения ОН-групп целлюлозы алкильными являются простые эфиры целлюлозы — этилцеллюлоза (ЭЦ) и бензилцеллюлоза (БЦ) — линейные термопласты. Они представляют собой материалы, пригодные для экструзии, литьевого формования, изготовления листов, волокон и покрытий, а также клеевых композиций.

Ранее нами была осуществлена модификация БНК этилцеллюлозой [4, 5] и показана совместимость БНКС-28АМН и ЭЦ, которая (при определённом соотношении компонентов) обеспечила повышение ударной прочности системы. Кроме того, описаны составы на основе каучука марки БНКС-26АМН (модифицированного ЭЦ и дисперсно-наполненного лигноцеллюлозными волокнами и др.), которые выполняют роль герметизирующих мастик, отличающихся нарастанием прочности связей со временем [6].

Цель настоящей работы — изучение образования термопластичный смесей на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука и этилцеллюлозы, исследование смесей на физико-химические свойства: термостабильность,

параметры термического разложения композитов, обладающих улучшенными адгезионными параметрами, а также разработка концептуальных подходов к подбору условий образования новых материалов с определенными структурными и термоэластопластичными свойствами.

В работе были использованы: бутадиен-акрилонитрильный каучук марки БНКС-40АМН производства ПАО «СИБУР Холдинг» и этилцеллюлоза марки К-100 стехиометрического состава  $[C_6H_2O_2(OH)_2-x (OC_2H_5)_x]_n$  со степенью этилирования 46 % (масс.), со значениями молекулярных масс ММ в диапазоне от 200000 до 512000.

Вначале были изготовлены растворы из индивидуальных полимеров БНКС-40 АМН и ЭЦ в растворителе этилацетате с концентрацией 10%, из них впоследствии были изготовлены бинарные полимерные смеси, для лучшего перемешивания использовались шейкер и планетарная мешалка.

Из бинарных смесей БНКС-40АМН и ЭЦ были изготовлены образцы в виде плёнок толщиной 200 микрон диаметром 94 мм. Кроме того, были изготовлены клеевые композиции на основе БНКС-40 АМН с различным добавлением этилцеллюлозы и клеи на основе БНКС-28 АМН с различным содержанием ЭЦ для последующего сравнения адгезионной прочности клеев различных составов. В докладе представлены примеры используемых рецептов с введением, например, ZnO, MgO и БС-120.

Для оценки влияния добавок БНКС-40АМН к ЭЦ, добавок ЭЦ к БНКС-40АМН и выявления особенностей свойств смесей и композитов из смесей этих полимеров проведено комплексное физико-химическое исследование методами ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Идентификацию компонентов проводили на ИК-спектрометре VERTEX 70 (Bruker Corporation, США). Данное оборудование позволяет снимать ИК-спектры исследуемых образцов в спектральном диапазоне длин волн от 350 до 7500  $cm^{-1}$ , при этом вещество может находиться в твёрдой, жидкой и газообразной фазе. В целях исключения влияния окружающей среды (наличие паров воды и двуокси углерода) в приборе проводится продувка сухим воздухом или азотом.

В работе представлены ИК-Фурье-спектры, ТГА- и ДСК-кривые исследованных образцов исходных полимеров БНКС-40АМН и ЭЦ их смеси БНКС-40АМН и ЭЦ, а также приведены результаты ранее исследований компонентов БНКС-28АМН и ЭЦ и их смесей с содержанием (БНК 2%, БНК 6%, БНК 8%, БНК 10%, БНК 95%, БНК 100 % (масс.)) [4, 5].

ИК-Фурье спектры (ИКС) исследуемых полимеров, как видно из представленных данных, и в случае индивидуальных полимеров ЭЦ и бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-40АМН, и в случае их смесей полностью согласуются с литературными данными электронной библиотеки спектров. В частности, ИКС исходного каучука БНКС-40АМН (синяя кривая) характеризуется наличием полосы поглощения при 2237  $cm^{-1}$ , что является характерным для всех БНК и связано с присутствием  $-C\equiv N$  групп [7]. Пик при

2237  $\text{cm}^{-1}$  проявляется у каучука даже при его малом содержании в смеси (до 2 %(масс.)) [5]. Интенсивность характеристических пиков ИК-спектра, например, полосы, относящейся к валентным колебаниям связи атомов углерода и азота, коррелирует с содержанием звеньев акрилонитрила в каучуке.

Термический анализ компонентов и смесей проводили на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия), которое позволяет проводить измерения изменения массы и тепловых эффектов в диапазоне температур от  $-150$  до  $2400$   $^{\circ}\text{C}$ . ТГА/ДСК анализ проводили на платиновом тигле в условиях атмосферы окружающего воздуха, при постоянной скорости нагрева  $10$  К/мин.

Образцы исследуемых исходных полимерных компонентов были изучены методами ТГА и ДСК. Для БНКС-40АМН характерна достаточно высокая термостабильность, начало интенсивной потери массы происходит в области температуры  $400$   $^{\circ}\text{C}$ . Исследуемый нами каучук БНКС-40АМН не уступает по характеристикам зарубежным аналогам [1, 8]. При нагревании ЭЦ на участке до  $200$   $^{\circ}\text{C}$  потеря массы незначительна (составила  $9,48$  %(масс.)), а интенсивная потеря массы ЭЦ начинается в области точки он сета при  $286,7$   $^{\circ}\text{C}$ .

При сравнении результатов исследований ИКС систем ЭЦ К100 с БНКС28 АМН и ЭЦ К100 с БНКС-40 АМН видно их сходство: ЭЦ обладает высоким коэффициентом экстинкции, поэтому при низком содержании каучука в смеси характеристические полосы, принадлежащие БНК, исчезают; спектры плёнок ЭЦ и БНК различного состава являются аддитивными с поправкой на высокий коэффициент экстинкции ЭЦ; явно выраженные новые характеристические полосы отсутствуют, что говорит об отсутствии химического взаимодействия между данными полимерами.

Характеристические полосы БНК  $2985\text{--}2895$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1850\text{--}1580$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1470\text{--}1400$   $\text{cm}^{-1}$  отчётливо видны в композициях БНКС-28 и БНКС-40 с содержанием ЭЦ до 10%, однако, в композициях с преобладанием ЭЦ эти полосы становятся практически незаметными, кривые на этих участках спектра принимают характер кривой ЭЦ с небольшими изменениями. Характеристическая полоса  $2280\text{--}2210$   $\text{cm}^{-1}$  видна даже в композициях с низким содержанием БНКС-28 (8%), в то время как в плёнках с БНКС-40, данная полоса исчезает уже при 10% содержания каучука, что является либо следствием более низкого коэффициента экстинкции у БНКС-40, чем у БНКС-28, либо худшим качеством образцов и, следовательно, худшей однородностью плёнок ЭЦ/БНКС-40. Характеристические полосы этилцеллюлозы  $992$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $855$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $814$   $\text{cm}^{-1}$ , отчётливо видны в композициях с БНКС-28 и БНКС-40, однако полоса  $992$   $\text{cm}^{-1}$  также наблюдается и у самого каучука, а полоса  $814$   $\text{cm}^{-1}$  исчезает в композициях с преобладанием БНКС-40, поэтому ЭЦ в композициях с преобладанием БНК можно обнаружить по полосе  $885$   $\text{cm}^{-1}$ .

В работе представлены результаты термогравиметрического анализа исследуемых полимеров, а также смесей БНКС-40 АМН и ЭЦ. По результатам термогравиметрического анализа, потеря массы у образца БНКС-40 АМН до  $200$   $^{\circ}\text{C}$  интенсивная потеря массы онсет в точке  $407,3$   $^{\circ}\text{C}$  (до  $200$   $^{\circ}\text{C}$  потеря

массы составляет не более 0,5%). Второй перегиб при температуре 480 °С может означать наличие низкомолекулярных добавок. В изученной литературе было показано, что резина, содержащая бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40АМН, характеризуется повышенной термостойкостью. У смеси каучука с ЭЦ в соотношении 90 к 10 (кривая 2) онсет при 404°С связан с началом интенсивной потери массы (потеря массы до 200 °С незначительная — 1,5%), в остальном характер кривой аналогичен кривой БНКС-40 АМН. Интенсивная потеря массы ЭЦ начинается при 286,7 °С (а потеря массы при 200 °С составила лишь 9,48%). Образец полимерной смеси на основе ЭЦ с добавкой 10% масс. каучука характеризуется большей термостабильностью нежели этилцеллюлоза: онсет при 297,2 °С (а до 200 °С потеря массы составляет лишь 6,52%)

По этим результатам можно судить, что смесь полимеров ЭЦ и БНКС-40 АМН является термостабильной, причём в области добавок каучука к ЭЦ до 10 %(масс.) сохраняется характер ТГА-кривой аналогичный ЭЦ. При этом наблюдается некоторое повышение термостабильности ЭЦ вследствие воздействия добавок высоко термостойкого каучука — БНКС-40АМН. В этой области составов композиция представляет собой однофазную устойчивую систему. В отличие от группы кривых ТГА смесей на основе ЭЦ, кривая ТГА композита на основе каучука с добавкой 10 %(масс.) ЭЦ характеризуется наличием двух плато независимости потери массы от температуры, характерными для двух индивидуальных компонентов смеси. При этом температура разложения ЭЦ сместилась в область более высоких температур, а для каучука понизилась. Предполагается, что образование композита в области малых концентраций каучука происходит по принципу совмещения фаз, «подстройки» температур стеклования компонентов.

Потеря массы у образца БНКС-28АМН до 200 °С составляет 0,5%, интенсивная потеря массы начинается с онсет в точке 407,3 °С. У смеси каучука с ЭЦ в соотношении 90 к 10 (кривая 2) онсет при 404 °С (до 200 °С потеря массы не более 1,5%). Интенсивная потеря массы ЭЦ при нагревании начинается с точки онсета при 286,7 °С. Образец на основе ЭЦ с 10% масс. каучука показывает большую термостабильность онсет при 297,2 °С, (а до 200 °С потеря массы незначительна и составляет 6,52%).

При введении высоко термостойкого каучука — БНК в смесь с ЭЦ наблюдается некоторое повышение термостабильности полимерной смеси. Из графиков ТГА можно сделать вывод, БНК являются более термостабильными полимерами нежели ЭЦ. В области составов с преобладанием ЭЦ и смеси с БНКС-28 и с БНКС-40 представляют из себя однофазную устойчивую систему (с присутствием не большого количества примесей). И в смесях с БНКС-28 и с БНКС-40 наблюдается повышение термостабильности этилцеллюлозы благодаря воздействию термостойкого каучука и понижение температуры разложения для БНК. Потеря массы смесей с преобладанием БНКС-40 идёт постепенно и начинается раньше, чем потеря массы чистого каучука.

Таким образом, в результате данным комплексного физико-химического исследования БНКС-40АМН, ЭЦ и их смесей установлено, что эти компоненты хорошо совместимы в изученной области концентраций. Повышение содержания связанного нитрила акриловой кислоты в бутадиен-акрилонитрильном каучуке с -28АМН до -40АМН приводит к расширению области составов смесей с хорошей совместимостью по отношению к ЭЦ. В этих смесях отсутствует химическая модификация каучуков этилцеллюлозой. По данным ТГА в смесях БНКС-40АМН/ЭЦ с преобладанием ЭЦ наблюдается некоторое повышение термостабильности смеси в следствии воздействия добавок высоко термостойкого каучука, а в смесях с преобладаем каучука потеря массы не зависит от температуры, хоть и начинается раньше, чем потеря массы чистого каучука. При сравнении смесей БНКС-40АМН/ЭЦ с БНКС-28АМН/ЭЦ обнаружено повышение термической стабильности и термодинамической совместимости БНКС-40АМН с ЭЦ в сравнении со смесями БНКС-28АМН. Для сравнения обсуждаются термодинамические и структурные свойства смесей БНКС и термоэластопластичных стирольных термоэластопластов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pappa A., Mikedi K., Agapiou A., Karma S., Pallis G. C., Statheropoulos M., Burke M.* // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. 92(1). P. 106. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.05.003.
2. *Hafezi M., Khorasani S. N., Ziaei F., Azim H .R.* // J. Elastomers Plastics. 2007. 39(2). P. 151. DOI: 10.1177/0095244306067696.
3. *Dick J. S.* // Munich: Hanser Publs. 2001.
4. *Мясоедова В. В.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. 9. С. 53.
5. *Мясоедова В. В., Таран И. А.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. 1. С. 2.
6. Пат. 2418026 РФ. 2011.
7. *Litvinov V. M., Prajna P. De* // Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Ltd. 2002.
8. *Ахметов С. Н., Мясоедова В. В., Грачев А. В.* // Химическая безопасность. 2020. 4 (1). С. 183. DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17013
9. *Сандалов С. И., Феофанова О. Н., Резникова М. С., Ушмарин Н. Ф., Гнездилов Д. О., Кольцов Н. И.* // Вестник Казанского технологического университета. 2014. 17(3). С. 108.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ФИЦ ХФ РАН.

## УПРУГИЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

Байков\* А. В., Трофимов\* А. Н., Турусов Р. А., Плешков\* Л. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова*

*Российской академии наук, Москва, E-mail: icp@chph.ras.ru*

*\* НПО Стеклопластик, г.о. Солнечногорск E-mail: info@npostek.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-02

В последнее время отмечается стремительный рост объемов производства синтактовых композитов на основе полимерных связующих и полых стеклянных микросфер. Эти материалы незаменимы при изготовлении элементов плавучести для глубоководных аппаратов с глубиной погружения более 1000 метров [1, 2]. При использовании синтактовых материалов создают сэндвич – структуры с самыми высокими удельными упруго-прочностными характеристиками [3, 4]. На основе полимеров, наполненных полыми стеклянными микросферами, изготавливается самая эффективная на сегодняшний день тепловая защита абляционного типа для космических аппаратов [5]. В настоящее время на основе синтактовых композитов изготавливается высокоэффективная защита от ударно-волнового воздействия [6].

Несмотря на то, что синтактовые композиты уже много лет используются в высокотехнологичных отраслях промышленности, поведение этих материалов при различных видах деформации изучено недостаточно. В последние годы основные усилия были направлены на изучение поведения синтактовых композитов при одноосном и всестороннем сжатии [7, 8]. В то же время, практически не изученным является поведение синтактовых композитов при самом опасном виде нагружения – при растяжении и сдвиге, который является, по сути, частным случаем растяжения. Это существенно осложняет разработку конструкций с использованием подобного перспективного материала.

Для решения поставленной задачи был проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований упругих свойств (модуля упругости и коэффициента Пуассона) синтактовых материалов при растяжении. С помощью универсального программного комплекса 3-D моделирования была произведена оценка упругих характеристик выбранной модели синтактового композита при растяжении. Расчетным и экспериментальным путем получены зависимости модуля упругости и коэффициента Пуассона синтактового композита от степени его наполнения полыми стеклянными микросферами различной плотности.

Было показано, что зависимость модуля упругости и коэффициента Пуассона композита от степени наполнения микросферами носит линейный характер. Однако зависимость упругих характеристик синтактового материала от относительной толщины стенки полых микросфер не подчиняется



линейному закону, а производная этой функции плавно снижается по мере увеличения относительной толщины стенки ПСМ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seamark M. J.* Use of syntactic foam for subsea buoyancy // *Cell Polym.* 1991. 10(4). P. 308–321.
2. *Hinves J. B., Douglas C. D.* The development of a hybrid advanced composite-syntactic foam structural component for use in undersea vehicles // *IEEE.* 1933. III-468-72.
3. *Gupta N., Kishore, Woldesenbet E., Sankaran S.* Studies on compressive failure features in syntactic foam material // *J. Mater. Sci.* 2001. 36(18). P. 4485–4491.
4. *Huang J. S., Gibson L. J.* Elastic module of a composite of hollow spheres in a matrix // *J. Mech. Phys. Solids.* 1993. 41(1). P. 55–75.
5. *Yazica M., Fahr P., Shukla A.* Development of a polymer based syntactic foam for high temperature applications // *Acta Phys. Pol. A.* 2014. 125. P. 526–528.
6. *Gupta N., Zeltmann S. E., Shunmugasamy V. C., Pinisetty D.* Applications of polymer matrix syntactic foams // *JOM.* 2014. 66. P. 245–254.
7. *Porfiri M., Gupta N.* Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites // *Composites.* 2008. 40(2). P. 166–173.
8. *Gupta N., Wjldesenbet T.* Microballoon wall thickness effects on properties of syntactic forms // *Cellulr Plastics.* 2004. 6. P. 461–480.

## С-В-А ТЕСТ ДЛЯ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ ДНК

Зубова Е. А., Ковалева Н. А., Клинов А. П., Стрельников И. А.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, zubova@chph.ras.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-03

В некоторых комплексах с белками дуплекс ДНК локально сильно изогнут, например, в нуклеосоме и в комплексах с полимеразами и транскрипционными факторами. В области таких изгибов молекула ДНК находится в неканонических конформациях: С (с узкой малой бороздкой) или А (с узкой большой бороздкой). Для изучения формирования таких комплексов методами молекулярной динамики необходимо, чтобы силовое поле адекватно воспроизводило оба этих конформационных перехода в свободной ДНК. Мы проанализировали [1] доступные экспериментальные данные по В-С и В-А переходам при условиях, легко реализуемых в молекулярно-динамическом моделировании: в водно-солевом растворе соли NaCl. Мы выделили шесть олигомеров (дуплексов) ДНК, конформации которых известны достаточно достоверно. Полимеры poly(GC) и poly(A) при низкой соли находятся в В-форме, классической и немного смещённой к А, соответственно. Олигомеры ATAT и GGTATACC имеют сильную и зависящую от концентрации соли склонность к А форме. Наконец, полимеры polyAC и poly(G) при высокой концентрации принимают С и А форму соответственно. Мы провели тестирование силовых полей AMBER bsc1 и CHARMM36, а также их гибридов, и нам не удалось воспроизвести эксперимент. В обоих полях практически отсутствует зависимость результата моделирования от концентрации соли. Известная "В-любивость" поля AMBER оказалась следствием "В-любивости" его избыточно сильного стекинга. В поле CHARMM В форма является результатом неустойчивого равновесия между А-любивым стекингом оснований (особенно пар G:C) и С-любивым сахаро-фосфатным остовом. Наконец, мы проанализировали результаты недавнего моделирования формирования комплексов ДНК с белками LacI, SOX-4, and Sac7d в рамках силового поля AMBER. Расчеты проведены в Межведомственном Суперкомпьютерном Центре Российской Академии Наук.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strelnikov I. A., Kovaleva N. A., Klinov A. P., Zubova E. A.* ACS Omega. препринт: <https://arxiv.org/abs/2211.10711>.

Работа выполнена за счёт субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема FFZE-2022-0009.

# НОВАЯ МОДЕЛЬ НЕЛОКАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПНОЙ УПРУГОЙ ОБОЛОЧКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ КОЛЕБАНИЙ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ковалева М. А., Смирнов В. В., Строцци\* М., Пеликано\*\* Ф.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

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

*Российской академии наук, Москва, E-mail: makovaleva@chph.ras.ru*

*\*Department of Sciences and Methods for Engineering, University of Modena and Reggio Emilia,  
Reggio Emilia, Italy, E-mail: matteo.strozzi@unimore.it*

*\*\*University of Modena and Reggio Emilia, Modena, Italy, E-mail: francesco.pellicano@unimore.it*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-04

Углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря своим исключительным механическим свойствам, в частности очень высокому модулю упругости и прочности на растяжение, вместе с очень малым диаметром могут демонстрировать собственные частоты терагерцового диапазона, и считаются перспективными элементами для многих высокочувствительных электромеханических устройств, таких как резонаторы, датчики и генераторы [1]. Возможные приложения обратили интерес многих исследователей к изучению колебаний УНТ, которые были исследованы с помощью экспериментальных, атомистических методов механики и механики сплошных сред. Исследование, как правило, включает измерение диаметра с помощью атомно-силовой микроскопии и изучение атомной структуры, хиральности и собственных частот УНТ. Однако, из-за технологической сложности экспериментальные методы не могут рассматриваться как единственные подходы к изучению механического поведения УНТ, особенно в случае многостенных углеродных нанотрубок.

Моделирование методами молекулярной динамики является наиболее распространенным подходом атомистического уровня для изучения колебаний УНТ. При этом атомы УНТ рассматриваются как взаимодействующие точечные массы, регистрируются колебания УНТ в течение определенного периода времени при фиксированной температуре, а затем вычисляются соответствующие собственные частоты через дискретное преобразование Фурье. Однако, поскольку моделирование УНТ как дискретных структур является вычислительно очень дорогостоящим, то методы атомистической механики не всегда легко применимы к структурному моделированию УНТ, в частности, многослойных УНТ, которые включают большое число атомов углерода. Кроме того, необходимо учитывать чувствительность результатов моделирования к параметрам силового поля [2]. Еще одно ограничение молекулярно-динамического подхода заключается в конечном размере расчетной ячейки, что, в свою очередь, приводит к ограничению диапазона частот.

Непрерывные упругие модели являются наиболее распространенным методом механики сплошных сред для изучения колебаний УНТ. В этих моделях фактические дискретные УНТ заменяются эквивалентными непрерывными однородными структурами, при этом не учитывается их внутренняя атомная структура и, следовательно, уменьшается сложность модели [3, 4]. Ранее были предложены различные типы моделей [5–7], в том числе непрерывные модели типа оболочки [3, 4, 6, 7].

УНТ часто моделируются как изотропные упругие оболочки [6]. Тем не менее есть некоторые данные, свидетельствующие о том, что УНТ демонстрируют анизотропное поведение, вызванное хиральностью, которым нельзя пренебрегать [8].

Помимо анизотропии, еще одним важным аспектом, который следует учитывать при моделировании УНТ в качестве непрерывных упругих оболочек, является нелокальность. Классические модели механики сплошных сред предполагают, что напряженное состояние в данной точке тела однозначно зависит от деформационного состояния в той же точке тела, и они не допускают никакой внутренней зависимости размера в своих упругих конститутивных уравнениях; поэтому они не в состоянии определить мелкомасштабное воздействие на механическое поведение УНТ. Поскольку в нанометровых масштабах микроструктура материала, т. е. расстояние решетки между отдельными атомами, становится все более значимой, то размерные эффекты становятся заметными, и дискретная структура материала может быть эффективно описана при помощи нелокальной упругой континуальной модели, которая учитывает масштабные эффекты [9].

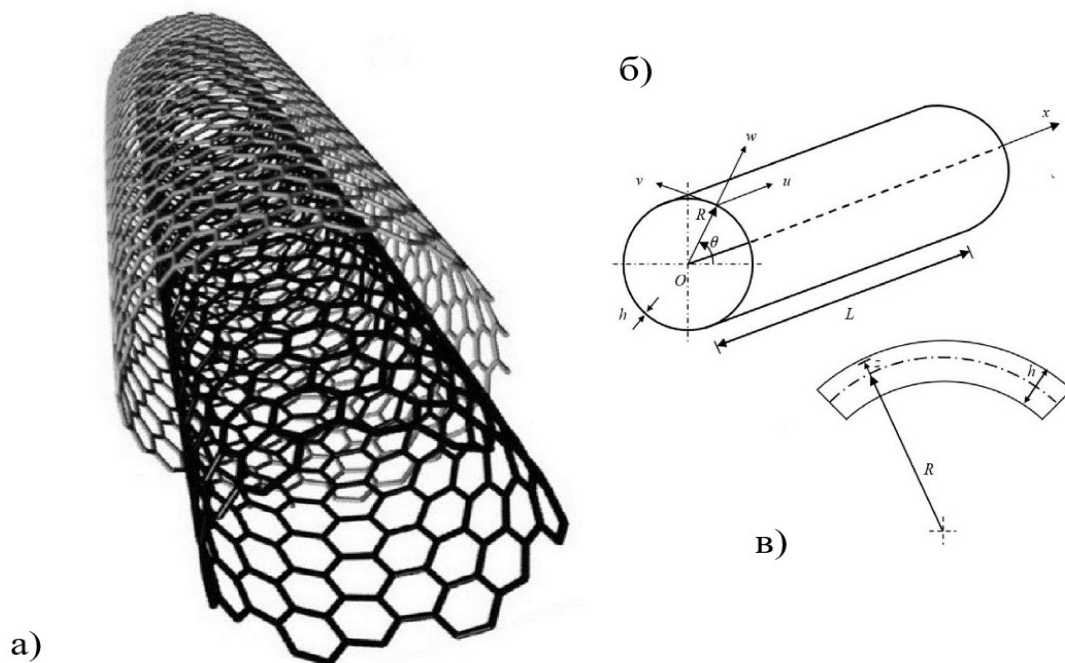


Рис. 1. Континуальная модель двустенной УНТ: а) схема дискретной модели; б) геометрические особенности эквивалентной оболочечной модели; поперечное сечение эквивалентной оболочки

В низкочастотной области динамика УНТ хорошо описывается континуальными моделями, основанными на нелинейной теории тонких упругих оболочек [8, 9]. В рамках этого подхода была разработана новая модель нелокальной анизотропной упругой оболочки для исследования нелинейных колебаний двустенных углеродных нанотрубок, основанная на нелинейной теории упругих оболочек Сандерса–Койтера [10]. При этом каждая из нанотрубок описывается как нелинейно-упругая тонкая оболочка, характеризуемая упругими константами. Силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса между двумя концентрическими одностенными углеродными нанотрубками описываются с помощью потенциала Леннард–Джонса. Для определения необходимых констант нелокальной модели было проведено молекулярно-динамическое моделирование низкочастотных колебаний двустенных нанотрубок.

На рис. 1, б и 1, в показана непрерывная упругая тонкая цилиндрическая оболочка с радиусом  $R$ , длиной  $L$  и толщиной  $h$ ; рассматривается цилиндрическая система координат  $(O, x, \theta, z)$ , где начало  $O$  системы отсчета расположено в центре одного конца цилиндрической оболочки. Присутствуют три смещения: продольное  $u(x, \theta, t)$ , тангенциальное  $v(x, \theta, t)$  и радиальное  $w(x, \theta, t)$ , где радиальное смещение  $w$  принимается как положительный внешний;  $(x, \theta)$  — продольные и угловые координаты произвольной точки на средней поверхности оболочки;  $z$  — радиальная координата вдоль толщины  $h$ .

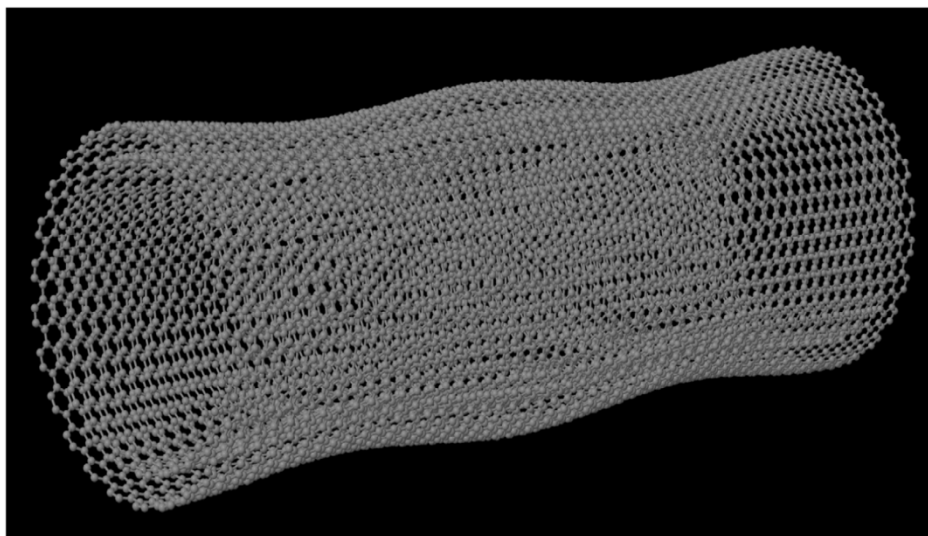


Рис. 2. Мгновенный снимок молекулярно-динамического моделирования низкочастотных колебаний двустенной нанотрубки. Показанная мода принадлежит ветви кольцевых изгибных колебаний

Силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса между двумя концентрическими одностенными углеродными нанотрубками, составляющими ДУНТ, моделируются с помощью потенциала Леннарда–Джонса и формулировки Хе. При линейном вибрационном анализе поле перемещений каждой УНТ представляется двойным смешанным рядом по ортогональным полиномам

Чебышева вдоль продольного направления и гармоническим функциям вдоль окружного направления, и считается, что метод Рэлея–Ритца позволяет получить приближенные собственные частоты и нормальные формы. При анализе нелинейных колебаний три смещения каждой ОСНТ повторно раскладываются в ряд с помощью приближенных собственных функций, полученных в линейном анализе. Для получения набора нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений движения, которые затем решаются численно, используется энергетический подход, основанный на уравнениях Лагранжа. Моделирование методом молекулярной динамики необходимо для калибровки правильного значения нелокального параметра, которое далее используется в определяющих уравнениях модели упругого континуума [11, 12].

В результате проведенного анализа было показано, что локальная модель завышает собственные частоты по сравнению с результатами молекулярно-динамического моделирования, причем это завышение растет с увеличением числа продольных полуволн, и оно значимо для изгибных мод в большей степени, чем для волн типа кольцевые-изгибные. Амплитудно-частотная кривая, полученная в рамках нелокальной модели, свидетельствует об упрочняющем нелинейном поведении (т.е. к росту частоты колебаний), при учете нелинейности этот эффект усиливается.

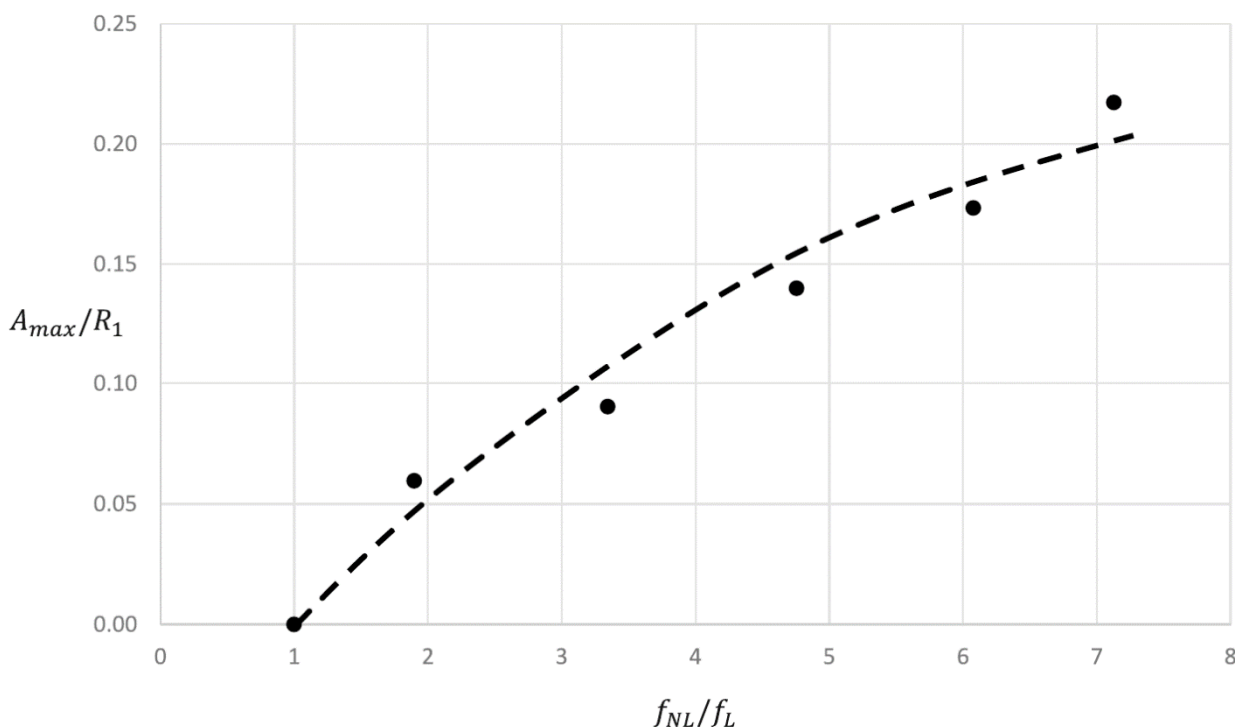


Рис. 3. Амплитудно-частотная характеристика кольцевых изгибных колебаний. ( $A_{max}/R_1$  — отношение амплитуды колебаний к радиусу внешней нанотрубки,  $f_{NL}/f_L$  — отношение частоты нелинейных колебаний к частоте собственных колебаний, вычисленной в линейном пределе)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elishakoff I., Pentaras D., Dujat K., et al.* Carbon nanotubes and nanosensors. vibration, buckling and ballistic impact. — London, U.K.: John Wiley & Sons. 2012.
2. *Savin A. V., Mazo M. A.* The COMPASS force field: Validation for carbon nanoribbons // *Physica E*. 2020. 118. P. 113937. doi: 10.1016/j.physe.2019.113937
3. *Harik V.* Mechanics of carbon nanotubes: Shell models, chiral formulations and nanoscale buckling. // *Mechanics of carbon nanotubes. Fundamentals, modelling and safety*. Elsevier Inc. 2018. P. 135. DOI: 10.1016/B978-0-12-811071-3.00006-8.
4. *Roudbari M. A., Jorshari T. D., Lü Chaofeng, et al.* A review of size-dependent continuum mechanics models for micro- and nano-structures // *Thin-Walled Structures*. 2022. 170. P. 108562. DOI: 10.1016/j.tws.2021.108562.
5. *Kiani K.* Vibration behaviour of simply supported inclined single-walled carbon nanotubes using nonlocal Rayleigh beam model // *Appl. Math. Model.* 2013. 37. P. 1836–1850.
6. *I. Elishakoff, D. Pentaras* // Fundamental natural frequencies of double-walled carbon nanotubes, *J. Sound Vib.* 322 (2009) 652–664.
7. *Strozzi M., Gendelman O. V., Elishakoff I., Pellicano F. F.* Applicability and limitations of simplified elastic shell theories for vibration modelling of double-walled carbon nanotubes // *C — J. Carbon Res.* 2021. 7(3). P. 61.
8. *Strozzi M., Manevitch L. I., Pellicano F., Smirnov V. V., Shepelev D. S.* Low frequency linear vibrations of single-walled carbon nanotubes: Analytical and numerical models // *J. Sound Vib.* 2014. 333. P. 2936–2957.
9. *Ru C. Q.* Chirality-dependent mechanical behaviour of carbon nanotubes based on an anisotropic elastic shell model // *Math. Mech. Solids*. 2009. 14. P. 88–101.
10. *Amabili M.* A comparison of shell theories for large-amplitude vibrations of circular cylindrical shells: Lagrangian approach // *J. Sound Vib.* 2003. 264. P. 1091–1125. DOI: 10.1016/S0022-460X(02)01385-8.
11. *Duan W., Wang C., Zhang Y.* Calibration of nonlocal scaling effect parameter for free vibration of carbon nanotubes by molecular dynamics // *J. Appl. Phys.* 2007. 101. P. 024305.
12. *Strozzi M., Smirnov V. V., Pellicano F., Kovaleva M.* Nonlocal anisotropic elastic shell model for vibrations of double-walled carbon nanotubes under nonlinear van der Waals interaction forces // *Int. J. Non-Linear Mechanics*. 2022. 146. P. 104172.

Работа была поддержана Программой фундаментальных исследований РАН (тема FFZE-2022-0009 ФИЦ ХФ РАН).

# ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ И НОВЫЙ НЕЛИНЕЙНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИ ДВУХПУТЕВОМ ПРОХОЖДЕНИИ ФОНОНА В РЕШЕТКЕ С НЕЛИНЕЙНЫМ ДЕФЕКТОМ

Королева И. П., Косевич Ю. А.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-05

Исследование прохождения фонона (поперечной плоской волны) через дефект в кристаллической решетке представляет большой интерес с точки зрения создания акустических метаматериалов, поскольку частичное прохождение фонона определяет как акустические свойства материала, так и его теплопроводность. Хотя на практике всегда используется трехмерный материал, при рассмотрении поперечной волны за счет симметрии кристаллической решетки можно рассматривать решетку с дефектным слоем как одномерную цепочку с дефектом. В данной работе рассматривалась цепочка с топологическим дефектом – разветвлением на два (или три) пути, один из которых нелинейный (рис. 1).

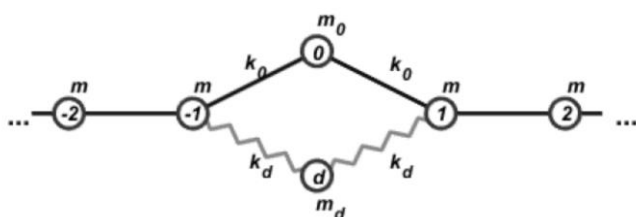


Рис. 1. Одномерная цепочка с дефектом: прямые линии — линейные связи; линии зигзагом — нелинейные связи

В общем случае нелинейная связь описывается потенциалом

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

Влияние биквадратной нелинейности исследовалось ранее [1], данная работа посвящена влиянию кубической нелинейности  $K_3$  на зависимость коэффициента прохождения фонона от его частоты. В отличие от предыдущей работы [1], учтена генерация высших фононных гармоник, которая приводит к росту прохождения высокочастотных фононов. Можно выделить два эффекта кубической нелинейности (рис. 2):

- 1) сдвиг частоты антирезонанса в сторону уменьшения частоты независимо от знака коэффициента  $K_3$ ;
- 2) появление дополнительного узкого резонанса.

Первый эффект является достаточно предсказуемым для систем с нелинейностью такого рода.

Второй эффект представляет большой интерес. Он связан с резким уменьшением амплитуды дефектного атома, которое связано со взаимодействием со



второй гармоникой (именно поэтому такого эффекта не наблюдается при биквадратной нелинейности, когда дополнительно возбуждается только третья гармоника). На самом деле подобный эффект наблюдается даже в линейной системе, если рассмотреть систему с тремя линейными путями, два из которых слабо отличаются (а третий отличается от них сильно). Слабая асимметрия дает эффект интерференции волн, проходящих по каждому пути, что приводит к появлению таких узких резонансов (или антирезонансов).

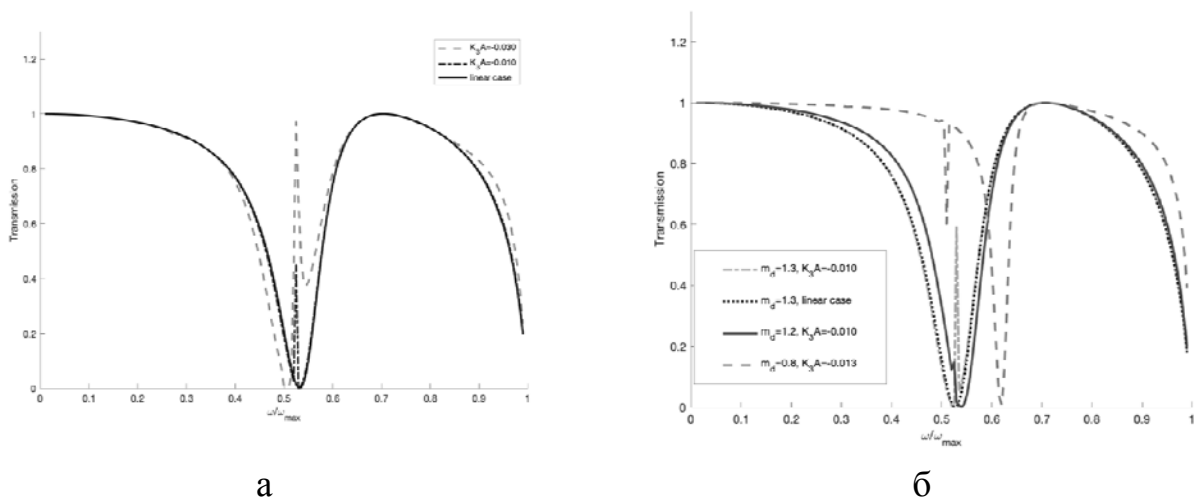


Рис. 2. Дополнительный резонанс в системе с нелинейным дефектом (а) и при различных массах дефектного атома (б)

Предложенный подход заключается в решении алгебраической системы, связывающей амплитуды падающей волны и порожденных при взаимодействии с нелинейным дефектом высших гармоник. Такой метод позволяет не только определять коэффициент прохождения в зависимости от частоты, но и анализировать причины наблюдаемых закономерностей.

Представленные результаты позволяют качественно понять взаимное влияние нелинейности и интерференции на прохождение и рассеяние падающей волны при наличии двухпутевого дефекта. Как сама методика, так и конкретные результаты могут быть полезны при моделировании и исследовании тепловых и акустических свойств различных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королева И. П., Косевич Ю. А. Прохождение волнового пакета через нелинейный двухпутевой дефект в квазиодномерной решетке // Полимеры 2022: Сборник трудов XXIII Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН. — М.: ТОРУС ПРЕСС. 2022. С. 13.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН, на выполнение государственного задания (тема FFZE-2022-0009).

# СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НАНОНИКЕЛЬ / БАЗАЛЬТОВАЯ ЧЕШУЯ / СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕН-ОКТЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРУЗИЕЙ

Мясоедова В. В., Голобоков\* Д. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, e-mail: veravm777@gmail.com*

*\* Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-06

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью разработки научных основ получения инновационных полимерных материалов дисперсно наполненных нано никелем и базальтовой чешуёй (с различной дисперсностью) на основе полиолефинов и термоэластопластов, также материалов на основе базальтовой ткани с широким спектром практического применения.

Регулирование соотношения между полимерной матрицей и наполнителем и использование нано размерных частиц наполнителя наряду с адаптацией условий синтеза нано частиц к заданным значениям характеристик материалов способствует широкому применению металло-полимерных композитов в различных отраслях промышленности. Обладая свойствами термопластичного полимера, к которым относится, полиолефиновый эластомер сополимер этилен-октена (СЭО), авторы успешно применяли его к процессу рециклинга вторичных полиолефинов (например, полиэтилена и полипропилена) литьем под давлением и смешением в расплавах [1], а также получению высокоэластичных и термостойких композитов: полиолефины / сополимер этилен-октена / гидрофобизированный мел [2], пригодных для производства упаковки и трубных изделий. Переход к наноразмерным наполнителям наряду с сокращением удельного расхода полимера позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики материала.

Цель работы – создание научных основ получения полимерных нано композитов никеля и базальтовой чешуи на основе синтеза нано никеля с последующей переработкой методом экструзии полимерных смесей и материалов, модифицированных синтезированными нано порошками никеля и его оксидами, а также базальтовой чешуей; изучение влияния наполнителей на регулирование термодинамических и механических свойств нанокompозитов.

Экспериментальные исследования проводили с использованием полимера полиолефинового термоэластопласта — гранулята СЭО сверхнизкой плотности марки POE Solumer 875L, полученного по технологии Nexlene бренда SK Global, плотность 0,868 г/см<sup>3</sup>, ПТР 5,0 г/10 г, предел прочности на разрыв 6,1 МПа, относительное удлинение при разрыве 1000%; базальтовая чешуя (БЧ) и активированная базальтовая чешуя (АБЧ) с различной дисперсностью (0–50,

50–100, 100–160, 0–300 мкм); специально синтезированный в данной работе порошок nano-Ni и NiO.

В ходе синтеза nano Ni использовали реактивы NiSO<sub>4</sub> и KOH. Осаждение гидроксида никеля проводили в растворе, содержащем сульфат никеля и щелочь. Гидроксид никеля отделялся на воронке Бюхнера с помощью вакуум-насоса. После получения Ni(OH)<sub>2</sub> сушили при 60 °С, размалывали и просеивали, отмывали от растворимых солей и снова сушили.

Нано порошок никеля был получен путём восстановления гидроксида никеля с последующей пассивацией в атмосфере технического азота, в котором содержится малое количество кислорода. Процесс восстановления проводили со скоростью нагрева 10 °С/мин до 280 °С с последующей выдержкой в течение 5 мин и уменьшением скорости на 5 °С/мин до температуры 300 °С с выдержкой в течение 1 ч.

Исследование поверхностей образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Tescan» «Vega 3SB». С помощью дифференциального сканирующего калориметрического и термогравиметрического анализов на установке Simultaneous DSC-TGA серии Q Series TM SDT Q600, и таким образом был установлен характер восстановления порошка до наноникеля.

С целью количественной оценки размеров полученного порошка никеля проведено изучение его структурных особенностей методом электронной сканирующей микроскопии. На рис. 1 и 2 приведены микрофотографии синтезированных нанопорошков никеля и гистограмма распределения этих частиц по размеру соответственно.

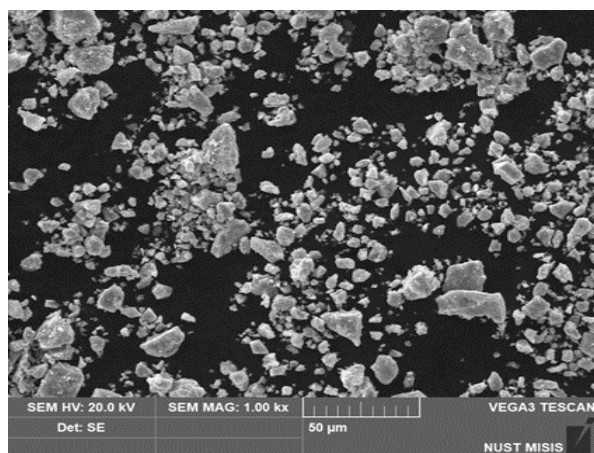


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов порошка наноникеля

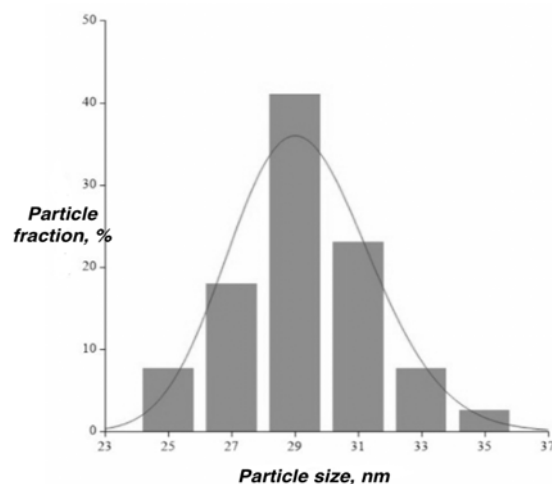


Рис. 2. Гистограмма распределения размеров частиц образца nano никеля

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что порошок nano-Ni представляет собой агрегаты, состоящие из плотно агрегированных частиц сферической формы. На рис. 1 представлены микрофотографии образца nano-Ni, средний размер частиц которого составляет 29 нм. Полученные образцы нанопорошка Ni и NiO изучали методами

химического анализа, сканирующей электронной микроскопии, дифракционного рентгеноструктурного анализа.

На основании микрофотографий произведен расчет распределения размеров частиц нано-Ni. Как это очевидно из приведенных данных на рис. 2, гистограмма характеризуется нормальным логарифмическим распределением частиц, преобладают размеры нано никеля в диапазоне 27–31 нм. Для уточнения состава синтезированного порошка применили метод рентгеновской дифракции на дифрактометре «Diffrey 401». Экспериментальные данные по результатам исследования рентгеновской дифракции были ранее представлены в работе [3].

Наноккомпозит никеля на основе этилен-октенowego сополимера марки POE SOLUMER 875L получили методом экструзионного формования путём введения порошка никеля, восстановленного из его гидроксида, предварительно синтезированного и выделенного из раствора [3]. Аналогичным образом экструзией получены композиты, содержащие базальтовую чешую.

Внешний вид образцов композитов БЧ и АБЧ (с различной дисперсностью) на основе СЭО, полученных экструзионным методом в виде стренгов, приведён на рис. 3 и 4.

Проведён сравнительный анализ термостабильности компонентов и наноккомпозитов никеля и базальтовой чешуи методом синхронного ТГА/ДСК анализа. Термический анализ компонентов проводили на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия). ТГА/ДСК анализ проводили на платиновом тигле в условиях атмосферы окружающего воздуха, при постоянной скорости нагрева 10 К/мин. Экспериментальные данные по результатам термического анализа были наноккомпозитов и композитов представлены ранее в работе [3].

Для оценки эксплуатационных свойств композиционных материалов на основе СЭО с наноникелем и БЧ различной дисперсности были определены физико-механические свойства: разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$ .



Рис. 3. Фото образцов композита экструдатов Ni/NiO/СЭО в виде стренг

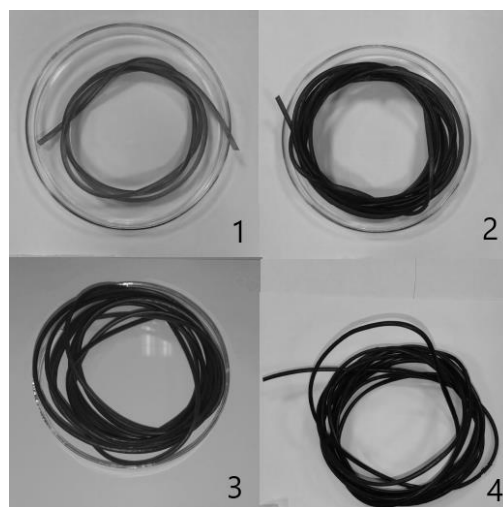


Рис. 4. Фото образцов БЧ/МЭО: 1 — 2,5%; 2 — 5%; 3 — 7,5%; 4 — 10%

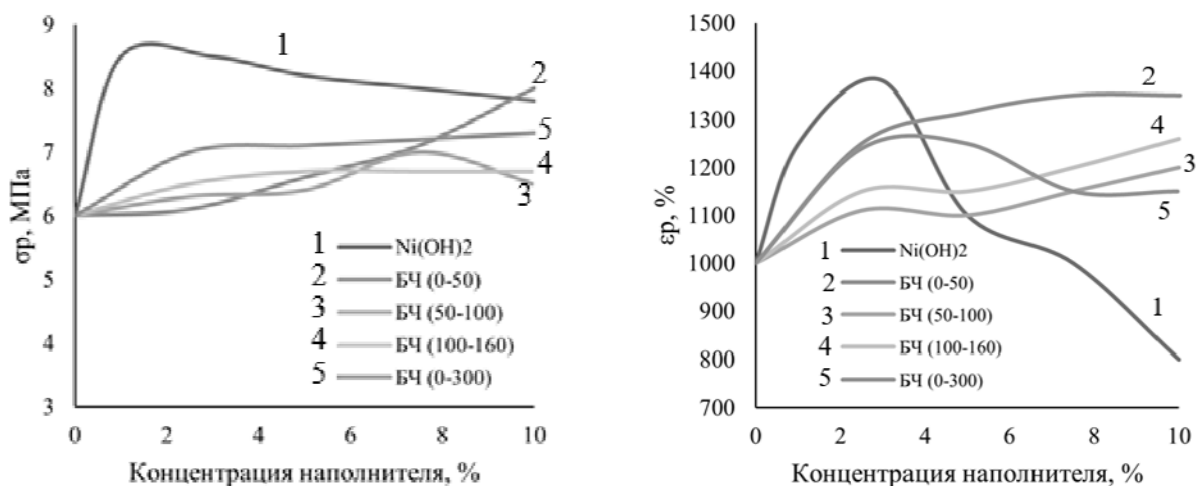


Рис. 5. Зависимости  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  от концентрации дисперсных наполнителей в СЭО

Как видно из рис. 5, введение БЧ во всем изученном диапазоне значений дисперсности этих частиц в СЭО приводит к возрастанию значений прочности при разрыве  $\sigma_p$  композитов по сравнению с исходным термоэластопластичным полимером. Кроме того, значительно возрастают значения относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  композитов СЭО/БЧ и СЭО/АБЧ по сравнению со значениями индивидуального термоэластопласта СЭО. В частности, для композитов СЭО/БЧ, содержащих БЧ с наименьшим размером частичек базальтовой чешуи (дисперсностью от 0 до 50 мкм) наблюдается повышение эластичности, а именно  $\epsilon_p$  возрастает от 1000% до 1350%, причём в изученном диапазоне размеров БЧ величины  $\epsilon_p$  остаются с повышенными значениями. Предположительно, рост этих параметров композитов обусловлен образованием однородных и устойчивых дисперсно наполненных БЧ композитов на основе СЭО в результате переработки экструзией в условиях сдвиговой деформации при смешении компонентов в выбранном интервале температурных режимов.

Таким образом, установлено, что введение нанопорошка Ni и NiO в полимерную матрицу СЭО оказывает в значительной степени влияние на деформационные свойства полученных образцов композиционных материалов. Так, при введении 3 %(масс.) нано-Ni в СЭО марки POE Solumer 875L деформационные свойства нанокompозита возрастают от 1000% (СЭО) до 1400% (нанокompозит никеля) .

Интерпретация полученных результатов физико-механических свойств основана на предположении об изменении надмолекулярной структуры композиционного материала, при котором происходит существенное снижение степени кристалличности системы вследствие возможности поперечной сшивки макромолекул СЭО и образования нано композита, что в свою очередь, обуславливает модификацию исходного полимера, которая оказывает существенное влияние на регулирование механических свойств: и значительное повышение значений относительного удлинения образцов композиционного

материала, содержащего нано Ni до 40%, и для образцов, содержащих БЧ с концентрацией до 30% от исходного полимера.

Введение дисперсных наполнителей — специально синтезированного порошка наноникеля и серии частиц базальтовой чешуи различного размера в СОЭ — продемонстрировало возможность регулирования механических свойств нанокompозитов в широком диапазоне значений и повышения эластичности полученной серии образцов композитов по сравнению с термоэластичным полимером.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясоедова В. В., Лушкова А. В. Экорешение: композиты из вторичного полипропилена, модифицированного термоэластопластиками и дисперсными наполнителями // *Химическая безопасность*. 2020. № 4(2). С. 265–281. DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18019.
2. Голобоков Д. А., Мясоедова В. В. Получение композитов полиэтилен / сополимер этилен-октена / CaCO<sub>3</sub> смешением в расплавах и регулирование их эластичности // *Химическая безопасность*. 2022. №6 (2). С. 65–80. DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23005.
3. Myasoedova V., Zakharova E., Vasiljev I. Hybrid- and nanocomposites based on thermoelastoplastics filled in basalt scales and nano metals and its oxides // *Annals of DAAAM and Proceedings of the International DAAAM Symposium*. 2021. 32. P. 177–184. DOI: 10.2507/32nd.daaam.proceedings.027.

Работа выполнена в соответствии с ГосЗадаанием ФИЦ ХФ РАН.

# УЛЬТРАВЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА С ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Ольхов\* А. А., Зернова Ю. Н., Кучеренко Е. Л., Мельников В. П.,  
Карпова\*\* С. Г., Иорданский А. Л.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, aolkhov72@yandex.ru*

*\*Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва*

*\*\*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля, Москва*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-07

В настоящее время возрастает интерес к материалам, способным изменять свои физические и химические свойства в ответ на воздействия внешней среды, аналогично живым организмам, получившие название «умные/интеллектуальные» материалы на основе графен/полимер стали предметом интенсивных исследований, что обусловлено их настраиваемой структурой и контролируемыми в широких пределах функциональными характеристиками [1]. Свойства нанокompозитов графен/полимер можно варьировать, регулируя концентрацию графена, метод его синтеза и взаимодействие графен-полимер. Графеновые материалы используются в самых разных областях применения, включая датчики, батареи, суперконденсаторы, активные и интеллектуальные упаковочные устройства и системы хранения водорода [2, 3]. Композиты графен/полимер также являются перспективными материалами для применения в областях, среди которых разработка новых антикоррозионных покрытий, очистка воды, аддитивные технологии, барьерные материалы, свойства и подходы к созданию которых подробно рассмотрены в соответствующих обзорах [4–6]. Одним из перспективных применений композитов графен/полимер являются материалы с антибактериальными свойствами. Для формирования матриц с заданными свойствами необходимо установить взаимосвязь структуры низкомолекулярных допантов их концентрации в полимере со структурно-динамическими параметрами волокнистого материала.

Цель настоящей работы – получить данные о влиянии модификации структуры поли(3-гидроксибутирата) (ПГБ) пластинами оксида графена (ОГ), полученных методом электроформования, выявить влияние внешних факторов на структурно-динамические параметры этого материала, а также выявить влияние концентрации ОГ на свойства смесевых композиций, используя метод ЭПР, ДСК. Также выяснить диаметр и геометрию поперечного сечения волокон на основе этого полимера. Структуру нанокompозитов графен/полимер варьировали, регулируя концентрацию графена. Изучение процессов, протекающих в полимерах и полимерных смесях при воздействии температуры, влаги и/или ультрафиолета (УФ), очень важно с точки зрения практического использования, поскольку в условиях окружающей среды изделия из полимеров подвергаются действию агрессивных факторов. Известно, что различные виды излучения —

мощные инициаторы протекания физических и химических процессов в полимерных материалах.

В работе полимерные нановолокнистые материалы были получены методом электроформования (ЭФВ) на однокапиллярной лабораторной установке с диаметром капилляра 0.1 мм. Формовочные растворы полимера готовили из полукристаллического биоразлагаемого полимера поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) серии 16F (BIOMER®, Германия) с молекулярной массой 206 кДа, плотностью 1.248 г/см<sup>3</sup>. Мелкодисперсный порошок ПГБ растворяли в хлороформе при температуре 60 °С для получения формовочных растворов. Концентрация ПГБ в растворе составляла 7 %(масс.), содержание оксида графена — 0.05, 0.1, 0.3 и 1 %(масс.) относительно массы ПГБ. Следует отметить, что пластины допанта локализуются только в аморфных областях полимера, при этом доля таких областей меняется с ростом концентрации добавки. По этой причине локальная концентрация допанта в аморфных областях полимера значительно меняется.

В качестве модифицирующего вещества для создания волокнистых матриц применяли добавки на основе оксидов графена представляли собой: оксид графена (ОГ) состава С — 59,2 %(ат.), О — 31,9 %(ат.), Н — 8,8 %(ат.) и частично восстановленный ОГ (ВОГ) состава С — 84,0 %(ат.), О — 10,4 %(ат.), Н — 5,6 %(ат.) [7]. Оксид графена был получен авторами настоящей статьи, следуя классической методике Хаммерса [7], окислением карандашного графита нитратом натрия и перманганатом калия в концентрированной серной кислоте. Оксид графена очищали многократным промыванием 5%-ным раствором соляной кислоты, а затем водой до отсутствия сульфат- и хлорид-ионов. Полученную в виде набухшей пасты суспензию ОГ высушивали в тонком слое при 60 °С. Восстановленный ОГ получали «взрывным» термическим восстановлением ОГ при 700–750 °С. Взрывное восстановление ОГ проводили в вертикальной трубчатой печи на основе кварцевой трубки диаметром 50 мм и длиной 100 см, к нижней части которой был герметично присоединен контейнер для сбора ВОГ. Предварительно весь объем печи продували аргоном. Нагревательная секция длиной 50 см (температура 700–750 °С) располагалась в нижней части трубки. ОГ в виде пластинок бросали в канал печи. При падении в горячую зону печи происходило выделение большого количества газообразных продуктов, которое приводило к расслоению частиц оксида графита, резкому сокращению содержания кислорода в материале и получению графеноподобного материала — ВОГ с удельной поверхностью 800 м<sup>2</sup>/г и более. Продольные размеры пластин составляли  $104 \cdot 10^5$  нм, толщина — 1,5 нм.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) X-диапазона регистрировали на автоматизированном спектрометре ЭПР-В (ФИЦ ХФ РАН, Москва). Значение микроволновой мощности во избежание эффектов насыщения не превышало 1 мВт. Амплитуда модуляции всегда была существенно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0,5 Гс. В качестве спинового зонда использовали стабильный нитроксильный радикал ТЕМРО.



Радикал вводили в волокна из газовой фазы при температуре 60 °С в течение часа. Концентрацию радикала в полимере определяли путем двойного интегрирования спектров ЭПР; эталоном служил вакуумированный раствор ТЕМРО в СС14 с концентрацией радикала  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Исследование образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) осуществляли на приборе DSC 204 F1 фирмы "Netzsch" в среде аргона со скоростью нагревания 10 град/мин. Среднестатистическая ошибка измерения тепловых эффектов составляла  $\pm 3\%$ . Энтальпию плавления рассчитывали по программе "NETZSCH Proteus". Термический анализ проводили по стандартной методике [39]. Разделение пиков осуществляли с помощью программного обеспечения "NETZSCH Peak Separation 2006.01".

Волокна получали методом электроформования с помощью однокпиллярной лабораторной установки со следующими параметрами: диаметр капилляра — 0,1 мм, напряжение электрического тока — 12 кВ, расстояние между электродами — 18 см, электропроводность раствора — 10 мкСм/см.

Действие на образцы дистиллированной воды изучали при  $70 \pm 1$  °С. Перед введением радикала образцы, подвергнутые воздействию воды и были высушены до постоянной массы.

Озонолиз образцов проводили в газовой фазе. Концентрация озона составляла  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Источником ультрафиолетового излучения служила установка VL-6.LC Vilber Lourmat (Франция): длина волны — 254 нм, количество ламп — 2, мощность каждой лампы — 6 Вт, расстояние от ламп источника до образцов — 15 см. Волокнистые образцы размером помещали в сосуд под источник УФ света. После опыта в образцы вводили радикал и рассчитывали время корреляции зонда.

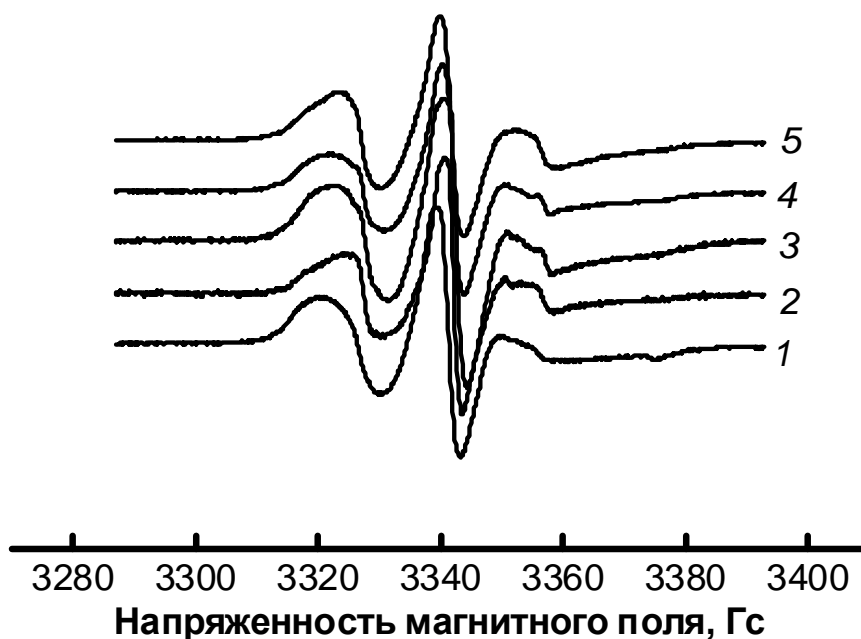


Рис. 1. Спектры ЭПР нитроксильного радикала ТЕМРО в образцах ПГБ/ОГ: 1 — 100/0; 2 — 99,95/0,05; 3 — 99,9/0,1; 4 — 99,7/0,3; 5 — 99/1

Характер этой зависимости имеет сложный вид — при добавлении 0,05% ОГ  $\tau$  резко снижается (~ в 3 раза), дальнейший рост ОГ до 0,1% сопровождается замедлением молекулярной динамики и только более высокой концентрации ОГ наблюдается ее рост. На рис. 2 представлена структура волокна. На поверхности фибрилл концентрируются цепи с высокой степенью выпрямленности. Концентрация радикала в областях с разной плотностью упаковки будет различаться. В ПГБ радикал проникает как в межфибриллярные так и во внутрифибриллярные области. Структура ПГБ характеризуется высокой жесткостью, поэтому и  $\tau$  имеет достаточно высокие значения ( $\sim 145 \cdot 10^{-10}$  с). Тот факт, что добавление 0,05% ОГ в структуру ПГБ обуславливает резкое снижение  $\tau$  указывает на сорбцию радикала, в основном, в межфибриллярных областях плотности которых значительно ниже плотности структур на поверхности фибрилл.

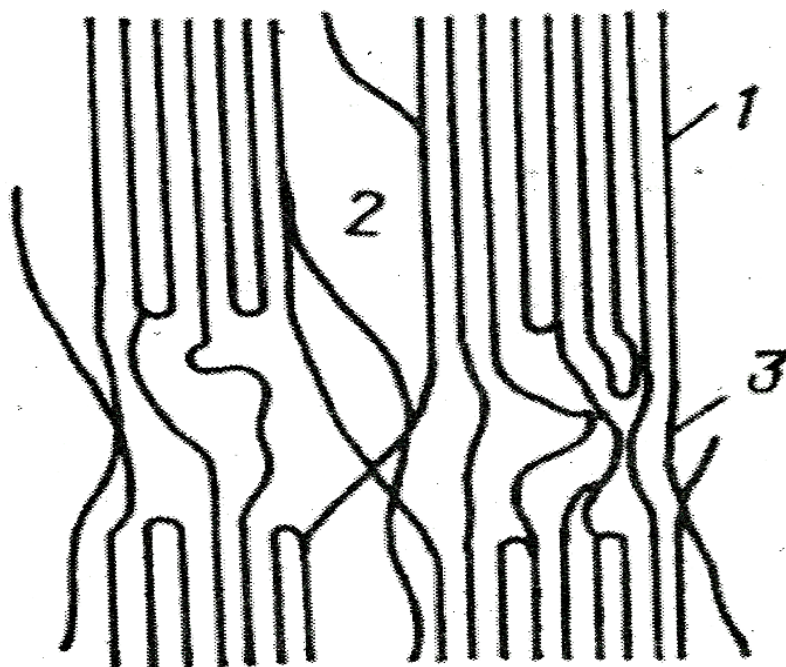


Рис. 2. Фибриллярная структура волокна: 1 — кристаллиты; 2 — межфибриллярные аморфные области; 3 — внутрифибриллярные аморфные области

В данной научно-исследовательской работе на основе структурно-динамических исследований, сочетая методы ЭПР и ДСК, показано, что допирование ПГБ пластинами оксида графена обуславливает значительные изменения как доли кристаллических областей, так и молекулярной динамики в аморфной фазе. Установлено:

1 — доля кристаллических областей значительно снижается при добавлении ОГ в структуру волокна. Экспозиция в водной среде в течение 4 ч и озонлиз обуславливает резкое снижение энтальпии плавления волокна. После УФ облучения в течение 4 ч наблюдается резкий рост энтальпии плавления

в образцах с 0,1% ОГ, добавление 0,3% ОГ приводит к резкому снижению этого параметра;

- 2 — молекулярная динамика при добавлении 0,05% ОГ в волокно резко возрастает (~ в 3 раза), при внесении 0,1% и 0,3% ОГ незначительно возрастает и в волокнах с 1% ОГ подвижность радикала, а следовательно молекулярная динамика возрастает ~ в 7 раз. После экспозиции в водной среде молекулярная динамика возрастает, особенно значительно в образцах с 0,1% и 0,3% ОГ. Аналогичные закономерности были получены после озонлиза этих полимеров. УФ облучение до 4 ч обусловило рост  $\tau$ , при более длительном облучении наблюдается снижение этого параметра.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Papageorgiou D. G., Kinloch I. A., Young R. J.* Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // *Prog. Mater. Sci.* 2017. 90. P. 75–127. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
2. *Anderson L., Govindaraj P., Ang A., Mirabedini A., Hameed N.* Modelling, fabrication and characterization of graphene/polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding applications // *Carbon Trends.* 2021. 4. P. 100047. DOI: 10.1016/j.cartre.2021.100047.
3. *Sultanov F., Daulbayev C., Bakbolat B., Daulbayev O.* Advances of 3D graphene and its composites in the field of microwave absorption // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. 285. P. 102281. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102281.
4. *Kumar S. S. A., Bashir S., Ramesh K., Ramesh S.* New perspectives on graphene/graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the graphene/polymer barrier coatings // *Prog. Org. Coat.* 2021. 154. P. 106215. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106215.
5. *Cui G., Zhang C., Zhou A. W. X., Xing X., Liu J., Li Z., Chen Q., Lu Q.* Research progress on self-healing polymer/graphene anticorrosion coatings // *Prog. Org. Coat.* 2021. 155. P. 106231. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106231.
6. *Feng Z., Xu Y., Yue W., Adolfsson K.H., Wu M.* Recent progress in the use of graphene/polymer composites to remove oil contaminants from water // *New Carbon Mater.* 2021. 36(2). P. 235–252. DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60018-5.
7. *Oh H., Kim Y., Kim J.* Electrically conductive poly(methyl methacrylate)-reduced graphene oxide/poly(styrene-co-acrylonitrile) composite with double percolative architecture // *Org. Electron.* 2020. 85. P. 105877. DOI: 10.1016/j.orgel.2020.105877.

# ОЗОНОНИРОВАНИЕ УЛЬТРАВОЛОКОН ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА), СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКС ХЛОРИДА ОЛОВА – ТЕТРАФЕНИЛ ПОРФИРИН

Ольхов А. А.\* , Карпова\*\* С. Г., Лобанов А. В., Маркин В. С.,  
Косенко Р. Ю., Иорданский А. Л.

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

*\*Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва, aolkhov72@yandex.ru*

*\*\*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, Москва*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-08

Биоразлагаемые и биосовместимые полимеры бактериального происхождения, как например поли-3-гидроксибутират, широко используются в медицине, фармацевтике и гигиене. Создание супрамолекулярных комплексов на основе таких биополимеров и металло комплексов ряда порфиринов, является активно развивающимся научным направлением. Благодаря наличию светочувствительных функциональных групп и повышенной биосовместимости, порфирины проявляют фототермический эффект, заключающийся в преобразовании энергии абсорбированных квантов света в термическую энергию, что позволяет создавать терапевтические локальные нанохитеры. Комплексы переходных металлов, таких как железо, марганец, кобальт и др. с порфиринами являются гомогенными катализаторами автоокисления ряда биогенных веществ [1]. В этом процессе происходит промежуточное образование активных форм кислорода — супероксидного анион-радикала, пероксидного и гидроксильного радикалов, пероксида водорода, цитостатическая активность которых хорошо известна. Эти радикальные и ионрадикальные частицы вызывают окислительные деструктивные реакции в клетках, обуславливая бактерицидный эффект [2]. В связи с этим создание нетканых высокопористых волокнистых биополимерных матриц для гигиены, терапии бактериальных инфекций и т. п. является практически важным направлением. Цель настоящей работы — получить данные о влиянии порфиринового комплекса  $\text{SnCl}_2$  на структуру волокон после озонно-кислородного воздействия.

В работе использовали поли-3-гидроксибутират (ПГБ) компании “Biomer®” (Германия) со средневязкостной молекулярной массой  $4,06 \cdot 10^5$ . В качестве модифицирующего вещества для создания волокнистых матриц применяли комплекс хлорида олова с тетрафенилпорфирином ( $\text{SnCl}_2$ ТФП). Готовили формовочные растворы ПГБ и ПГБ/ $\text{SnCl}_2$ ТФП в хлороформе при температуре 60 °С. Концентрация ПГБ в растворе 7 %(масс.), содержание  $\text{SnCl}_2$ ТФП 1%, 3% и 5% относительно массы ПГБ. Волокна получали методом электроформования с помощью однокапиллярной лабораторной установки с диаметром капилляра 0,1 мм при напряжении электрического тока 12 кВ, расстоянии

между электродами 18 см, электропроводности раствора 10 мкСм/см [3]. ЭПР-спектры (X-диапазона) регистрировали на автоматизированном спектрометре ЭПР-В (Институт химической физики РАН, Москва). В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО. Радикал вводили в волокна из газовой фазы при температуре 50 °С. Времена корреляции вращения зонда  $\tau$  в области быстрых вращений ( $5 \cdot 10^{-11} < \tau < 10^{-9}$  с) находили из спектров ЭПР по формуле [4]:

$$\tau = \Delta H_+ [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] 6,65 \cdot 10^{-10}, \quad (1)$$

где  $\Delta H_+$  — ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле;  $I_+/I_-$  — отношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле. Ошибка измерения  $\tau$  составляла  $\pm 5\%$ . Исследование образцов методом ДСК осуществляли на приборе DSC 204 F1 фирмы “Netzsch” в среде аргона при скорости нагревания 10 град/мин. Геометрию волокнистых материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Hitachi TM-3000” (Япония).

На рис. 1 представлены микрофотографии нетканых волокнистых материалов с различным содержанием комплекса.

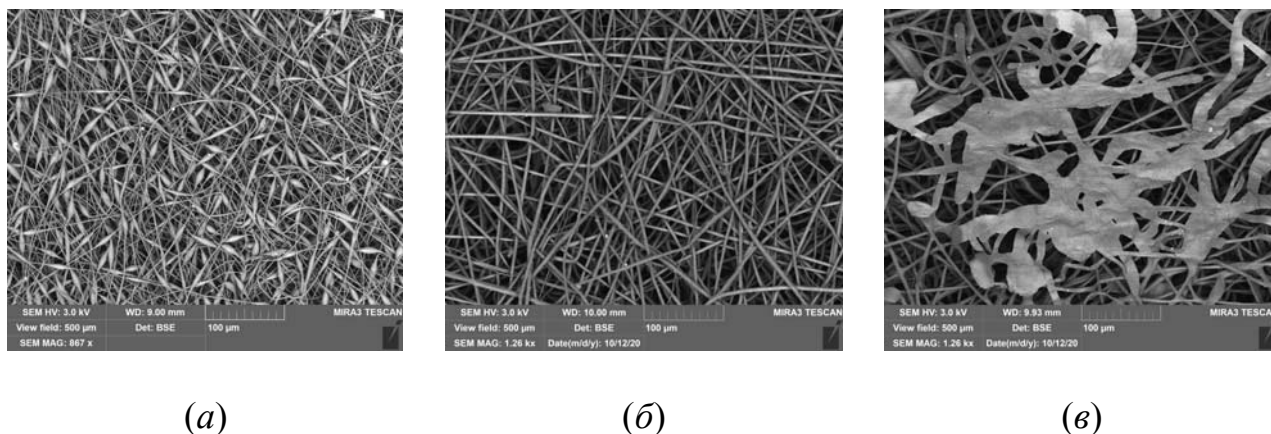


Рис. 1. Микрофотографии волокнистых материалов ПГБ (а), ПГБ – 3% SnCl<sub>2</sub>ТФП (б) и ПГБ – 5% SnCl<sub>2</sub>ТФП (в)

Как показано на рис. 1, а, волокна ПГБ традиционно представляют собой чередование цилиндрических и веретенообразных структур. Средний диаметр цилиндрических участков составляет 2–3 мкм, веретеноподобных колеблется около ~10–15 мкм с протяженностью 20–30 мкм. При добавлении в раствор 1%–3% SnCl<sub>2</sub>ТФП веретеноподобные элементы в структуре волокна полностью исчезают (рис. 1, б). Геометрия волокна выравнивается и среднее значение диаметра становится равным 5–6 мкм. При дальнейшем увеличении концентрации SnCl<sub>2</sub>ТФП в нетканом волокнистом материале формируются участки ленточного типа, см. рис. 1в. Ширина ленты колеблется в диапазоне 10–30 мкм. Диаметр цилиндрических участков остается практически неизменным. Как видно на микрофотографии, ленточные структуры образуют многочисленные спайки. Толщина лент колеблется в диапазоне 1–5 мкм. Происхождение ленточных структур не совсем понятно. Возможно, с ростом

концентрации комплексов  $\text{SnCl}_2\text{ТФП}$  происходит значительное падение величины поверхностного натяжения, в результате которого на выходе из сопла первичная струя полимерного раствора под действием гравитационных и электростатической сил преобразуется из цилиндрического в плоский профиль.

Металлокомплексы усиливают зародышеобразование полимера, что способствует резкому росту степени кристалличности волокон. При добавлении 1% металлокомплекса энтальпии плавления слабо снижается. При этом пик плавления имеет более совершенную форму по сравнению с пиком плавления волокон ПГБ и ПГБ с 3% и 5% метало комплекса, что обусловлено наличием линейных систем. Энтальпия плавления с ростом концентрации металлокомплекса (до 5%) возрастает на 21%. Таким образом, наблюдаемый рост энтальпии плавления композиции ПГБ/ $\text{SnCl}_2\text{ТФП}$  имеет место вследствие дополнительной кристаллизации на молекулах металлокомплекса.

При использовании биомедицинских материалов одновременно с механическим и температурным воздействием на их структуру и сегментальную подвижность оказывает влияние озон, который используется в качестве стерилизующего агента. В работе изучали влияния озонного воздействия на смесевые композиции при температуре  $22\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 2). Озонолиз сложным образом влияет на структуру полимера. Одновременно протекают два процесса — с ростом молекулярной подвижности и с ее замедлением. Озонокислородное воздействие обуславливает рост времени корреляции зонда в волокнах, а следовательно, замедление молекулярной подвижности на ранних стадиях окисления, что вызвано как межмолекулярной физической сшивкой макромолекул (в ПГБ), так и процессами доориентации цепей. Скорость сшивки на начальной стадии окисления преобладает над процессами деструкции цепей, нарастает жесткость полимерных молекул в результате формирования сетки водородных связей, которая препятствует свободному движению сегментов ПГБ.

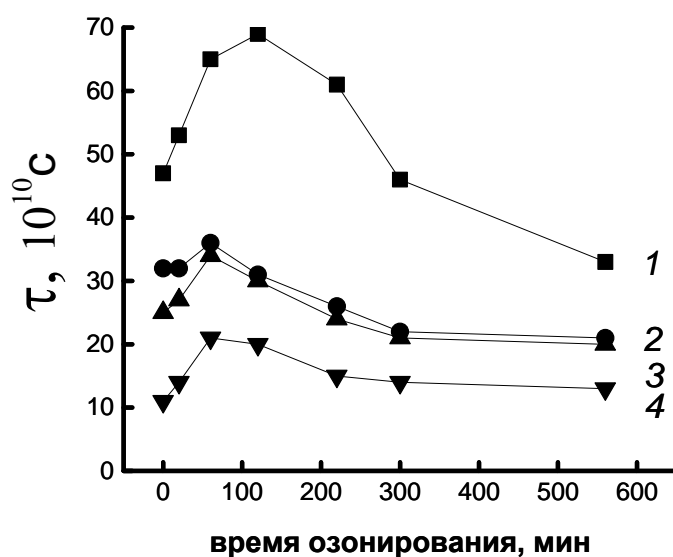


Рис. 2. Зависимость времени корреляции ( $\tau$ ) от длительности озонолиза: 1 — 0%; 2 — 1%; 3 — 3%; 4 — 5%

При более глубоких степенях окисления преобладают процессы деструкции цепей, что приводит к росту молекулярной подвижности в аморфной фазе волокон. Наличие мелкодисперсной добавки, разрыхляющей аморфную структуру металлокомпозита, ослабляет эффект замедления молекулярной подвижности на начальном этапе озонолиза.

Таким образом, озонолиз сложным образом влияет на структуру ультратонких волокон ПГБ/SnCl<sub>2</sub>ТФП. Наиболее значительное влияние озонное окисление оказывает на ПГБ. Вследствие наличия мелкодисперсной добавки SnCl<sub>2</sub>ТФП эффект влияния озонолиза на структуру полимера ослабевает. Введение малых концентраций металлокомплекса (1%, 3% и 5%) приводит к значительным изменениям степени кристалличности ПГБ и как отклик на изменение кристаллической фазы нами было зарегистрировано изменение динамики вращения зонда в аморфных областях.

Озонное воздействие на начальном этапе на волокна изучаемой смеси показало рост времени корреляции, что объясняется ростом доли выпрямленных цепей и усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие накопления кислородсодержащих групп. При более глубоком окислении подвижность радикала возрастает, что объясняется интенсивной деструкцией цепей полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Avossa J., Paolesse R., Di Natale C., Zampetti E., Bertoni G., De Cesare F., Scarascia-Mugnozza G., Macagnano A.* Electrospinning of polystyrene/polyhydroxybutyrate nanofibers doped with porphyrin and graphene for chemiresistor gas sensors // *Nanomaterials (Basel)*. 2019. 9(2). P. 280. DOI: 10.3390/nano9020280.
2. *Qi Zhen-Li, Cheng Yun-Hui, Xu Zhou, Chen Mao-Long.* Recent advances in porphyrin-based materials for metal ions detection // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. 21. P. 5839. DOI:10.3390/ijms21165839.
3. *Acevedo F., Villegas P., Urtuvia V., Hermosilla J., Navia R., Seeger M.* Bacterial polyhydroxybutyrate for electrospun fiber production // *Int. J. Biological Macromolecules*. 2018. 106. P. 692–697.
4. *Vasserman A. M., Buchachenko A. L., Kovarskii A. L., Neiman M. B.* // *Polymer Science U.S.S.R.* 1976. 10. P. 2238.

# АНТИРЕЗОНАНС В СУЩЕСТВЕННО НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМАХ

Смирнов В. В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, [vvs@polymer.chph.ras.ru](mailto:vvs@polymer.chph.ras.ru)

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-09

Антирезонанс в колебательных системах проявляется как резко выраженное уменьшение амплитуды вблизи определенных частот, сопровождаемое резким изменением фазы колебаний. Антирезонансы могут возникать во всех видах сложных колебательных систем - акустических, механических и электромагнитных [1, 2]. В квантовомеханических системах существует близкий аналог антирезонанса — так называемый резонанс Фано, названный в честь ученика Э. Ферми, который впервые описал асимметричную форму линий поглощения, находящихся в области непрерывного спектра, в благородных газах [3]. Эта работа носит фундаментальный характер и является одной из самых цитируемых в научной литературе. В последние десятилетия резонанс Фано активно исследуется в физике квантовых точек, фотонных кристаллов, спектроскопии, нанотехнологиях, в физике конденсированного состояния [4–6]. Дополнительно, интерес к этим явлениям стимулируется интенсивным развитием технологий электромагнитных и акустических метаматериалов [7].

Причиной появления антирезонанса является деструктивная интерференция — сложение колебаний или волновых функций в противофазе. Как известно, переход через резонансную частоту сопровождается изменением фазы на  $\pi$ , что приводит к изменению «знака» амплитуды. Соответственно, колебания в системе осцилляторов могут компенсировать друг друга, что проявляется в резком уменьшении амплитуды.

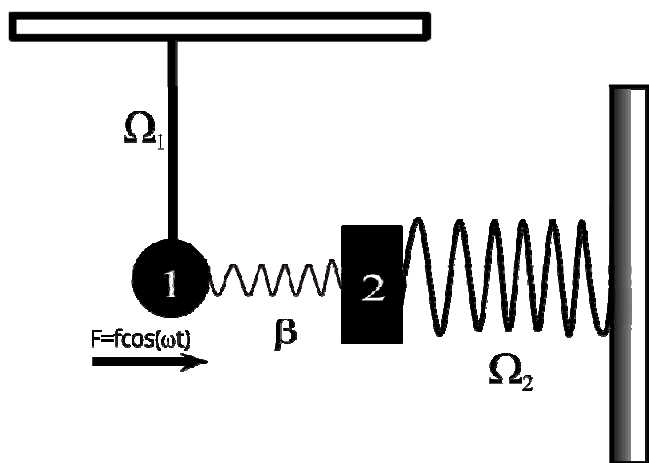


Рис. 1. Система связанных нелинейных осцилляторов на примере физического маятника и осциллятора с нелинейной пружиной:  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  — собственные частоты осцилляторов в линейном пределе;  $\beta$  — константа связи;  $f$  — частота и амплитуда внешней силы. Диссипативные элементы не показаны

Простейшая система, в которой можно наблюдать антирезонанс и в которой проявляется классический аналог резонанса Фано [8–10], состоит из двух слабо связанных осцилляторов, на один из которых действует внешняя сила.



В квантово-механической системе этот осциллятор ассоциируется с состояниями непрерывного спектра, тогда как второй (ведомый) является аналогом метастабильного дискретного состояния (leaky state). Заметим, что в классической системе на рис. 1 необходимым условием является наличие диссипации хотя бы на одном из осцилляторов, что обеспечивает конечность амплитуды и ширины резонансной кривой. Характерный вид резонансной кривой для системы линейных осцилляторов показан на рис. 2.

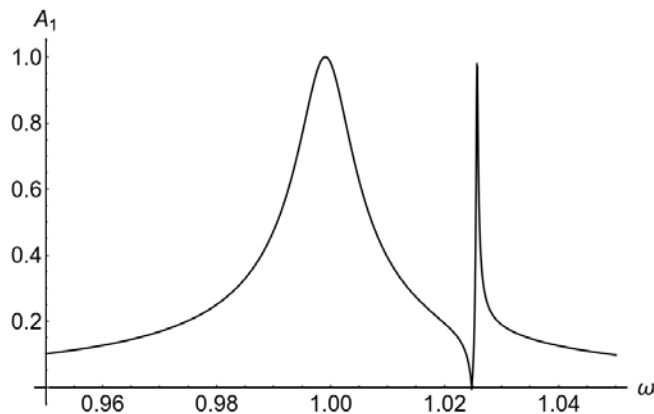


Рис. 2. Асимметричная форма резонансной кривой в линейном пределе системы, показанной на рис. 1. Показана амплитуда первого осциллятора, возбуждаемого внешней силой. Два резонансных пика соответствуют собственным частотам осцилляторов, между которыми находится точка нулевой амплитуды

Заметим, что изначально задача Фано, как и эффекты антирезонанса в акустических и механических системах, рассматривалась в линейной постановке. Тем не менее, эффекты нелинейности также могут проявляться в упомянутых задачах [11, 12]. В настоящей работе рассматривается явление антирезонанса в существенно нелинейной системе, когда слагаемые высших порядков не могут рассматриваться как возмущение, например, как в случае физического маятника. Показано, что уравнения динамики приводят к аналитическому представлению амплитуды колебаний для потенциалов достаточно произвольного вида [13]. Рассмотрим систему, показанную на рис. 1, гамильтониан которой может быть представлен в виде

$$H = \sum_{j=1}^2 \frac{1}{2} \dot{z}_j^2 + \Omega_j^2 \Phi_j(z_j) + \frac{\beta}{2} z_j z_{3-j}, \quad (1)$$

где  $\Phi_j(z_j)$  — потенциальная энергия  $j$ -го осциллятора;  $z_j$  — его смещение из положения равновесия. Анализ динамики подобных систем удобно проводить в терминах комплексных переменных [14]. Координата и скорость  $j$ -го осциллятора связаны с комплексными функциями соотношениями

$$z_j = \frac{1}{\sqrt{2\omega}} (\Psi_j + \Psi_j^*); \quad \dot{z}_j = -i \sqrt{\frac{\omega}{2}} (\Psi_j - \Psi_j^*)$$

(звездочка означает комплексное сопряжение). Представив функцию  $\Psi_j$  в виде  $\psi_j e^{-i\omega t}$ , после некоторых преобразований получим эволюционные уравнения для комплексных амплитуд вынужденных колебаний осцилляторов в виде

$$i \frac{\partial \psi_j}{\partial \tau} + \frac{\omega^2 - \tilde{\Omega}_j^2}{2\omega} \psi_j - \frac{\beta}{2\omega} \psi_{3-j} + i \frac{\nu_j}{2} \psi_j = -\frac{f}{2\sqrt{2\omega}} \delta_{j,1}, \quad (2)$$

где  $\nu_j$  — коэффициент трения  $j$ -го осциллятора;  $\delta_{j,1}$  — символ Кроннекера. Частота собственных колебаний  $\tilde{\Omega}_j$ , зависящая только от амплитуды, представляется в общем случае в виде ряда

$$\tilde{\Omega}_j^2 = \frac{\Omega_j^2 \sqrt{2\omega}}{|\psi|} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left(\frac{1}{\sqrt{2\omega}}\right)^k C_k^n \psi_j^{k-n} \psi_j^{*n} \delta_{k,2n+1} \quad (3)$$

где  $a_k$  — коэффициенты разложения функции  $\Phi_j$  по степеням аргумента;  $C_k^n$  — биномиальные коэффициенты. Однако в ряде случаев бесконечный ряд (3) может быть просуммирован явно. Например, для физического маятника с потенциалом  $\Phi \sim \Omega^2(1 - \cos z)$ , частота собственных колебаний имеет вид:

$$\tilde{\Omega}(A) = \Omega \sqrt{\frac{2}{A} J_1(A)}$$

где  $J_1$  — функция Бесселя первого порядка и амплитуда колебаний  $A$  связана с комплексной амплитудой  $\psi$  соотношением

$$A^2 = \frac{2}{\omega} |\psi|^2.$$

Если считать частоту  $\tilde{\Omega}_j$  известной, то можно видеть, что уравнение (2) полностью совпадает по форме с уравнением линейной системы. Поэтому стационарное решение может быть записано в форме, аналогичной решению линейной системы:

$$\psi_1 = - \frac{f \sqrt{\omega} (\tilde{\Omega}_2^2 - \omega^2 - i \nu_2 \omega)}{\sqrt{2} (\beta^2 - (\omega^2 + i \omega \nu_1 - \tilde{\Omega}_1^2) (\omega^2 + i \omega \nu_2 - \tilde{\Omega}_2^2))} \quad (4)$$

$$\psi_2 = \frac{f \beta \sqrt{\omega}}{\sqrt{2} (\beta^2 - (\omega^2 + i \omega \nu_1 - \tilde{\Omega}_1^2) (\omega^2 + i \omega \nu_2 - \tilde{\Omega}_2^2))} \quad (5)$$

Учитывая связь между амплитудой колебаний и амплитудой комплексной функции  $\psi$ , а также функциональную зависимость собственных частот от амплитуды получаем пару трансцендентных уравнений, которые могут быть разрешены численно. Важно отметить, что функционально резонансная кривая нелинейных колебаний совпадает с резонансной кривой в линейной системе, в которой собственная частота заменена на собственную частоту нелинейных колебаний при заданной амплитуде. Этот вывод имеет простой физический смысл — при *любой* амплитуде колебаний определяющей является частота *собственных* колебаний, соответствующая этой амплитуде. В линейной системе собственная частота постоянна и мы наблюдаем лоренцовский профиль, а нелинейной системе «мгновенная» собственная частота лежит на так называемой «скелетной» кривой и зависит от амплитуды. Если положить константу связи равной нулю, то можно получить уравнение для амплитуды вынужденных колебаний первого осциллятора, которое является обобщением выражения, полученного в монографии [15].

$$A^2 = \frac{f^2}{(\omega^2 - \tilde{\Omega}_1^2)^2 + \omega^2 \nu_1^2}$$

Из уравнения (4) видно, что, если коэффициент трения второго осциллятора равен нулю, амплитуда колебаний возбуждаемого осциллятора обращается

в нуль при некоторой частоте. При этой же частоте происходит скачок разности фаз колебаний, который может быть записан как

$$\operatorname{tg}(\delta\theta) = -\frac{i\omega\nu_2}{\tilde{\Omega}_2^2 - \omega^2} \quad (6)$$

На рис. 3 показаны примеры расчетов резонансных кривых для систем с мягкой (а) и жесткой (б) нелинейностью. Пунктирными линиями обозначены расчетные величины в соответствии с формулами (4)–(5), а точками показаны результаты численного интегрирования соответствующих динамических уравнений. Как и для большинства нелинейных колебательных систем, резонансные кривые содержат несколько ветвей. Однако, вопреки утверждениям работы [12], присутствие диссипативной составляющей приводит к тому, никакой бистабильности в системе не наблюдается, но при определенных значениях частот происходит переход между ветвями. Эти значения частот могут быть рассчитаны из «усредненного» гамильтониана и определяются бифуркацией сепаратрисы, проходящей через неустойчивое стационарное состояние [13, 14].

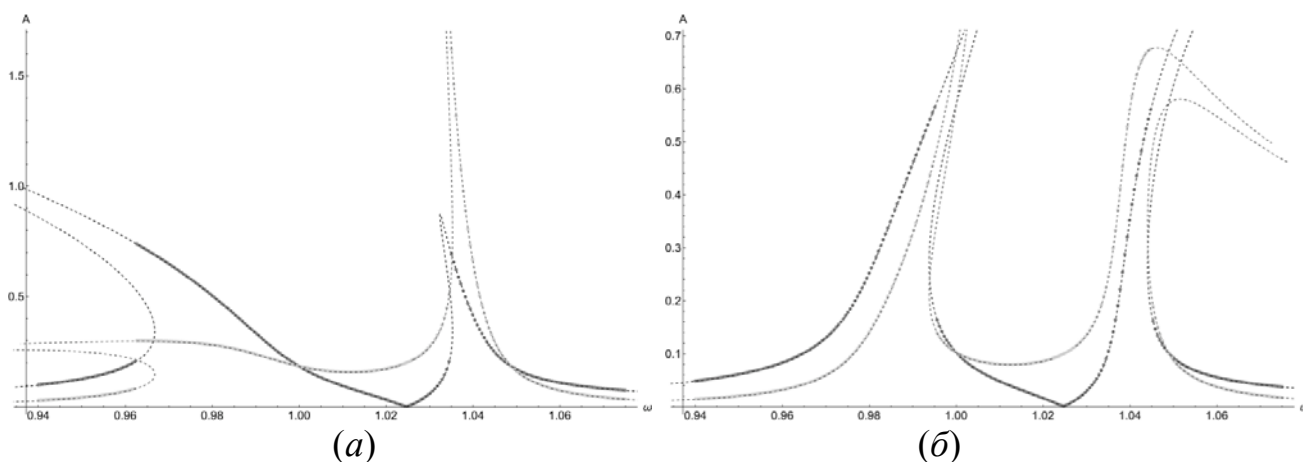


Рис. 3. Резонансные кривые системы нелинейных маятников для случая мягкой ( $\Phi \sim (1 - \cos z)$ ) (а) и жесткой ( $\Phi \sim \cosh z$ ) (б) нелинейностей. Пунктирные кривые показывают расчеты в соответствии с формулами (4)–(5), а точки соответствуют данным численного моделирования

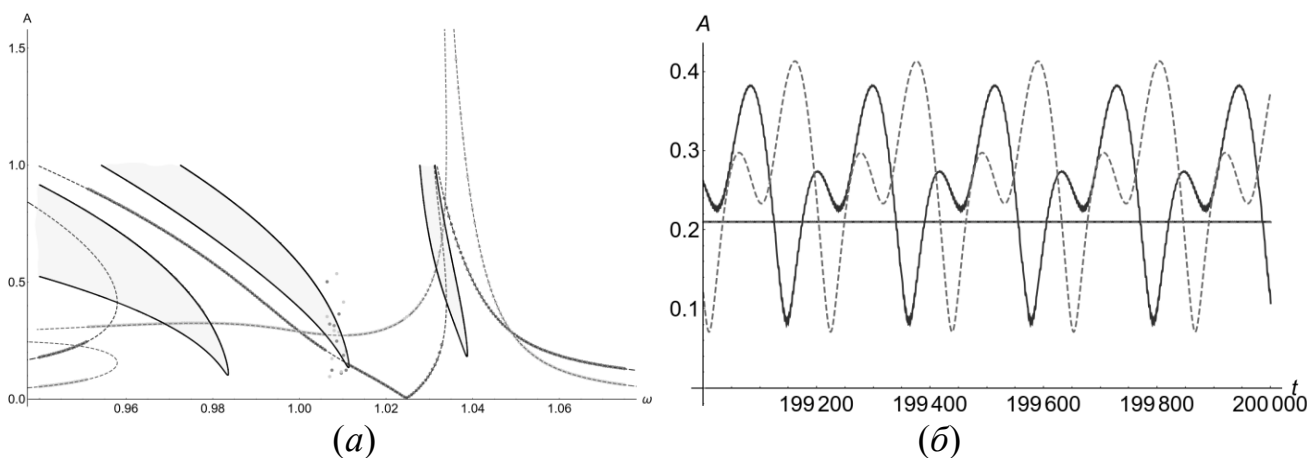


Рис.4. Области неустойчивости колебаний «мягкой» системы (а) и изменения амплитуды первого (сплошная линия) и второго (пунктир) осцилляторов в области неустойчивости (б)

Еще одним следствием нелинейности рассматриваемой системы является неустойчивость колебаний при превышении некоторого порога возбуждения. Анализ устойчивости уравнений (2) показывает, что на плоскости  $\{\omega, A\}$  существуют области (рис. 4, а), при попадании внутрь которых амплитуды колебаний возбуждаемого осциллятора, стационарные колебания сменяются биениями (рис. 4, б).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kinsler L. E., Frey A. R., Coppens A. B., Sanders J. V.* Fundamentals of acoustics. Wiley. 1999. 560 p.
2. *Sjövall P., Abrahamsson T.* Substructure system identification from coupled system test data // *Mechanical Systems Signal Processing*. 2008. 22: P. 15.
3. *Fano U.* Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco // *Nuovo Cimento*. 1935. 12. P. 154–161; Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts // *Phys. Rev.* 1961. 124. P. 1866–1878.
4. *Miroshnichenko A. E., Flach S., Kivshar Y. S.* Fano resonances in nanoscale structures // *Rev. Modern Phys.* 2010. 82. P. 2257–2298. DOI: RevModPhys. 82.2257PA.
5. *Kosevich Y. A.* Multichannel propagation and scattering of phonons and photons in low-dimension nanostructures // *Phys.–Usp.* 2008. 51(8). P. 848. DOI: 10.1070/PU2008v051n08ABEH006597.
6. *Savin A., Kivshar Y.* Phononic fano resonances in graphene nanoribbons with local defects // *Sci. Rep.* 2017. 7. P. 4668. DOI: 10.1038/s41598-017-04987-w.
7. *Luk'yanchuk B., Zheludev N., Maier S., et al.* The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials // *Nature Materials*. 2010. 9. P. 707.
8. *Joe Y., Satanin A., Kim C.* Classical analogy of Fano resonances // *Phys. Scr.* 2006. 74. P. 259–266. DOI: 10.1088/0031-8949/74/2/020.
9. *Riffe D. M.* Classical Fano oscillator // *Phys. Rev. B.* 2011. 84. P. 064308. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.064308.
10. *Лебедев М. В., Мисочко О. В.* К вопросу о классическом аналоге задачи Фано // *УФН*. 2022. 192(6). С. 674.
11. *Kroner M., Govorov A. O., Remi S., et al.* The nonlinear Fano effect // *Nature*. 2008. 451(7176). P/ 311–314. DOI: 10.1038/nature06506.
12. *Miroshnichenko A. E., Mingaleev S. F., Flach S., Kivshar Y. S.* Nonlinear Fano resonance and bistable wave transmission // *Phys. Rev. E.* 2005. 71. P. 036626. DOI: 10.1103/PhysRevE.71.036626.
13. *Smirnov V. V.* Fano resonance in the essentially nonlinear classic system // *Int. J. Nonlin. Mech.* 2022. 142. P. 104015. DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2022.104015.
14. *Smirnov V., Manevitch L.* Complex envelope variable approximation in nonlinear dynamics // *Russ. J. Nonlin. Dyn.* 2020. 16(3). P. 491–515. DOI: 10.20537/nd200307.
15. *Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А.* Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. — М.: Наука. 1974. 503 с.

Работа выполнена в соответствии с Госзаказом ФИЦ ХФ РАН по теме 0082-2014-0013 (номер АААА544 А17-117042510268-5).

# ПОВЕРХНОСТНОЕ СЖАТИЕ ЖИДКОЙ КАПЛИ. СМАЧИВАНИЕ И НЕСМАЧИВАНИЕ

Турусов Р. А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, vvs@polymer.chph.ras.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-10

Частицу, составляющую, например, водяной туман, будем считать зародышем растущей капли. К ней прилипают все новые молекулы воды. Слово прилипает означает, что каждая новая молекула воды притягивается к уже сформированной маленькой капле центральными силами. Эти силы способны удержать молекулу около растущей капли, не смотря на тепловое движение. Иначе говоря, потенциальная энергия взаимодействия молекулы с растущей каплей должна немного превышать кинетическую энергию  $kT$  теплового движения молекулы в некотором температурном диапазоне. Представим себе этот рост водяной капли следующим образом [2, 4, 5]. К шару радиусом  $r$  и массой  $m(r)$  присоединяется снаружи тонкий жидкий сферический слой массой  $dm$  и толщиной  $dr$ . Шар массой  $m(r)$  притягивает этот слой с силой  $dF$ .

$$dF = G \frac{m(r)dm}{r^2} \quad (1)$$

Эта сила создает в шаровой капле прирост давления  $d\sigma_r$ :

$$d\sigma_r = \frac{dF}{\pi r^2} = G \frac{m(r)dm}{\pi r^4} \quad (2)$$

В результате роста радиуса шара от  $r$  до  $r_f$  получаем давление:

$$\sigma_r(r, r_f) = \int_r^{r_f} d\sigma_r = \int_r^{r_f} \frac{dF}{\pi r^2} = \int_r^{r_f} G \frac{m(r)dm}{\pi r^4}; \quad 0 \leq r \leq r_f. \quad (3)$$

Здесь  $r_f$  — наружный радиус капли, т. е. радиус фронта роста капли;  $r$  — текущий внутренний радиус.

Сделаем некоторые оценки. Введем среднюю плотность капли:

$$\rho = \frac{3m(r_f)}{4\pi r_f^3}. \quad (4)$$

Для зависимости давления от радиуса из (3)–(5) получаем:

$$\sigma_r(r, R_E) = - \int_r^{R_E} G \frac{4\pi r^3 \rho^2 2\pi r^2 dr}{3\pi r^4} = \frac{4}{3} \pi G \rho^2 (R_E^2 - r^2); \quad 0 \leq r \leq R_E, \quad (5)$$

где  $R_E$  — наружный радиус выросшей капли. Внешнее давление  $p_0$  учитывается простым прибавлением к (5). В однородном изотропном шаре оно всюду равно внешнему давлению. Пока капля росла, нас не очень интересовало взаимодействие прирастающих молекул с другими в окружных направлениях. Например, каждый новый слой мог «набираться» одиночными молекулами жидкости. Но когда капля сформировалась, необходимо рассмотреть условия ее

существования, зависящее от наружного слоя. Это уже своеобразная кора [4, 5]. В этом случае равновесие наружной полусферы определяется не только притяжением полусферы к центру капли, но и окружающими напряжениями (рис. 1). Условие равновесия в проекции на ось  $Oy$  тонкого наружного полусферического слоя толщиной  $dr$  и массой  $dm$  (рис.1) под действием силы притяжения для сферически симметричного случая:

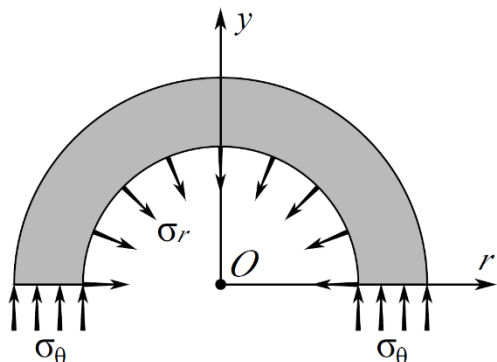


Рис. 1. Равновесие наружного слоя толщиной  $dr$  жидкой капли

Наружный слой капли притягивается к центру капли напряжением  $p=\sigma_r$  и тем самым давит на внутреннюю часть капли распределенным давлением  $p=\sigma_r$ . (Ничто не мешает нам представить этот слой толщиной в одну молекулу, т. е. мономолекулярным.) Запишем уравнение равновесия, т. е. равенство нулю проекции всех действующих на тонкую наружную полусферу толщиной  $\delta$  в проекции на ось  $y$ :

$$-\sigma_r \pi r^2 - 2\pi r \delta \sigma_\varphi = 0$$

Отсюда получаем:

$$\sigma_\varphi = -\sigma_r \frac{r}{2\delta} \quad (6)$$

Это означает, что окружное напряжение  $\sigma_\varphi$  на рис.1 направлено вверх (т. е. по оси  $y$ ) и является сжимающим. Отсюда следует, что в однородной капле речь должна идти не о поверхностном натяжении, а о поверхностном сжатии. Слой жидкости оказывается растянутым, когда он взаимодействует с другим, например, твердым веществом. Пример такого растяжения — образование менисков. Например, при опускании вертикально плоской стеклянной пластинки в воду. Другим прекрасным примером растяжения является взаимодействие жидкости и стеклянного капилляра, когда по вертикально опущенному одним концом в жидкость капилляру малого диаметра жидкость поднимается выше уровня жидкости в сосуде на некоторую высоту  $H$ , преодолевая действие силы тяжести. Это означает, что: (1) между молекулами жидкости и молекулами материала капилляра образуются связи, способные поднять столб жидкости и удерживать его в этом состоянии; (2) жидкость при этом растягивается в вертикальном (осевом) и радиальном направлениях, не вытекая; (3) жидкость для сохранения формы по всему диаметру и высоте столба должна обладать упругостью. И, как всякое упругое тело, должна характеризоваться модулем Юнга при растяжении, прочностью при растяжении [1, 2] и модулем всестороннего сжатия; (4) вряд ли каждая молекула жидкости в зоне

контакта образует связь с противолежащей ей молекулой материала капилляра. Это означает, что мы можем предполагать их относительно редкими по сравнению с плотностью молекул контактирующей поверхности капилляра. Эти связи можно представить (без ограничения общности) в виде коротких упругих стерженьков, перпендикулярных к поверхности контакта, т. е. возникает анизотропный контактный слой, который характеризуется модулем Юнга  $E^*$  вдоль стерженьков, модулем сдвига  $G^*$  некоторой так же неизвестной пока толщиной  $h^*$ . И, самое главное, отсутствием взаимодействия (касания) соседних стерженьков друг с другом. Похоже на зубную щетку. Для такой анизотропной среды связь между модулями однозначна  $E^* = 2G^*$ . Как видно, ситуация аналогична той, что проявляется в адгезии, под которой обычно понимают состояние прилипания твердых тел - адгезива (клея) и субстрата [3]. Но обычно под адгезией понимают взаимодействие уже твердых адгезива и субстрата. Есть основания предполагать, что связи, образованные при смачивании, *должны сохраняться* и после отверждения смачивающей жидкости. К таковым относятся, например, адгезивы на основе эпоксидной смолы или циакринов. Следует заметить, что эти адгезивы, как правило, при отверждении уменьшают свой объём (претерпевают усадку), увеличивая свою плотность. Но такие жидкости, как вода, при отверждении увеличивают свой объём превращаясь в твердый лед, и часто разрывают сосуды, их содержащие. Если жидкость не смачивает материал вертикально опущенного в такую жидкость капилляра, например, ртуть и стеклянный капилляр, то уровень ртути в капилляре оказывается ниже уровня жидкости (ртути) в сосуде. Это значит, что между молекулами этих веществ действуют силы отталкивания. (Это явление встречается довольно редко, и это странно. Ведь снаружи всех атомов находятся электроны и это должно приводить к эффекту отталкивания атомов друг от друга – одноименные заряды отталкиваются. Но нам более привычно притяжение атомов веществ друг к другу. Например, это может быть обменное взаимодействие, как в молекуле водорода. Смачивание и адгезия есть яркое проявление этого притяжения разнородных веществ.) Представление взаимодействия малых частиц в виде потенциальной кривой весьма удобно, но отражает эта математическая кривая лишь наш опыт наблюдений, и отвлекает от исследования механизма явлений. Таковым является потенциал Леннарда-Джонса, состоящий из двух слагаемых

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}; A, B > 0. \quad (7)$$

Первое слагаемое описывает энергию отталкивания, а второе — энергию притяжения.

Основываясь на сказанном, будем считать столбик жидкости в капилляре упругим стержнем с модулем Юнга  $E_h$ . Было бы удобнее представить силовое взаимодействие жидкости при смачивании и не смачивании подобно кулоновскому притяжению (смачивание) разноименных зарядов, или отталкиванию (не смачивание) одноименных зарядов с каким-то коэффициентом. Будем считать, что молекулы жидкости и стенки цилиндрического капилляра представляют собой электростатический цилиндрический конденсатор. Пусть  $q$  — суммар-

ный заряд цилиндрической поверхности жидкости в пределах высоты столба жидкости в капилляре капилляра (адекватный линейной плотности связей),  $l$  — высота (длина) столба жидкости. Линейная плотность заряда на поверхности контакта  $\sigma = q/l$ ;  $r_1$  — радиус внутреннего жидкого цилиндра (стержня),  $r_2$  — внутренний радиус капилляра (здесь это внешний радиус конденсатора). Разность  $(r_2 - r_1) = h^*$  длина связей, или иначе, толщина контактного слоя. Тогда сила взаимодействия единицы длины поверхности стержня со стенками капилляра (в соответствие с теоремой Гаусса для электростатики):

$$F_r(r_1) = E(r_1)\sigma = \frac{1}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\sigma^2}{r_1} \quad (8)$$

Здесь  $E(r)$  — напряжённость электростатического поля. Твердый капилляр закреплен неподвижно, а к верхнему концу центрального стержня, т. е. к жидкости, вдоль ее оси приложено некоторое весьма малое давление  $p$ , создающее сдвигающую силу  $F_r$ . И пусть этот стержень упруго (без разрыва связей, т. е. на сравнительно малую величину) сместился вниз по отношению к капилляру на величину  $dl$  (рис. 2, справа, смачивание) или сместился вверх на  $dl$  при несмачивании (рис. 2, слева, несмачивание). В результате радиусы (силовые линии), удлинившись по отношению к прежнему положению, образуют малый угол сдвига  $\gamma$ . Возникает касательное усилие на единицу длины:

$$dF_{tr} = F_r \gamma dl = \frac{\sigma^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 r_1} \gamma dl \quad (9)$$

Разделив (9) на  $\gamma dl$ , получим усредненный модуль сдвига  $G^*$  по длине касания жидкости с капилляром:

$$G^* = \frac{dF_{tr}}{\gamma dl} = F_r = \frac{1}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\sigma^2}{r_1} \quad (10)$$

Но разность потенциалов между обкладками цилиндрического конденсатора, здесь — между жидким стержнем и стенкой капилляра, как известно, равна:

$$\varphi(r_1) - \varphi(r_2) = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (11)$$

Здесь  $\varphi(r_1)$  и  $\varphi(r_2)$  — потенциалы на  $r_1$  и  $r_2$ . Отсюда получаем среднюю плотность заряда:

$$\sigma = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0[\varphi(r_1) - \varphi(r_2)]}{\ln(r_2/r_1)} \quad (12)$$

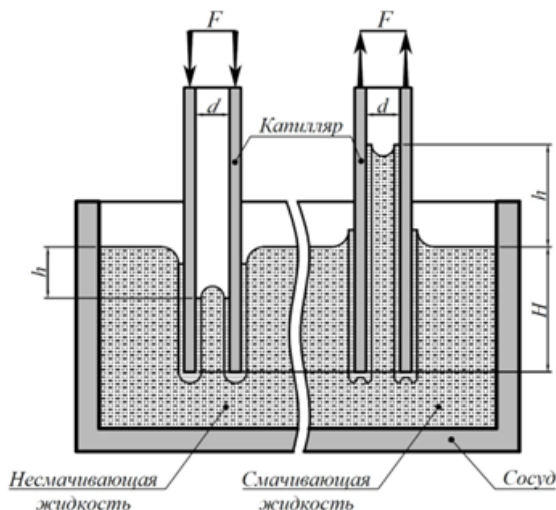


Рис. 2. Сосуд с жидкостью и капиллярами



Подставим (12) в (10) и получим для среднего модуля сдвига

$$G^* = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0[\varphi(r_1)-\varphi(r_2)]^2}{r_1 \ln(r_2/r_1)} \quad (13)$$

Размерность модуля сдвига  $G^*$  — Н/м<sup>2</sup>.

Для дальнейшего решения сформулированной задачи можно применить метод контактного слоя [3, 6], имея выражение для модуля сдвига в контактном слое (13). В случае смачивания в контактном слое, как уже говорилось, связь модулей сдвига и Юнга весьма проста  $E^* = 2G^*$ . В случае не смачивания механической аналогией отталкивающих связей (сил отталкивания в электростатике) могут служить предварительно сжатые стерженьки-связи. Напоминает предварительно сжатую пружину Отталкивание проявляется только при сближении этих сред (пружина с отрицательной жесткостью).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей. — М.–Л.: Гостехиздат. 1951. 107 с.
2. Гуревич Г. И. Деформируемость сред и распространение сейсмических волн. — М.: Наука. 1973. 430 с.
3. Турусов Р. А. Адгезионная механика. — Изд-во НИУ МГСУ. 2016., 230 с.
4. Turusov R. A. Integrated model for planet stress–strain state development: Main hypotheses for planet solid crust formation and growth // Eur. Phys. J. Plus. 2021. 136. P. 830. DOI: 10.1140/epjp/s13360-021-01825-x.
5. Турусов Р. А. Механика фронтально растущих тел. — М.: Изд-во МИСИ-МГСУ. 2022. 176 с.
6. Турусов Р. А. Метод контактного слоя и напряженное состояние столба смачивающей жидкости в капилляре // Полимеры 2022: Сборник трудов XXIII Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ им. Н. Н. Семенова Российской академии наук. — М.: ТОРУС ПРЕСС. 2022. 186 с. DOI: 10.30826/POLYMERS-2022-09.

# ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ SI-ТРИМЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ НОРБОРНЕНОВ.

Худобин Р. В., Балабаев\* Н. К., Мазо М. А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, rvhudobin@gmail.com

\*Институт математических проблем биологии РАН — филиал Федерального  
государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт  
прикладной математики им. М. В. Келдыша Российской академии наук»,  
Пушино Московской обл. balabaevnk@gmail.com

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-11

В данной работе мы рассмотрели два изомера политрициклононена — вицинальный (PTCNSi2v) и геминальный (PTCNSi2g) (рис. 1), которые недавно были синтезированы и подробно исследованы экспериментально [1]. Интерес к этим полимерам обусловлен тем, что мембраны на их основе обладают хорошими селективными свойствами для низкомолекулярных углеводов. Как оказалось, мембраны из этих изомеров демонстрируют заметные отличия как в структуре (большой свободный объем и меньшая площадь внутренней поверхности у PTCNSi2v), так и в диффузионных свойствах: большой коэффициент проницаемости и меньший коэффициент селективности у PTCNSi2g.



Рис. 1. Химическая структура аддитивных полимеров на основе дикремний метил замещенных трициклононенов: (a) вицинальный изомер PTCNSi2v; (б) геминальный PTCNSi2g

Согласно подходу Гусева и Сютера [2] основной вклад в диффузионные свойства полимеров дают свободный объем и молекулярная подвижность. Считается, что подвижность играет большую роль в диффузионных процессах если проницаемость происходит по сорбционному механизму, когда для более крупных пенетрантов проницаемость может быть выше чем для более мелких, что и наблюдается в данных полимерах. Если свободный объем в данных полимерах исследован довольно подробно [3], то анализ внутримолекулярной подвижности до сих пор не проводился. Здесь мы анализируем только вращательную подвижность триметильных и метильных групп рассматриваемых изомеров.

Для анализа вращательной подвижности триметильных групп (рис. 2) мы использовали полученные ранее при молекулярно-динамическом моделировании траекторные файлы [3]. В этой же работе подробно описаны и методика их получения, и детали проведенного молекулярно-динамического расчета. Для каждого изомера были получены МД траектории для 16 образцов с разными начальными условиями, чтобы получить более надежную статистику. Все расчеты были проведены для четырех температур: 300, 350, 400 и 450 К.

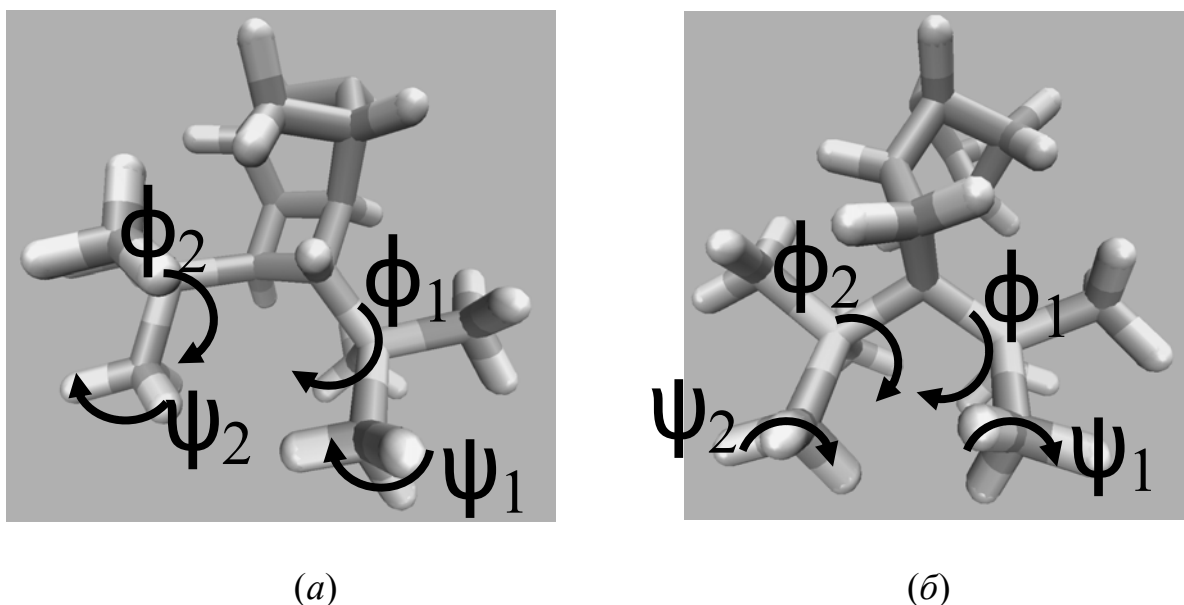


Рис. 2. Рассмотренные углы вращения:  $\phi_1$  и  $\phi_2$  — вращения триметилсилильных групп;  $\psi_1$  и  $\psi_2$  — вращения метильных групп

Рассматривалось вращение триметилсилильных групп и входящих в них метильных групп. Как оказалось, временная зависимость углов поворота во всех случаях имеют ярко выраженное диффузное поведение, и зависимость среднего по всем мономерам квадрата углового смещения от времени с хорошей точностью удовлетворяла закону Фика (рис. 3 и 4):

$$\langle \varphi^2 \rangle = 2Dt,$$

где  $D$  — коэффициент вращательной диффузии. При этом было обнаружено, что вращательная подвижность триметилсилильных групп на каждом из рассматриваемых мономеров полимера PTCNSi2v различна.

На рис. 3, а показаны временные зависимости среднеквадратичного смещения усредненные по более «быстрым» группам и более «медленным» отдельно для всех рассмотренных температур, а в табл. 1 приведены соответствующие коэффициенты диффузии. Такое различие в подвижности связано с тем, что один ротатор наклонен к пентациклу норборнена (вращение  $\phi_2$  на рис. 2, а) и между ними образуется свободный объем, позволяющий вращаться более свободно, чем другому ротатору, обращенному к гексациклу (вращение  $\phi_1$ ). Данная гипотеза нуждается в дополнительном анализе.

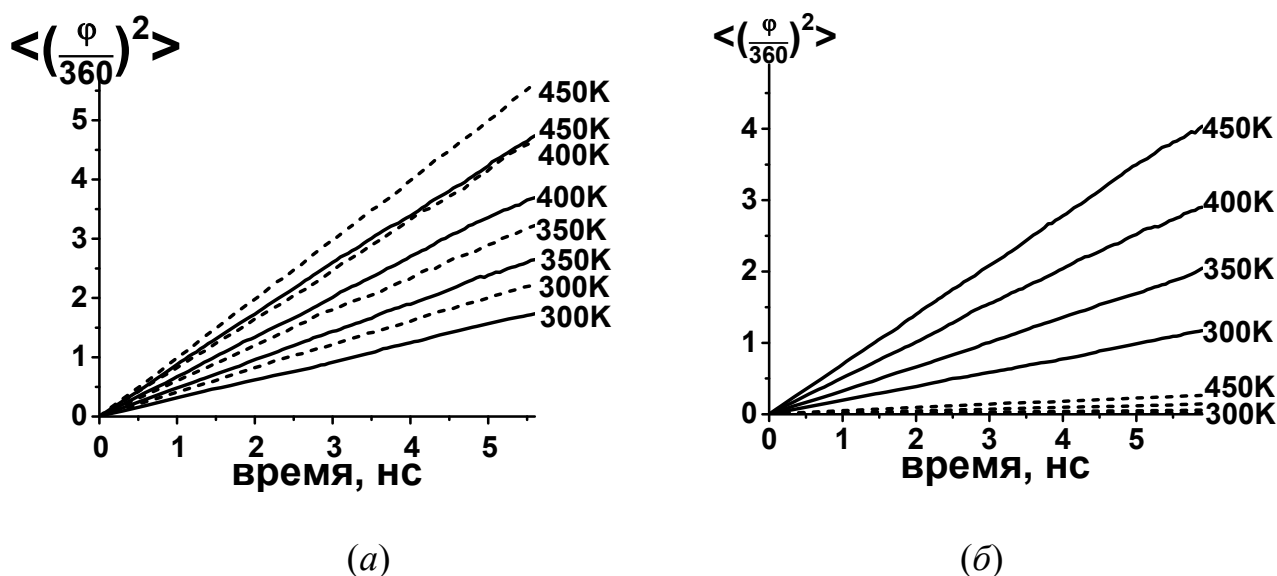


Рис. 3. Зависимость квадрата углового смещения ротаторов SiMe<sub>3</sub> от времени в полимере PTCNSi<sub>2</sub>v (а) и PTCNSi<sub>2</sub>g (б) для различных температур: сплошные линии —  $\varphi_1$ ; штриховые линии —  $\varphi_2$

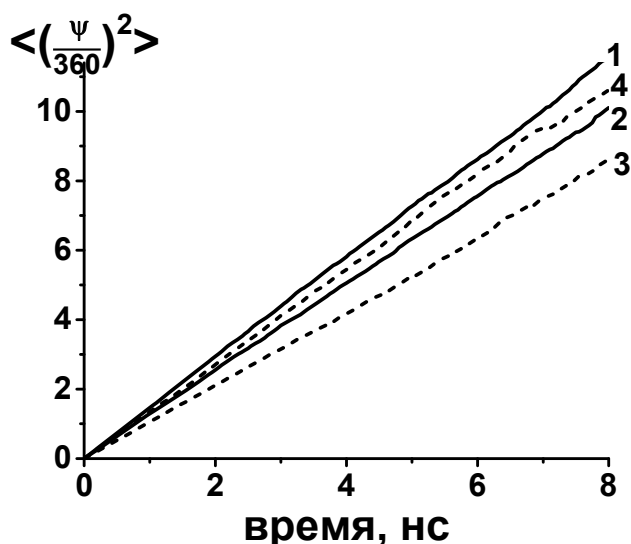
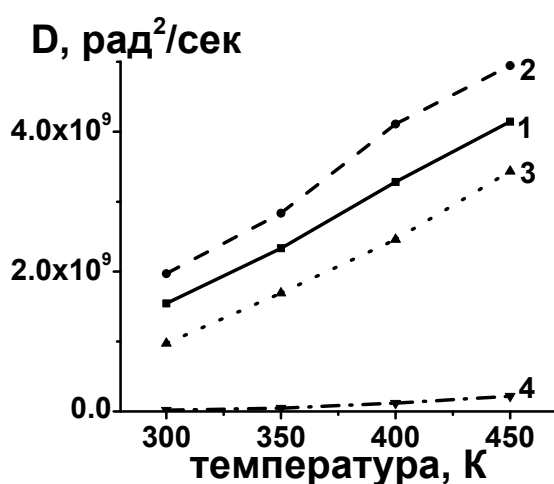


Рис. 4. Зависимость квадрата углового смещения от времени ротаторов CH<sub>3</sub> в полимерах PTCNSi<sub>2</sub>v и PTCNSi<sub>2</sub>g при температуре 300 К: 1 — PTCNSi<sub>2</sub>v  $\psi_1$ ; 2 — PTCNSi<sub>2</sub>v  $\psi_2$ ; 3 — PTCNSi<sub>2</sub>g  $\psi_1$ ; 4 — PTCNSi<sub>2</sub>g  $\psi_2$

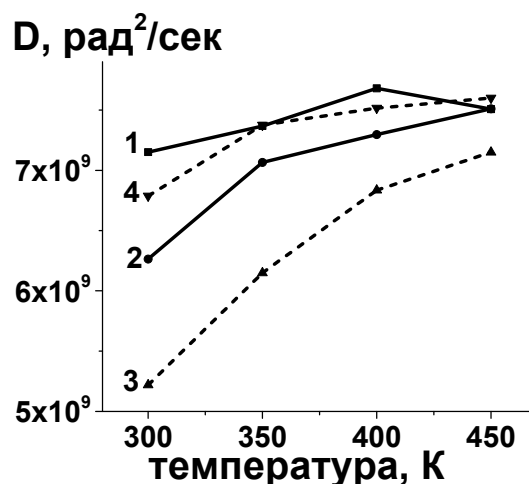
Еще большие различия между подвижностью триметилсилильных групп одного мономера наблюдаются для полимера PTCNSi<sub>2</sub>g, у которого одна группа относительно свободно может вращаться, а вторая сильно «цепляется» за атомы мономера, и поменяться местами эти группы при низких температурах не могут (рис. 3, б и табл.1). При этом подвижность триметилсилильных групп у PTCNSi<sub>2</sub>v была большей, чем у PTCNSi<sub>2</sub>g.

Таблица 1. Коэффициенты вращательной диффузии  $D$  триметилсилильных групп  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$

Изомер	Температура, К	$D$ для $\varphi_1$ , $10^8$ рад <sup>2</sup> /с	$D$ для $\varphi_2$ , $10^8$ рад <sup>2</sup> /с
PTCNSi2v	300	$15,45 \pm 0,02$	$19,71 \pm 0,02$
	350	$23,33 \pm 0,03$	$28,36 \pm 0,07$
	400	$32,82 \pm 0,06$	$41,10 \pm 0,06$
	450	$41,44 \pm 0,06$	$49,46 \pm 0,04$
PTCNSi2g	300	$9,74 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,002$
	350	$16,92 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,002$
	400	$24,59 \pm 0,06$	$1,19 \pm 0,005$
	450	$34,34 \pm 0,03$	$2,18 \pm 0,008$



(а)



(б)

Рис. 5. Зависимость коэффициента вращательной диффузии от температуры для ротаторов  $\text{SiMe}_3$  (а) и  $\text{CH}_3$  (б): 1 — PTCNSi2v ( $\varphi_1$  для (а) и  $\psi_1$  для (б)); 2 — PTCNSi2v ( $\varphi_2$  для (а) и  $\psi_2$  для (б)); 3 — PTCNSi2g ( $\varphi_1$  для (а) и  $\psi_1$  для (б)); 4 — PTCNSi2g ( $\varphi_2$  для (а) и  $\psi_2$  для (б))

С увеличением температуры коэффициенты вращательной диффузии растут практически линейно (рис. 5), что соответствует диффузии в жидкой среде с некой эффективной вязкостью.

Также была рассчитана вращательная подвижность метильных групп. Естественно, она была заметно большей, чем подвижность триметилсилильных, но также носила диффузионный характер (см. рис. 4). В этом случае подвижность трех метильных групп, связанных с одним и тем же атомом кремния, практически была одинакова, однако она отличалась от подвижности этих групп, связанных соседним атомом кремния.

Рассчитанные коэффициенты вращательной диффузии приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты вращательной диффузии  $D$  метильных групп  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$

Изомер	Температура, К	$D$ для $\Psi_1$ , $10^8$ рад <sup>2</sup> /с	$D$ для $\Psi_2$ , $10^8$ рад <sup>2</sup> /с
PTCNSi2v	300	$71.51 \pm 0.1$	$62.64 \pm 0.05$
	350	$73.68 \pm 0.1$	$70.66 \pm 0.2$
	400	$76.80 \pm 0.08$	$72.96 \pm 0.09$
	450	$75.08 \pm 0.09$	$75.10 \pm 0.09$
PTCNSi2g	300	$52.20 \pm 0.04$	$67.87 \pm 0.07$
	350	$61.49 \pm 0.05$	$73.76 \pm 0.08$
	400	$68.35 \pm 0.07$	$75.16 \pm 0.06$
	450	$71.50 \pm 0.09$	$75.99 \pm 0.08$

Температурная зависимость коэффициентов вращательной диффузии для метильных групп носила более сложный характер и требуется дополнительный анализ для их интерпретации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grinevich Yu., Starannikova L., Yampolskii Yu., Gringolts M., Finkelshtein E. Solubility controlled permeation of hydrocarbons in novel highly permeable polymers // *J. Membr. Sci.* 2011. 378. P. 250–256.
2. Gusev A. A., Suter U. W. Dynamics of small molecules in dense polymers subject to thermal motion // *J. Chern. Phys.* 1993. 99(3). P. 2228–2234.
3. Mazo M., Balabaev N., Alentiev A., Yampolskii, Yu. Molecular dynamics simulation of nanostructure of high free volume polymers with SiMe<sub>3</sub> side groups // *Macromolecules*. 2018. 51(4). P. 1398–1408.

Исследование выполнено в рамках Программ фундаментальных научных исследований РФ (Госзадание FFZE-2022-0009, ФИЦ ХФ и Госзадание 122041100157-2, ФИЦ ИПМ). Вычислительные ресурсы предоставлены Межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

## НИЗКОПЛАВКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ ПОЛИФОСФАТЫ АММОНИЯ

Шаулов<sup>1</sup> А. Ю., Стегно<sup>1</sup> Е. В. Грачев<sup>1</sup> А. В., Авраменко<sup>2</sup> Н. В.,  
Абрамова<sup>1,3</sup> Н. А., Трубин<sup>1</sup> Ф. В., Берлин А. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, E-mail: [ajushaulov@yandex.ru](mailto:ajushaulov@yandex.ru)

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва

<sup>3</sup> ГосМКБ «Радуга» им. А. Я. Березняка, Дубна

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-12

Низкоплавкие термопластичные полиоксиды представляют интерес как негорючие, не выделяющие продуктов термической деструкции высокомолекулярные соединения с температурами фазовых переходов близкими к полиуглеводородам. Низкие температуры переработки таких полимеров позволяют использовать классические технологии синтеза и переработки пластмасс и рассматривать их не только как блочные полимеры, но и компоненты гибридных смесей с органическими полимерами.

Среди этого класса соединений особое место занимают полифосфаты — основа «фосфатной керамики», широко используемые в качестве высокотемпературных материалов, антипиренов и удобрений для питания растений. Последнее представляется особенно привлекательным с точки зрения экологии в противоположность полиуглеводородам, время ассимиляции которых в природе чрезвычайно велико.

К этому типу полимеров следует также отнести обладающие линейной и слаборазветвленной структурой соли полифосфорной кислоты.

Другой особенностью полифосфатов, как неорганических полиоксидов, являются сильные межмолекулярные взаимодействия, определяющие их как жесткоцепные полимеры и обуславливающие хрупкость материалов, и повышение их деформационной способности является важной проблемой.

В связи с этим представляется целесообразным поиск объектов исследования и методов синтеза потенциальных пластификаторов — низкоплавких полимеров, совместимых с полиоксидами.

Выбор объектов исследования определялся пространственной структурой фосфата как линейного полимера, модификация которого не требует разрыва межмолекулярных химических связей, и химически активной компоненты, способной к деполимеризации цепи полифосфата.

В соответствии с этим нами рассмотрены полифосфаты аммония разной молекулярной массы ( $P \geq 10$ ) как источник короткоцепных полимеров, а в качестве агентов деполимеризации использованы фосфорная кислота (ФК) [1] и полиэтиленполиамин - смесь короткоцепных иминов с концевыми амино-группами (ПЭПА).

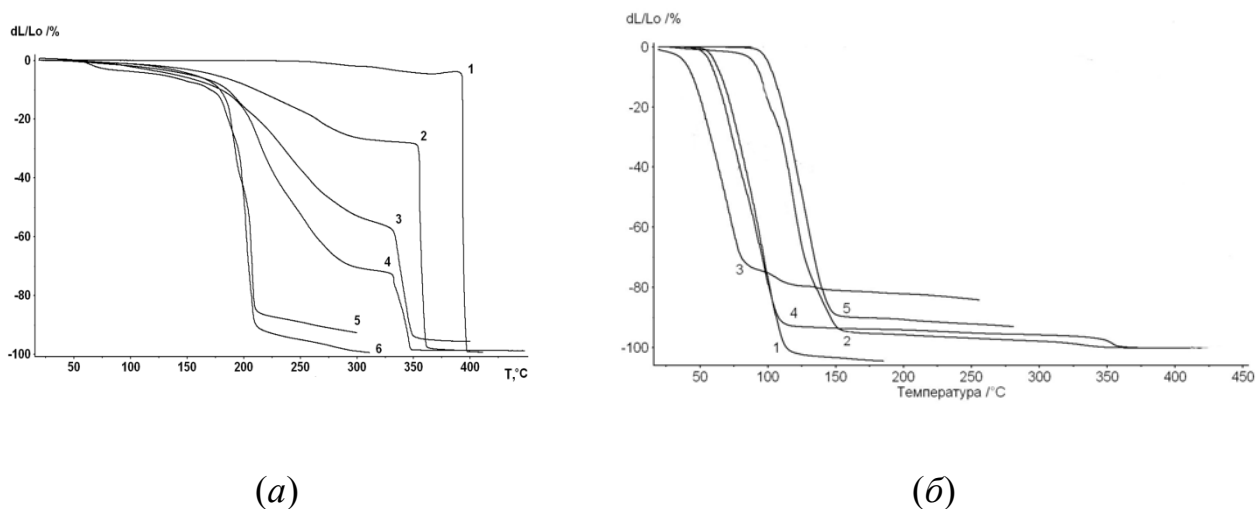


Рис. 1. Термомеханические кривые ПФА ( $P > 10$ ) и продуктов реакции с фосфорной кислотой (а), полученных при  $T = 150$  °С в течении 1ч и различных соотношениях (1 — ПФА; 2 — 5% ФК; 3 — 10% ФК; 4 — 15% ФК; 5 — 30% ФК; 6 — 40% ФК) и продуктов взаимодействия ПФА/ПЭПА = 1/0,3 %(масс.), полученных при различных температурах (б) (1 — ПФА АРР501; 2 — 150 °С; 3 — 140; 4 — 130; 5 — 106 °С)

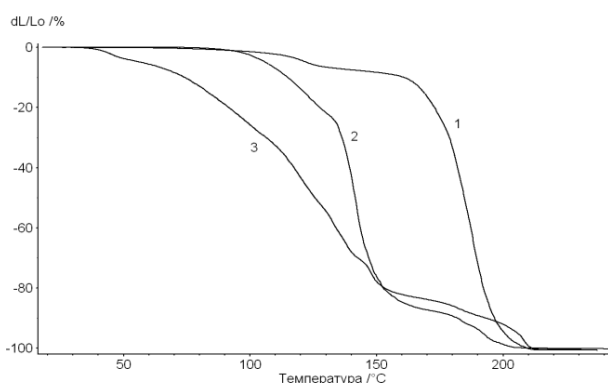


Рис. 2. Термомеханические свойства ПФА АРР3 ( $P = 10$ ) (1) и продуктов реакции смесей ПФА АРР3/ПЭПА = 1/0,1 %(масс.) (2) и ПФА АРР3/ПЭПА = 1/0,2 %(масс.) (3) при  $T = 150$  °С в течение 1ч

Процесс деполимеризации для обоих случаев можно наблюдать по термомеханическим кривым (рис. 1).

Аналогичный результат получен при взаимодействии короткоцепного ПФА АРР 3 ( $P = 10$ ) с полиэтиленполиамином (рис. 2).

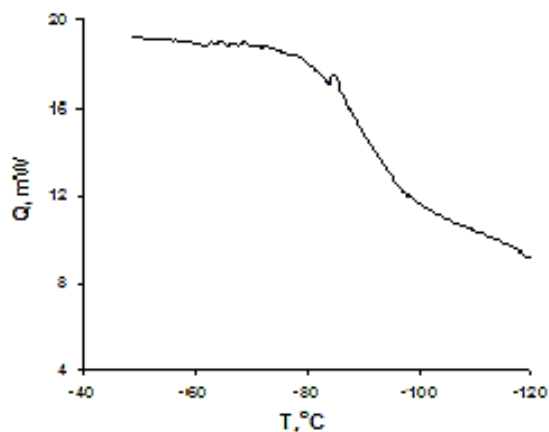
Из представленных данных следует, что взаимодействие ПФА с фосфорной кислотой и ПЭПА приводит к уменьшению температуры размягчения образцов ( $T_{\text{onset}}$ ) и сильному расширению молекулярно-массового распределения полимеров.

Калориметрические измерения показали наличие низкотемпературных фракций с  $T_{\text{стекл.}} \geq -95$  °С (рис. 3), а рентгенограммы кристаллических фаз значительно отличаются от структуры исходных ПФА (рис. 4).

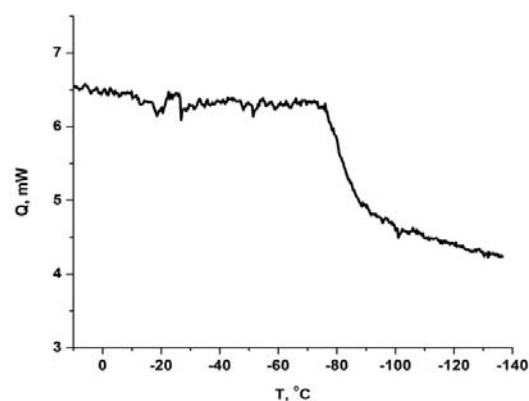
Калориметрические кривые образцов с низкими температурами стеклования представлены на рис. 3.

Продукты реакции являются гетерогенными, содержат кристаллические фазы, отличающиеся от исходного фосфата (рис. 4).





(a)



(б)

Рис. 3. ДСК-кривые низкотемпературных фракций продуктов реакции композиций ПФА ( $P > 10$ )/ПЭПА=1/0,2 %(масс.) при 106 °С (а) и 150 °С (б) в течение 1 ч

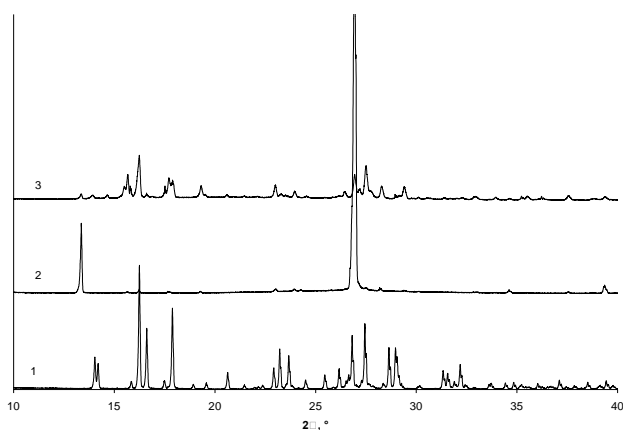


Рис. 4. Рентгенограммы ПФА ( $P = 10$ ) (1), ПФА ( $P = 10$ ) + 30% ПЭПА (106 °С, 1 ч) (2), ПФА ( $P = 10$ ) + 30% ПЭПА (150 °С, 1 ч) (3)

С помощью синтезированных композиций получены образцы со значительным относительным удлинением при разрыве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаулов А. Ю., Владимиров Л. В., Авраменко Н. В., Грачев А. В., Парфенова А. М. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. 10. С. 2103—2107.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования России FFZE-2022-0010.

# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Юрков Г. Ю., Солодилов В. И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, ygy76@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-13

Созданию композиционных материалов с набором функциональными свойств уделяется значительное внимание, поскольку в композиционных материалах возможно совместить свойства, как полимерных матриц, так и их наполнителей. В лаборатории армированных пластиков ФИЦ ХФ РАН реализуются работы по созданию полимерных композитов, позволяющих получать магнитные, экранирующие, биоцидные и электропроводящие композиционные материалы с улучшенными механическими и термическими свойствами. В работах коллектива [1–7] отмечено, что металлсодержащие наночастицы обладают набором физических характеристик, существенно отличных от свойств соответствующих компактных материалов. Работы посвящены изучению синергетического эффекта между наночастицами и полимерными матрицами.

Созданы композиционные материалы, содержащие металлсодержащие наночастицы простых составов (оксиды, карбиды, металлы) [1–3], а также наночастицы сложных составов (сложные оксиды, ферриты, частицы со структурой ядро-оболочка) [4]. Синтез наночастиц в основном осуществлялся в результате термораспада металлсодержащих соединений в расплаве полимера в органическом масле. Показано, что содержание наночастиц в матрице может быть доведено до 40 %(масс.), при сохранении способности композиции к переработке в изделия стандартными методами [1, 3].

Для установления состава и строения наночастиц используется комплекс физико-химических методов анализа. Проведены электрофизические и биоцидные исследования. На основе полученных результатов сделан вывод, что образующиеся наночастицы, как правило, имеют сложный состав и состоят из металлического ядра и оболочки из соединений с атомами O, C или F. Диаметр наночастиц, в зависимости от условий синтеза может направленно варьироваться от 4 до 50 нм.

Наиболее подробно были исследованы магнитные свойства композиционных материалов. Получены рекордные значения коэрцитивной силы и намагниченности для гомометаллических наночастиц. Экспериментально доказано, что эти характеристики могут быть увеличены при легировании наночастиц другими металлами. Установление состава наночастиц и их поведения в условиях воздействия электромагнитного излучения позволило разработать прозрачные (прозрачность до 90 %) радиопоглощающие материалы

(коэффициент экранирования от 65 Дб), что является результатом мирового уровня [5, 6].

Полученные композиционные наноматериалы перспективны для создания лёгких магнитопластов и для решения задач электромагнитосовместимости.

Из синтезированных композиционных материалов сформованы волокна. Изучена их структура и свойства. Композиционные волокна, с концентрацией наночастиц не более 0,25 %(масс.) показали эффективное ингибирование жизнедеятельности патогенных микроорганизмов *Esch. Coli*, *S. Aureus* и микроскопического грибка *C. Albicans* [7].

Основными результатами проведенной работы следует считать: изучено влияние наночастиц и полимерных матриц на свойства композиций, что позволило решить задачи электромагнитосовместимости, в том числе при сохранении прозрачности покрытий; экспериментально продемонстрировано ингибирующее действие синтезированных материалов на жизнеспособность микроорганизмов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhukov A. M., Solodilov V. I., Tretyakov I. V., et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2022. 16(5). P. 926–932.
2. Yurkov G. Y., Pankratov D. A., Koksharov Y. A., et al. // Ceramics International. 2022. 48(24). P. 37410–37422.
3. Yurkov G., Koksharov Y., Fionov A., et al. // Polymers. 2022. 14(18). P. 3795.
4. Yurkov G. Y., Kozinkin A. V., Shvachko O. V., et al. // J. Applied Polymer Science. 2022. 139(37). P. e52890.
5. Fionov A., Kraev I, Yurkov G., et al. // Polymers. 2022. 14(15). P. 3026.
6. Makeev M. O., Osipkov A. S., Filyaev A. A., et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2002. 67. P. 1411–1418.
7. Yurkov G. Y., Prorokova N. P., Kozinkin A. V., et al. // Mechanics Composite Materials. 2022. 58(5). P. 705–718.

Работа проводится в тесной кооперации с МГТУ им. Н. Э. Баумана, МГУ им. М. В. Ломоносова, Южным федеральным университетом, НИЦ «Курчатовский институт», ИХР РАН, ИОНХ РАН, ИРЭ РАН. Работы в области создания композиционных материалов выполнены по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 122040400099-5).



## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**



# СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЛАЗМООБРАБОТАННОГО СВМПЭ И ПОЛИУРЕТАНОВОЙ МАТРИЦЫ

Абдуллин<sup>1</sup> И. Ш., Некрасов<sup>2</sup> И. К., Сагитова<sup>3</sup> Ф. Р.

<sup>1</sup> ООО «Плазма-ВСТ», Казань, [plasma.vst@gmail.com](mailto:plasma.vst@gmail.com)

<sup>2</sup> ФГАОУВО «КФУ», Казань, [igor05071997@mail.ru](mailto:igor05071997@mail.ru)

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, [farida\\_sagitova@mail.ru](mailto:farida_sagitova@mail.ru)

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-14

В последнее время применение сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в виде нитей, тканей и литых пластин возрастает. Это связано с высокими удельными характеристиками СВМПЭ, особенно у нитей и тканей на их основе. Все преимущества СВМПЭ нивелируются одним большим минусом, которым является низкая поверхностная энергия, не позволяющая в достаточной мере пропитывать композиты на основе СВМПЭ.

Большинство методов (химических, физико-механических и даже некоторых плазменных) основываются на травлении поверхности волокон, что неизменно приводит к ухудшению удельных прочностных характеристик СВМПЭ [1], либо же эффект утрачивается с течением времени [2].

Влияние обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотного емкостного разряда в условиях динамического вакуума, на различные виды тканей широко известно [3], в том числе и на СВМПЭ [4]. Благодаря данному методу удалось не только повысить капиллярность волокон СВМПЭ, но и не оказать ухудшающего влияния на прочностные характеристики [4]. Суть метода заключается в ионной бомбардировке поверхности материала с энергиями до 100 эВ, которой хватает для разрушения межатомных связей полимера и для имплантации частиц плазмы до 200 ангстрем.

В качестве плазмообразующего газа использовался воздух, давление варьировалось от 13 до 133 Па, энергия ионов, поступающих на обрабатываемый материал, составляла от 50 до 100 эВ при плотности ионного тока от 0,7 до 0,9 А/м<sup>2</sup>, частота генерации плазмы устанавливалась 13,56 МГц, время обработки составляло от 5 до 15 мин. Описание установки дано в работе [3]. На рис. 1 представлена обработка в ВЧЕ разряде.

Установлено, что физическим инструментом обработки в струйном ВЧЕ разряде является поток низкоэнергетических ионов [3, 4]. На рис. 1 представлен вид сбоку на КМ из СВМПЭ и эпоксидной матрицы. Показано, что обработка потоком низкоэнергетических ионов позволяет полностью пропитать СВМПЭ волокнистый материал.

В данной работе проводилось сравнение характеристик КМ с применением ВЧЕ плазменной обработки на основе СВМПЭ и полиуретановой матрицы (ПЭПУ) и эпоксидной матрицы (ПЭЭ (табл. 1).

Стоит отметить, что обработка потоком низкоэнергетических ионов практически не ухудшает прочностные характеристики СВМПЭ волокнистого материала [5].



Рис. 1. Вид сбоку КМ на основе плазмообработанного СВМПЭ и эпоксидной смолы

Таблица 1 Сравнение характеристик композиционных материалов

Параметр	Материал	
	ПЭПУ	ПЭЭ
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	490	400
Модуль упругости при изгибе, МПа	60,0	53,2
Предел прочности при растяжении, МПа	500	439
Предел прочности при сжатии, МПа	850	800

Как видно из табл.1, созданный КМ на основе СВМПЭ и полиуретановой матрицы превосходит аналогичный КМ с эпоксидной матрицей. Это обусловлено тем, что эпоксидная матрица более хрупкая и менее пластичная, чем полиуретановая матрица.

Таким образом, получен композиционный материал, обладающий высокими физико-механическими характеристиками.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chhetri S., Bougherara H.* // Composites Part A: Applied Science Manufacturing. 2021. 140. P. 106146.
2. *Valinataj Omran A., Baitukha A., Pulpytel J., et al.* // Plasma Processes Polymers. 2018. 15(1). P. 1700145.
3. *Абдуллин И. Ш., Желтухин В. С., Кашипов Н. Ф.* Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. — Казань: Изд-во Казан. ун-та. 2000. 348 с.
4. *Некрасов И. К., Абдуллин И. Ш., Корнеева Н. В. и др.* Влияние низкоэнергетических ионов неравновесной низкотемпературной плазмы на формирование полимерных композитов на основе СВМПЭ-волоконистого материала // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России. — М.: НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ. 2022. С. 498–510.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБАМИДОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Бузин Н. В., Киселёв А. Г., Мухаметова Г. М.,  
Гриднев А. А., Крашенинников В. Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, buzin1996\_96@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-15

В последнее время активно разрабатывается новый подход к производству печатных плат – структурирование поверхности с помощью лазера, для чего лазером удаляются некоторые элементы поверхности и наносятся токопроводящие электрические элементы печатной платы. Для этих целей полимер должен быть структурно прочным при комнатной температуре, но термически легко удаляться под действием лазерного луча. В настоящей работе изложены термические свойства поликарбамидов.

Поликарбамиды легко получают реакцией диизоцианата с диаминами. Несмотря на то, что их термические свойства хорошо изучены [1], упор, до сих пор был сделан на увеличение термической стабильности поликарбамидов [2]. И все же в некоторых работах показано, что поликарбамиды способны быстро и легко разлагаться [3]. В соответствии с целями настоящей работы были исследованы свойства поликарбамидов с упором на понижение термической устойчивости и на полноту разложения. Были исследованы ТГА более 20 поликарбамидов. Навески образцов составляли 5–8 мг, скорость расхода газа была 50 мл/мин. Анализ проводился при скорости нагрева 20 °С/мин до температуры 900 °С. В качестве модельной реакции был использован, так же, метод быстрого термического разложения (минутный нагрев при температуре 400°С), имитирующий действие лазерного луча.

Результаты по быстрому разложению показали, что большинство исследованных поликарбамиды разлагаются в условиях эксперимента на 93%–95%, что не удовлетворяет поставленной задаче. К таким поликарбамидам относятся поликарбамиды полученные на основе ароматических диизоцианатов и гексаметилен диизоцианата. Причем, в качестве диаминов выступали все использованные диамины (N,N'-диметилэтилендиамин, N,N'-диметилэтилендиамин, N,N'-ди-tert-бутилэтилендиамин, N,N'-бис(3-аминопропил)метиламин, пиперазин, 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидин, этилендиамин, пропилендиамин.).

В нашей работе показано, что поликарбамиды на основе нелинейных диизоцианатов (изофорон диизоцианат, 1,3-бис(изоцианатометил)циклогексан) показывают наилучшие результаты термического разложения. В сочетании с алифатическими диаминами степень термического разложения почти полная. Так, к примеру, образцы состава N,N'-диметилэтилендиамин + 1,3-бис(изоцио-

натометил)циклогексан и пиперазин+изофрон диизоционат достигают 100% разложения при относительно невысоких температурах, в то время как, для сравнения, полимеры N,N'-диметилэтилендиамин + гексаметилендиизоционат и пиперазин + гексаметилендиизоционат показывают только 37,44% и 31,38% разложения соответственно. Полученные результаты, предположительно, связаны как с легкостью испарения термической деполимеризации поликарбаматов, с одной стороны, так и с трудностью вторичных реакций продуктов деполимеризации.

Помимо синтеза поликарбамидов, было синтезировано несколько партий полиуретана на основе пинакола и использованных ранее в синтезе поликарбамидов диизоцианатов. Полиуретан на основе изофрон диизоционата показал 100% разложение, что говорит о перспективе более подробного исследования термических свойств данных полимеров и также возможности их использования в изготовлении защитного лака.

На основании полученных результатов предложены поликарбамиды на основе изофрон диизоцианата и таких относительно недорогих и доступных аминов как N,N'-диметилэтилендиамин, N,N'-диизопропилэтилендиамин, пиперазин, 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперазин пригодные в качестве быстро-разлагаемых лаков для использования в производстве печатных плат.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляков В. К., Букин И. И., Тараканов О. Г., Берлин А.А.* Некоторые особенности термической деструкции полимочевин // *Высокомолекулярные соединения.* 1971. 7. С. 1585–1599.
2. *Горохов В. И., Федотова О. Я., Коршак В. В.* Исследование термоокислительной деструкции ароматических поликарбамидов // *Высокомолекулярные соединения.* 1974. 2. С. 359–364.
3. *Федотова О.Я., Горохов В. И., Каретников Г. С., Коршак В. В.* Исследование термической деструкции поликарбамидов // *Высокомолекулярные соединения.* 1971. 9. С. 2144–2152.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭПОКСИ-ОЛИГОИМИДНЫХ МАТРИЦ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вяткина М. А., Горбаткина Ю. А., Солодилов В. И., Петрова Т. В.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, maria26396@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-16

Эпоксидные композиты конструкционного назначения обладают исключительными механическими свойствами, которые делают их незаменимыми материалами в авиационной и космической отраслях. Это достигается за счёт модифицирования матриц термопластами, такими как полисульфон, поливинилацетат, поликапролактон и т. д. Эпоксидные связующие с термопластами представляют собой гетерогенные структуры, и повышение характеристик происходит именно за счёт введённого модификатора. На сегодня альтернативы нет.

В последние годы эпоксиды пытаются модифицировать другими олигомерами, которые при отверждении могут встраиваться в эпоксидную сетку. В ИНЭОС РАН разработаны олигомерные соединения для такого «химического» модифицирования эпоксидных матриц. В работе использован один из них — СПИ-52.

Он представляет собой олигоимид с концевыми реакционноспособными ангидридными группами (сополиимид, СПИ) (рис. 1).

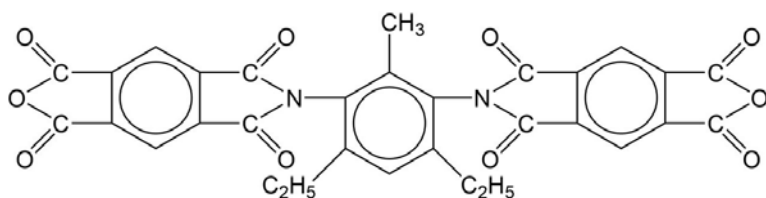


Рис. 1. Структурная формула СПИ-52

Мы вводили его в промышленное эпоксидангидридное связующее, состоящее из эпоксидной смолы ЭД-20 (100 мас.ч.), отвердителя изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида ((и-МТГФА) 90 мас.ч.) и ускорителя 2-метилимидазола (2-МИ, 0,2 мас.ч.). Поскольку олигоимид способен реагировать с эпоксидными смолами, матрицу можно модифицировать двумя способами. СПИ можно дополнительно ввести в связующее (аналогично термопласту), увеличив тем самым количество реакционноспособных групп, т.е. количество отвердителя в связующем. Второй способ — можно обеспечить стехиометрическое соотношение реакционноспособных групп смолы и и-МТГФА при любом количестве СПИ. Для второго способа модифицирования рассчитано необходимое количество отвердителя (табл. 1).

Таблица 1. Количество и-МТГФА для стехиометрического соотношения смолы к отвердителю в исследуемых системах

$C_{\text{модиф}}$ , мас.ч.	$C_{\text{и-МТГФА}}$ , мас.ч.
0	81,0
5	78,2
10	75,2
15	72,4
20	69,5

Таблица 2. Механические характеристики матриц ЭД-20 + и-МТГФА + 2-МИ

Количество изо-МТГФА	81 мас.ч.	90 мас.ч.
$E$ , ГПа	$3,08 \pm 0,02$	$3,16 \pm 0,08$
$\sigma_{\text{рм}}$ , МПа	$87,1 \pm 1$	$89,75 \pm 0,8$
$\epsilon$ , %	$3,08 \pm 0,02$	$3,16 \pm 0,08$

\*Режим отверждения матриц: 90 °С — 3 ч; 120 °С — 12 ч.

Сравнение двух способов модифицирования позволит понять, какой из них предпочтительнее (эффективнее).

Исследование прочности при растяжении немодифицированных СПИ (исходных) матриц, содержащих соответственно 81 и 90 мас.ч. отвердителя и-МТГФА, показало, что их модули упругости, прочности при растяжении и относительные удлинения при разрыве практически не отличаются (табл. 2).

При изготовлении образцов с модификатором учтено, что это олигомерное соединение вступает в реакцию с эпоксидной смолой, поэтому сначала его растворяли в и-МТГФА при повышенной температуре (70 °С). Температура растворения установлена после исследования растворимости СПИ-52 в и-МТГФА с помощью интерферометрии.

При исследовании адгезии связующих к стальным волокнам диаметром  $d = 150$  мкм марки ОВС-9 оказалось, что они обеспечивают практически одинаковую прочность сцепления модифицированных двумя способами связующих с волокнами при всех использованных концентрациях СПИ (5–20 мас.ч.). Были также определены температуры  $T_g$  стеклования матриц.

Зависимости силы, необходимой для выдёргивания волокна, и адгезионной прочности от площади соединения ( $F-S$  и  $\tau-S$ ) для всех исследованных соединений типичны для систем «эпоксидный полимер – волокно» (если измерения проводятся при температурах ниже температуры стеклования матрицы). Введение модификатора не влияет на характер зависимостей, но приводит к увеличению значений прочности (рис. 2).

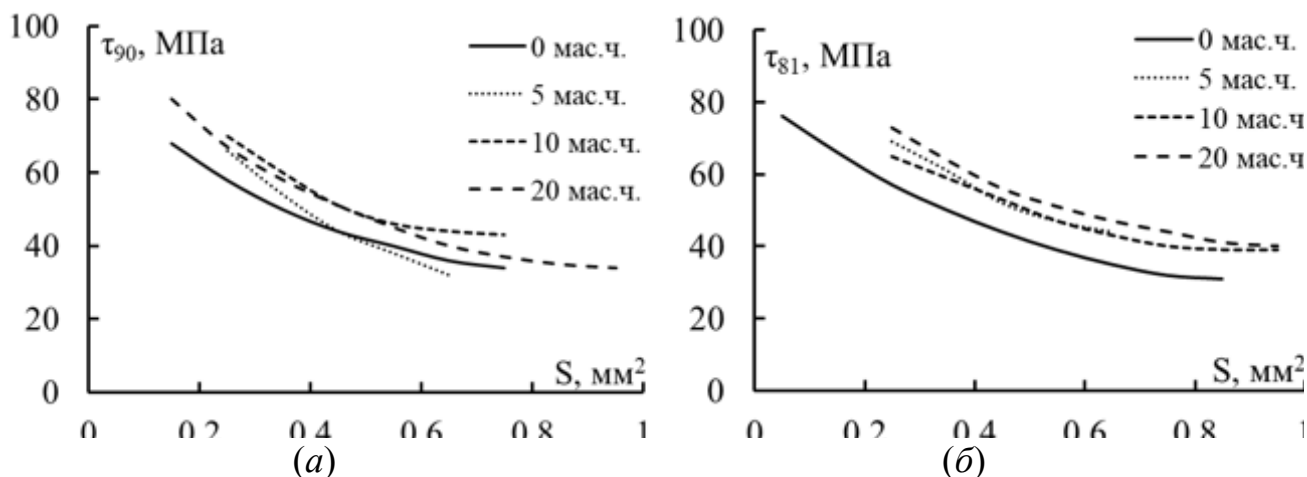


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности  $\tau$  от площади соединений  $S$  систем «эпоксидангидридная матрица, модифицированная олигоимидом – стальное волокно» при содержании и-МТГФА 90 (а) и 81 мас.ч. (б) в связующем

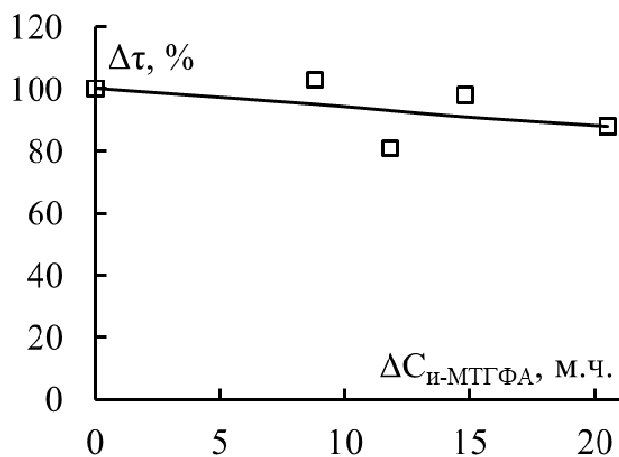


Рис. 3. Зависимость отношения  $\tau_{90}/\tau_{81}$  от избытка отвердителя ( $\Delta C_{\text{и-МТГФА}}$ ) и-МТГФА по данным рис. 2 при площади соединения  $S = 0,55 \text{ мм}^2$

Разница в количестве отвердителя влияет на сдвиговую адгезионную прочность (рис. 3). Видно, что прочность адгезионных соединений, где использованы матрицы с 90 мас.ч. и-МТГФА ниже прочности соединений, в которых использованы матрицы со стехиометрическим соотношением компонентом, примерно на 10%.

Температуры стеклования связующих при введении олигоимида СПИ-52 меняются незначительно. У модифицированных промышленных матриц  $T_g$  увеличивается от 121 до 133 °С, а у матриц стехиометрического состава — от 128 до 133 °С. Рост температуры стеклования становится заметным только при концентрации СПИ больше 10 мас.ч.

Таким образом, при модифицировании эпоксидангидридного связующего реакционноспособным олигоимидом СПИ-52 двумя способами обнаружена тенденция к повышению адгезионной способности и температуры стеклования. Эта тенденция проявляется наиболее отчетливо при использовании стехиометрического состава.

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

# СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИЭФИРА ПОЛИЛАКТИДА И РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ

Гасымов М. М.<sup>1</sup>, Роговина С. З.<sup>1</sup>, Кузнецова О. П.<sup>1</sup>, Шапагин А. В.<sup>4</sup>,  
Ломакин С. М.<sup>1,2</sup>, Шевченко В. Г.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, trzlomiraga@mail.ru*

<sup>2</sup> *Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва*

<sup>3</sup> *Институт синтетически полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва*

<sup>4</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Москва*

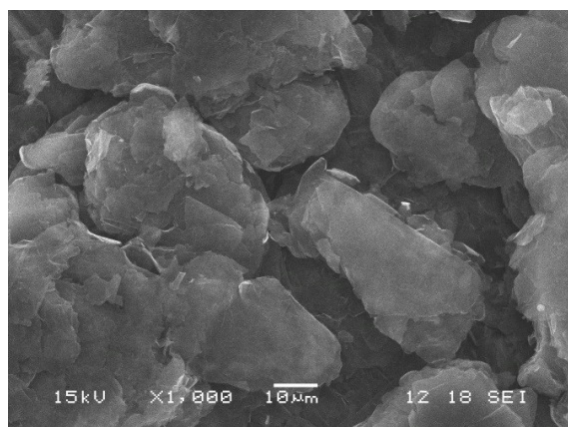
DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-17

Разработка новых полимерных композиционных материалов на основе полимеров различных классов является актуальным направлением работ, проводимых в этой области. Среди многочисленных работ, проводимых в этой области, создание композиций с использованием производных графита занимает особое место, поскольку позволяет получать материалы с новыми уникальными свойствами. Особый интерес среди таких систем представляют композиции на основе биоразлагаемого и экологически чистого термопластичного полиэфира полилактида (ПЛА), обладающего свойствами, близкими к свойствам синтетических полимеров.

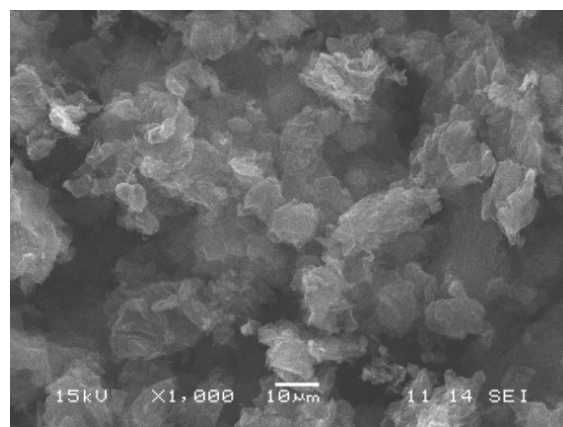
Высокомолекулярный ПЛА обычно получают путем полимеризации с раскрытием кольца мономера лактида, который представляет собой циклический димер молочной кислоты, легко получаемый в результате ферментации сельскохозяйственных продуктов, таких как кукуруза и сахарная свекла. Таким образом, ПЛА в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных «зеленых» полимеров для широкого применения в различных отраслях.

Получение композиционных материалов на основе ПЛА с использованием в качестве наполнителей таких производных графита как нанопластины графита (НПГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ) вызывает все больший интерес. Благодаря своим уникальным теплофизическим, механическим и электрическим свойствам НПГ и ВОГ являются перспективными наполнителями для создания композиционных материалов на основе ПЛА, обладающих новым комплексом свойств.

В данной работе композиции ПЛА, содержащие различное количество НПГ и ВОГ, получали жидкофазным методом. Исходный ПЛА предварительно растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 22 °С в течение 48 ч. К полученному раствору добавляли расчетное количество нанонаполнителей и подвергали растворенную смесь сонификации в ультразвуковой бане в течение 30 мин при температуре 12 °С. После этого растворитель удаляли на роторном испарителе, а образующуюся смесь сушили до постоянного веса при 55 °С в течение 4 ч.



(a)



(b)

Рис. 1. СЭМ-изображения частиц НПГ (a) и частиц ВОГ (b)

Таблица 1. Данные элементного анализа наночастиц ВОГ и НПГ

Наночастицы	Элементный состав, %(масс.)		
	С	О	N
ВОГ	74,1	23,0	—
НПГ	96,6	2,6	—

Таким образом были получены нанокomпозиции ПЛА-НПГ с содержанием НПГ в интервале концентраций от 0,25 до 20 %(масс.) и нанокomпозиции ПЛА-ВОГ, содержащие от 0,25 до 15 %(масс.) ВОГ.

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения НПГ и ВОГ, из которых видно, что ВОГ обладает более разрыхленной, гофрированной поверхностью по сравнению с планарной структурой поверхности НПГ, в результате чего удельная поверхность ВОГ, определенная методом БЭТ, приблизительно в 3 раза превышает удельную поверхность НПГ. Подобная разница удельной поверхности может быть связана также с повышенным содержанием кислородосодержащих групп в структуре ВОГ, чем в структуре НПГ (23,0% и 2,6% соответственно). Данные элементного анализа наночастиц ВОГ и НПГ представлены в табл. 1.

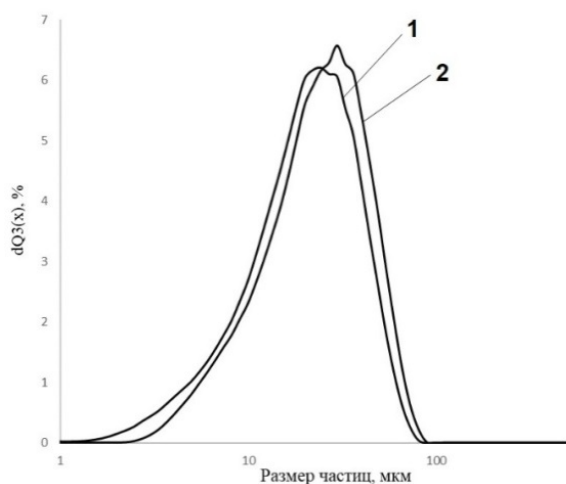


Рис. 2. Кривые распределения частиц ВОГ (1) и НПГ (2) по размерам

Размеры частиц наполнителя определяли методом лазерной дифракции. На рис. 2 приведены полученные этим методом кривые распределения частиц порошков ВОГ и НПП. Из кривой распределения ВОГ видно, что размер частиц варьируется от 0,34 до 80 мкм, причем максимум кривой соответствует 24,29 мкм, в то же время из кривой распределения НПП следует, что частицы находятся в интервале от 2,24 до 88,4 мкм, а максимум кривой равняется 29,63 мкм.

Механические характеристики ПЛА и его композиций с ВОГ и НПП представлены на рис. 3. Из рассмотрения приведенных на рис. 3 кривых видно, что введение наночастиц в ПЛА приводит к возрастанию модуля упругости  $E_0$  и снижению значений разрывного напряжения  $\sigma_p$  и удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$ , которые для всех композиций остаются весьма низкими, что объясняется высокой жесткостью системы. При этом значения модуля упругости и удлинения при разрыве композиций, содержащих различные нанонаполнители, практически одинаковы, тогда как разрывное напряжение образцов, содержащих НПП, несколько выше.

Электрические свойства композиций ПЛА-НПП были исследованы в интервале концентраций наполнителя от 1 до 15 %(масс.). Зависимости проводимости  $\sigma$  композиции ПЛА-ВОГ (а) и ПЛА-НПП (б) от частоты при различных концентрациях наполнителя приведены на рис. 4.

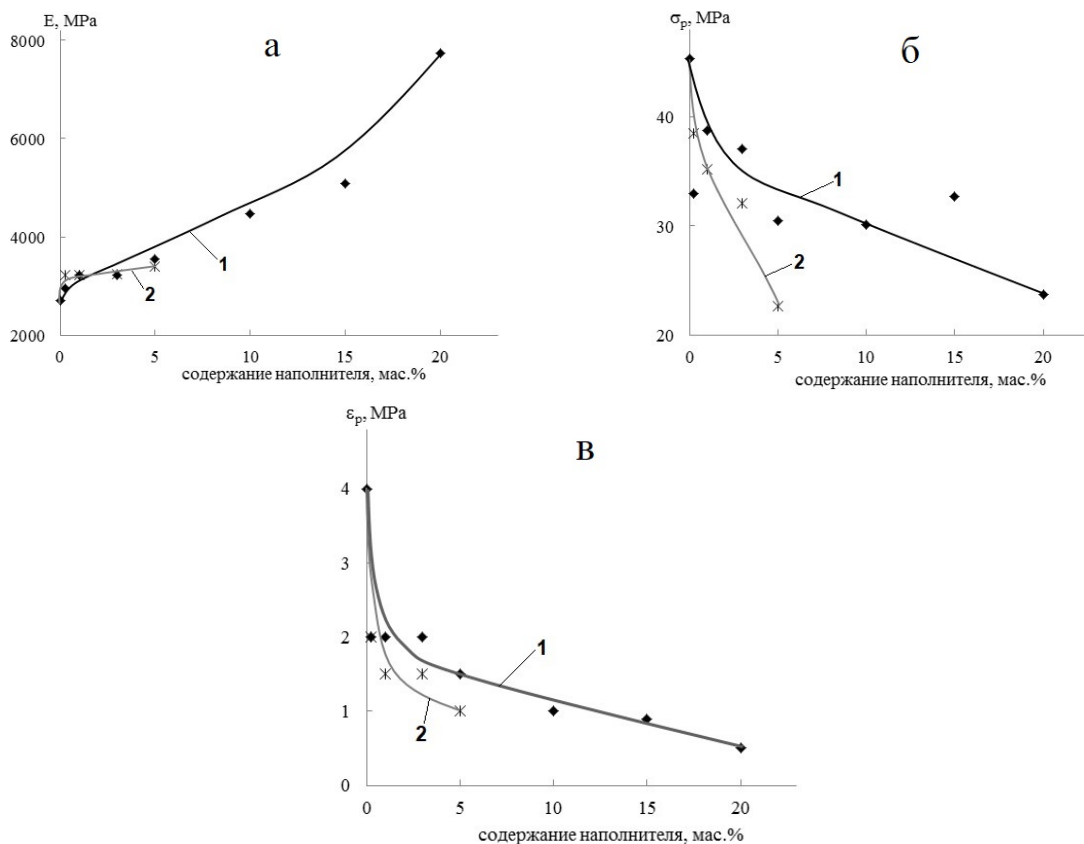
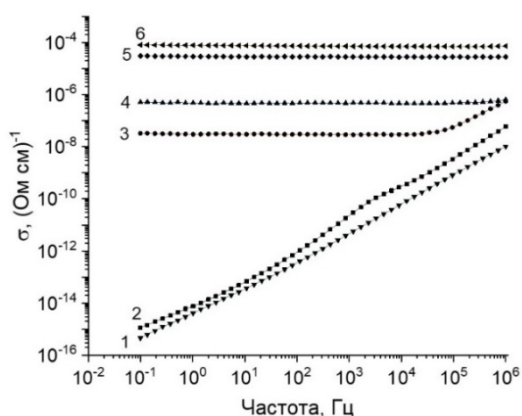
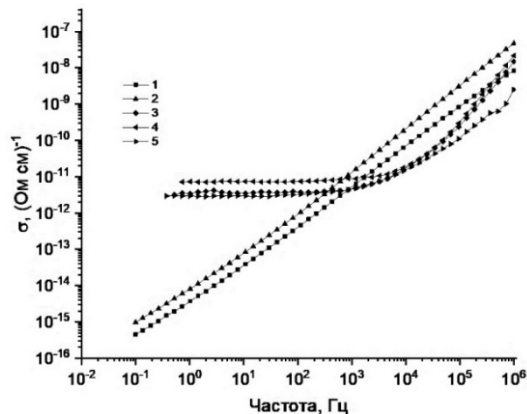


Рис. 3. Зависимость модуля упругости  $E_0$  (а), разрывного напряжения  $\sigma_p$  (б) и удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  (в) композиций от концентрации наполнителя: 1 — НПП; 2 — ВОГ





(a)

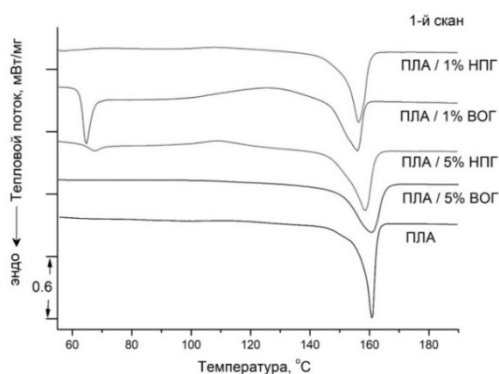


(б)

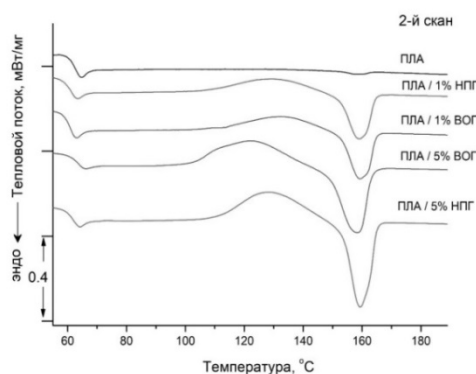
Рис. 4. Зависимости проводимости  $\sigma$  композиции ПЛА–ВОГ от частоты (а) при различных концентрациях наполнителя (1 — 0,25 %(масс.); 2 — 1; 3 — 3; 4 — 5; 5 — 10; 6 — 15 %(масс.)) и проводимости  $\sigma$  композиции ПЛА–НПГ от частоты (б) при различных концентрациях НПГ (1 — 1 %(масс.); 2 — 5; 3 — 15; 4 — 20 %(масс.))

Сравнение композиций, содержащих два типа наполнителя, показывает, что в случае использования ВОГ порог протекания (2%) существенно ниже, чем в случае использования НПГ (7%), а проводимость композитов ПЛА–ВОГ выше порога протекания на 7–8 порядков, что выше чем композитов ПЛА–НПГ. Такое отличие в свойствах композитов может быть связано как с различной проводимостью самих частиц наполнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице.

На рис. 5 представлены ДСК термограммы, полученные при первичном (а) и вторичном (б) нагревании композиций ПЛА–НПГ и ПЛА–ВОГ, содержащих 1 и 5 %(масс.) наполнителей.



(a)



(б)

Рис. 5. ДСК термограммы ПЛА и его композиций, содержащих 1 и 5 %(масс.) наполнителей ВОГ и НПГ, при первичном нагревании (а) и при вторичном нагревании (б)

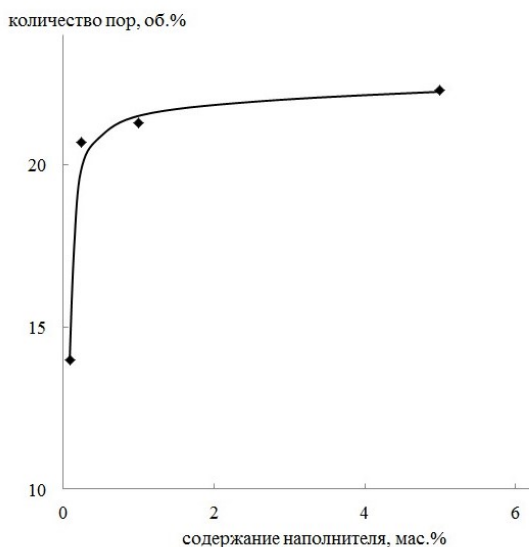


Рис. 6. Данные пористости образцов ПЛА-ВОГ (0,1–5 %(масс.))

Исследование теплофизических свойств полученных композиций показало более высокую степень кристалличности композиций ПЛА–НПГ по сравнению с аналогичными композициями, содержащими ВОГ, что может быть связано с различиями в скоростях образования зародышей (нуклеирующий эффект) кристаллитов ПЛА на поверхности наночастиц НПГ по сравнению с гофрированными частицами ВОГ. Дополнительным подтверждением данной гипотезы являются приведенные выше значения удельной поверхности и элементный анализ частиц НПГ и ВОГ.

Методом рентгеновской микрофотографии была определена пористость композиций, содержащих от 0,1 до 5 %(масс.) ВОГ. Морфометрический анализ показал, что исследованные образцы являются неоднородными и характеризуются наличием объемных пор. Как видно из рис. 6, увеличение концентрации ВОГ от 0,1 до 0,25 %(масс.) приводит к резкому возрастанию пористости образцов (от 14 до 20,7 %(масс.)), однако при дальнейшем повышении содержания ВОГ заметного изменения количества пор не наблюдается. По-видимому, полученные значения пористости являются предельными величинами для подобного рода систем.

Таким образом, использование различных углеродных нанонаполнителей позволяет целенаправленно влиять на характеристики получаемых композиций и таким образом создавать материалы с необходимым комплексом свойств.

# МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА РЕАКТОРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И ПЭВП С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

Гостев С. С., Старчак Е. Е., Ушакова Т. М., Крашенинников В. Г.,  
Гринев В. Г., Горенберг А. Я., Новокшонова Л. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, E-mail: gostev1992@bk.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-18

Цель работы заключалась в получении непосредственно в процессах полимеризации на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах новых полимерных материалов, реакторных полимерных композиций (РПК), на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП (НМПЭ) с улучшенным комплексом эксплуатационных и технологических характеристик. Проведено исследование морфологии и свойств полимерных продуктов в зависимости от метода их получения, молекулярной массы и свойств низкомолекулярной фракции, а также ее содержания в СВМПЭ/НМПЭ.

Для синтеза РПК использованы 2 типа полимеризационных процессов. Полимерные композиции СВМПЭ ( $M_w = 1000$  кг/моль) с ПЭВП с  $M_w = 160$  кг/моль (НМПЭ-160) получены в двухстадийной последовательной полимеризации этилена на катализаторе  $Me_2SiInd_2ZrCl_2/MAO$  при варьировании температуры полимеризации на отдельных стадиях, от которой зависит молекулярная масса образующегося ПЭ. Синтезированы композиции СВМПЭ/НМПЭ-160 (рис. 1, схема а) и НМПЭ-160/СВМПЭ (рис. 1, схема б), содержащие от 20 до 90 %(масс.) НМПЭ-160 и различающиеся порядком его введения в РПК.

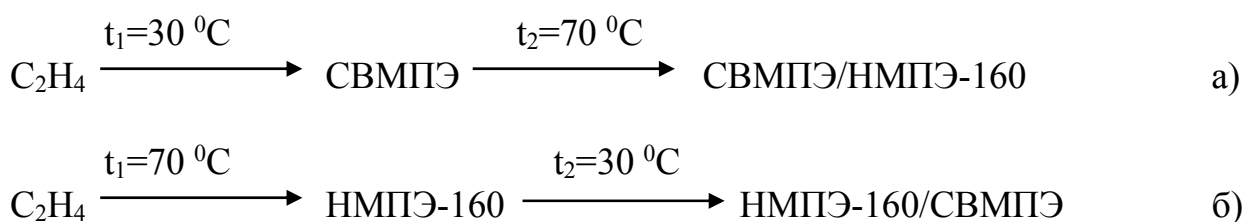
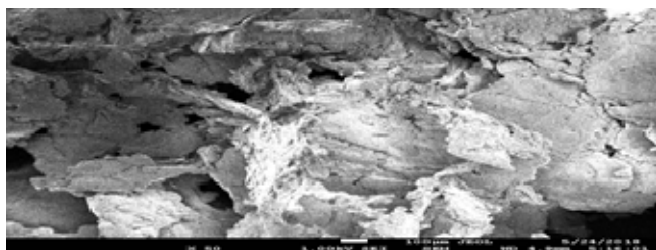


Рис. 1. Двухстадийные последовательные процессы получения реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ-160

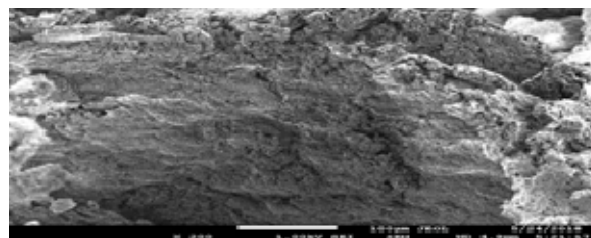
Для получения композиций СВМПЭ, включающих фракцию ПЭВП с  $M_w = 48$  кг/моль (НМПЭ-48), применяли метод одностадийной полимеризации в присутствии тандем-катализатора. В этом случае в реакторе происходит одновременное формирование СВМПЭ на металлоцене  $Me_2SiInd_2ZrCl_2$  (**Zr**) и НМПЭ-48 на пост-металлоцене  $2,6-[2,4,6-((CH_3)_3C_6H_2NCCCH_3)_2C_5H_3N]FeCl_2$  (**Fe**), активированных MAO ((**Fe** + **Zr**)/MAO). При варьировании мольной доли

**Fe** в (**Fe + Zr**) в интервале от 0,17 до 0,55 получены НМПЭ-2/СВМПЭ с содержанием НМПЭ-48 от 6,3 до 29 %(масс.).

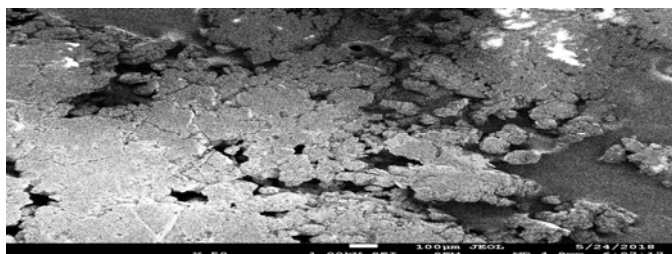
На рис. 2 представлены СЭМ-изображения насцентных частиц разных типов РПК с 30 %(масс.) НМПЭ. Частицы СВМПЭ/НМПЭ-160, полученные по схеме (а) (см. рис. 1) последовательным введением НМПЭ-160 в матрицу СВМПЭ, представляют собой крупные плотные агломераты (см. рис. 2, а и 2, аа). Композиция НМПЭ-160/СВМПЭ (см. рис. 2, б и 2, бб) получена по схеме (б) (см. рис. 1), согласно которой НМПЭ-160 образуется на первой стадии процесса с последующим синтезом фракции СВМПЭ. Частицы этой композиции в отличие от СВМПЭ/НМПЭ-160 имеют вид мелких рыхлых агломератов. Из СЭМ-изображений частиц НМПЭ-48/СВМПЭ (см. рис. 2, в и 2, вв), которые формируются при одновременном образовании фракций РПК в одностадийном синтезе на тандем-катализаторе, видно, что это мелкие и очень рыхлые образования с размером суб-частиц в агломератах  $\ll 10$  мкм. Морфология частиц композиций НМПЭ-160/СВМПЭ и НМПЭ-48/СВМПЭ говорит о равномерном распределении компонентов в материале.



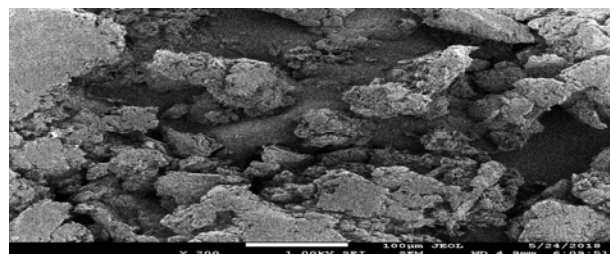
(а)



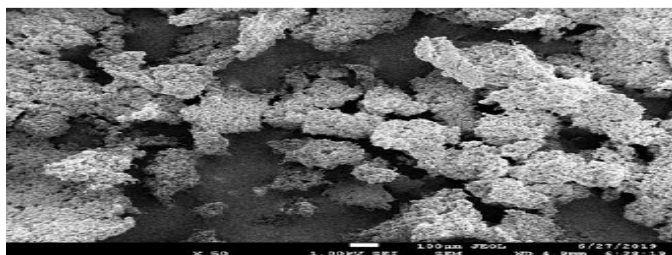
(аа)



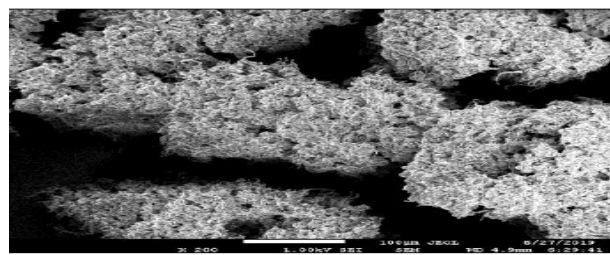
(б)



(бб)



(в)



(вв)

Рис. 2. СЭМ-изображения РПК с содержанием фракции НМПЭ около 30 %(масс.): СВМПЭ/НМПЭ-160 (а и аа), НМПЭ-160/СВМПЭ (б и бб) и НМПЭ-48/СВМПЭ (в и вв) при различных увеличениях: 50 (а, б и в) и 200 (аа, бб и вв)

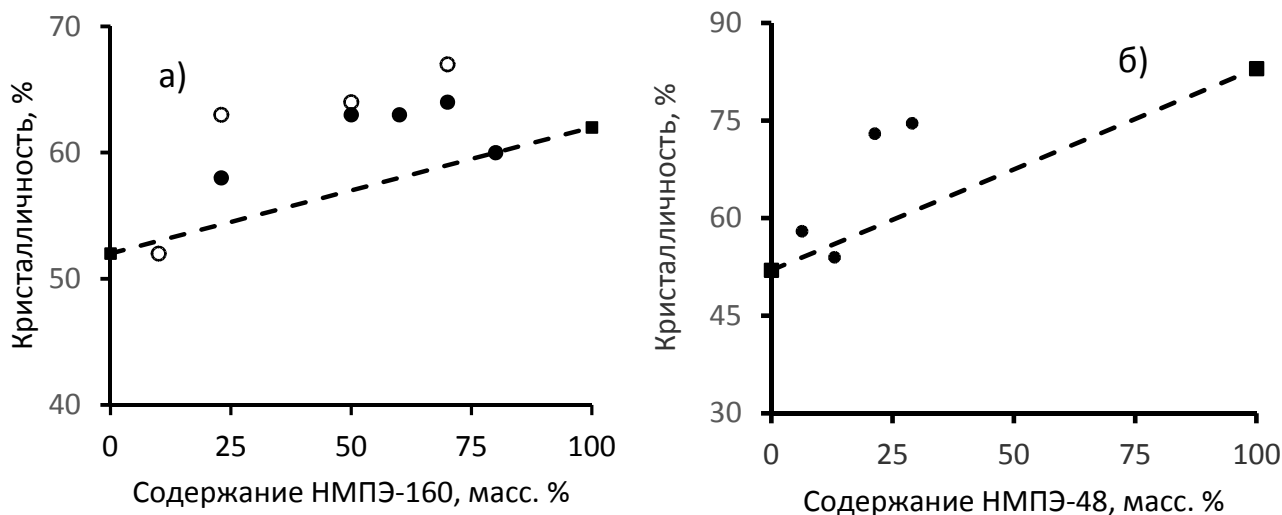


Рис. 3. Влияние содержания низкомолекулярной фракции на кристалличность СВМПЭ/НМПЭ-160 (•) и НМПЭ-160/СВМПЭ (о) (а) и НМПЭ-48/СВМПЭ (б)

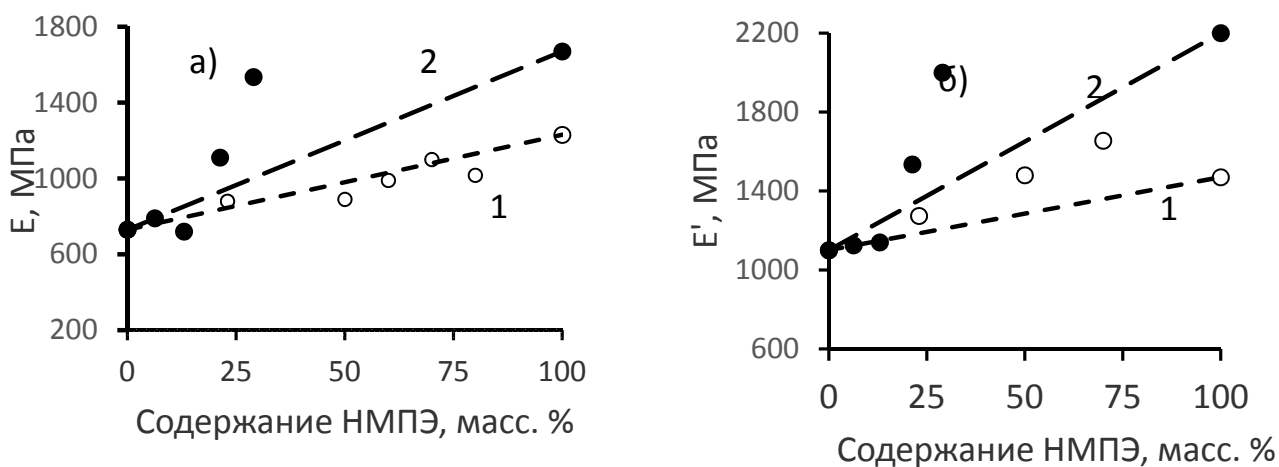


Рис. 4. Влияние содержания НМПЭ на величины  $E$  (а) и  $E'$  (б) для композиций НМПЭ-160/СВМПЭ (1) и НМПЭ-48/СВМПЭ (2)

Методом ДСК показано, что введение в матрицу СВМПЭ с низкой кристалличностью  $\chi = 53\%$  фракций НМПЭ-160 и НМПЭ-48 с более высокой кристалличностью (соответственно 62% и 83%) приводит к увеличению содержания кристаллической фазы в материале, причем, как видно из рис. 3, с обогащением РПК низкомолекулярной фракцией величина  $\chi$  повышается с отклонением от правила аддитивности.

Синергизм в кристалличности композиций проявился в отклонении от правила аддитивности зависимости модуля упругости при растяжении ( $E$ ) и динамического механического модуля ( $E'$ ) композиций СВМПЭ от содержания в них фракции НМПЭ (рис. 4)

Величины  $E$  и  $E'$  для композиции НМПЭ-48/СВМПЭ с 29 %(масс.) НМПЭ-2 составляют соответственно 1535 и 2000 МПа и близки к этим показателям для чистого НМПЭ-48 ( $E = 1670$  МПа,  $E' = 2200$  МПа). Для композиций НМПЭ-160/СВМПЭ, содержащих 50 и 70 %(масс.) НМПЭ-160,

величины  $E'$  равны соответственно 1480 и 1635 МПа и превышают  $E'$  чистого НМПЭ-160 (1470 МПа).

Из таблицы, в которой представлены характеристики РПК, содержащих ~ 30 %(масс.) НМПЭ, и их компонентов, видно, что композиция СВМПЭ с НМПЭ-160 с равномерным смешением фракций (НМПЭ-160/СВМПЭ) проявили более высокие предельные деформационно-прочностные свойства по сравнению с СВМПЭ/НМПЭ-160. Для НМПЭ-160/СВМПЭ предел прочности при разрыве ( $\sigma_p$ ) составляет  $39 \pm 3$  МПа и практически совпадает с  $\sigma_p$  немодифицированного СВМПЭ ( $40 \pm 4$  МПа). Величина относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ) равна  $690 \pm 30\%$  и приближается к  $\epsilon_p$  чистого НМПЭ-160 ( $800 \pm 30\%$ ). Введение в СВМПЭ в процессе одностадийной полимеризации на тандем катализаторе НМПЭ-48, который разрушается хрупко ( $\epsilon_p = 2,4 \pm 0,5\%$ ), приводит к снижению пластических свойств материала, однако НМПЭ-48/СВМПЭ с ~ 30 %(масс.) низкомолекулярной фракции характеризуется достаточно высокой величиной  $\epsilon_p$  ( $150 \pm 70\%$ ).

Наличие в СВМПЭ низкомолекулярных фракций НМПЭ-160 и НМПЭ-48 и равномерное их распределение в матрице СВМПЭ обеспечивает текучесть материала. В отличие от СВМПЭ/НМПЭ-160 более гомогенные композиции НМПЭ-160/СВМПЭ и НМПЭ-48/СВМПЭ текут при нагрузке 5 кг, сохраняя высокие деформационно-прочностные свойства (см. таблицу).

Деформационно-прочностные свойства и показатели текучести расплава РПК, содержащих ~ 30 %(масс.) НМПЭ, и их компонентов

Образец	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	ПТР при 190 °С и нагрузке, кг		
			21,6	10,5	5
СВМПЭ	$40 \pm 4$	$550 \pm 30$	0	0	0
НМПЭ-160	$33 \pm 2$	$800 \pm 30$	—	1,79	—
НМПЭ-48	$28 \pm 2$	$2,4 \pm 0,5$	—	—	40
НМПЭ-160/СВМПЭ	$39 \pm 3$	$690 \pm 30$	2,6	0,517	0,03
СВМПЭ/НМПЭ-160	$35 \pm 1$	$570 \pm 20$	0	0	0
СВМПЭ/НМПЭ-48	$31 \pm 2$	$150 \pm 70$	3,84	0,62	0,11

Работа выполнена при поддержке госзадания № FFZE-2022-0009.

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$ С ДВУХСЛОЙНЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ ИЗ СВМПЭ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЭ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Гусаров С. С., Кудинова О. И., Маклакова И. А., Крашенинников В. Г.,  
Гринев В. Г., Ладыгина Т. А., Гулин А. А., Новокшонова Л. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный Исследовательский Центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, E-mail: serezhagusarov@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-19

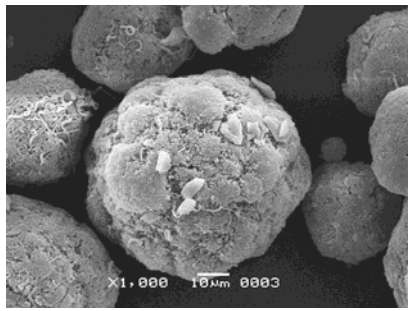
С целью модификации свойств наполненных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) получены композиты с двухслойным полимерным покрытием из СВМПЭ и полиэтилена более низкой молекулярной массы (ПЭ) на поверхности частиц наполнителя.

В качестве наполнителя использовали  $Al_2O_3$  марки CorAl+ со средним размером частиц сферической формы 30 мкм. Композиты синтезировали по методу полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*), поверхность частиц активировали соединением переходного металла  $VCl_3$ , процесс проводили в среде углеводородного растворителя *n*-гептана. Молекулярную массу ПЭ регулировали водородом и варьировали в пределах от  $\sim 2 \cdot 10^6$  до  $1 \cdot 10^5$ .

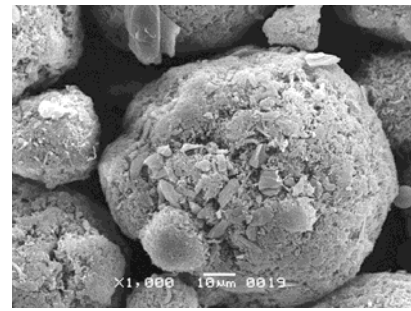
В двухстадийном процессе полимеризации в зависимости от последовательности стадий синтеза СВМПЭ и ПЭ были получены порошки композитов  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ, в которых на внешней поверхности частиц находился более низкомолекулярный ПЭ (его синтезировали первым), и композитов  $Al_2O_3$ /ПЭ/СВМПЭ, в которых на внешней поверхности частиц находился СВМПЭ (в этом случае его синтезировали первым). Для сравнения были синтезированы также образцы композитов с однослойным покрытием:  $Al_2O_3$ /СВМПЭ на основе только СВМПЭ и  $Al_2O_3$ /ПЭ на основе только более низкомолекулярного ПЭ. Порошки композитов представляли собой агломераты, которые легко распадаются на отдельные достаточно гладкие шарообразные частицы, повторяющие форму частиц исходного наполнителя.

На рис. 1 представлены СЭМ фотографии насцентных частиц синтезированных композитов. Как видно, частицы композита с однослойным покрытием из СВМПЭ (рис. 1, *а*) или ПЭ (рис. 1, *б*) имеют более рыхлую структуру, чем у двухслойных композитов (рис. 1, *в* и рис. 1, *г*) с разной последовательностью слоев СВМПЭ и ПЭ на частице  $Al_2O_3$ .

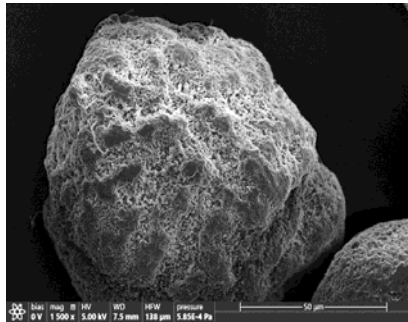
При большем увеличении (рис. 2) на поверхности насцентных частиц наблюдаются нитевидные полимерные образования толщиной до 300 нм. Морфология внешнего слоя полимерного покрытия, как видно из рис. 2, различается в зависимости от вида полимера — нитевидные образования ПЭ (см. рис. 2, *а*), имеют меньшую длину, чем у СВМПЭ (см. рис. 2, *б*).



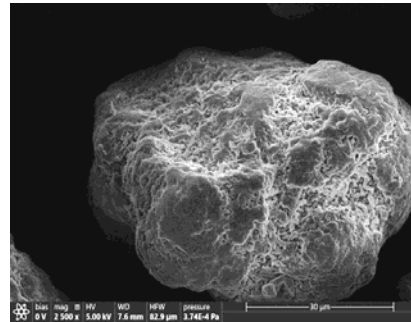
(a)



(b)

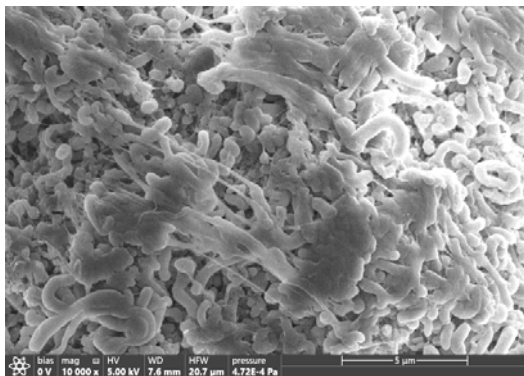


(c)

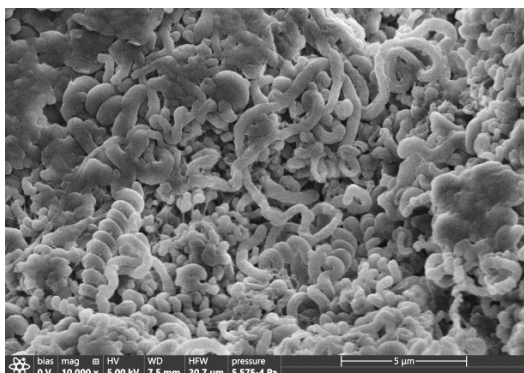
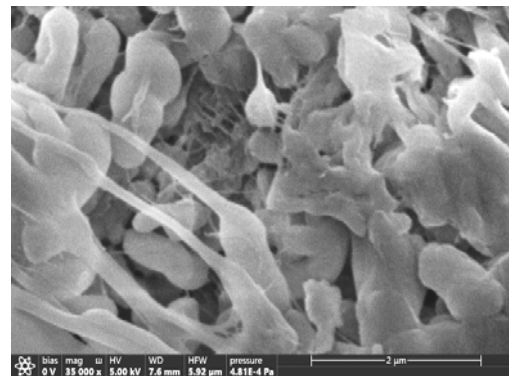


(d)

Рис. 1. Насцентные частицы синтезированных композитов на основе  $Al_2O_3$ : (a)  $Al_2O_3$ /СВМПЭ, содержание  $Al_2O_3$  65 %(масс.); (б)  $Al_2O_3$ /ПЭ, содержание  $Al_2O_3$  71 %(масс.); (в)  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ, содержание  $Al_2O_3$  30 %(масс.); (г)  $Al_2O_3$ /ПЭ/СВМПЭ, содержание  $Al_2O_3$  31 %(масс.)



(a)



(b)

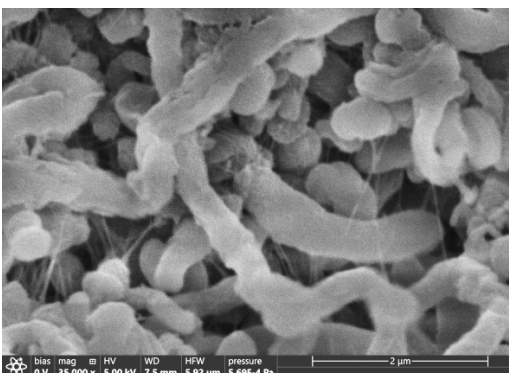


Рис. 2. СЭМ фотографии поверхностей насцентных частиц композитов на основе  $Al_2O_3$  с двухслойным полимерным покрытием, содержание  $Al_2O_3$  составляло  $\sim 30$  %(масс.): (a)  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ (внешний слой из ПЭ, 30 %(масс.) от полимерной матрицы); (б)  $Al_2O_3$ /ПЭ/СВМПЭ (внешний слой из СВМПЭ, 70 %(масс.) от полимерной матрицы)



В случае композитов  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ внешний слой из ПЭ, характеризующийся меньшей температурой плавления и более высоким индексом расплава, чем у СВМПЭ, должен способствовать повышению текучести композитов и плотности материала при формовании.

Методом ДСК показало, что при первом плавлении насцентных образцов композитов типа  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ температура плавления суммарного (СВМПЭ/ПЭ) полимера выше, чем у ПЭ, и возрастает с увеличением доли СВМПЭ. На эндотерме плавления насцентных образцов композитов типа  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ присутствует один узкий пик, хотя разница в температурах плавления составляет 5–7 °С. При увеличении содержания СВМПЭ в двухслойной полимерной матрице с ~ 10 до 80 %(масс.) (от суммы полимеров) возрастает расчетная толщина ламелей с ~ 40 до 130 нм. При втором плавлении температура плавления полимера в композите снижается относительно первого плавления на 2–7 °С в зависимости от состава, а ламели утоньшаются до ~ 30 нм вследствие того, что кристаллизация происходит из расплава, а не в процессе синтеза, как в первом случае.

Было продолжено исследование влияния состава композитов на основе  $Al_2O_3$  с двухслойным полимерным покрытием типа  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ на деформационно-прочностные свойства при одноосном растяжении прессованных образцов. При снижении содержания наполнителя с 28 до 12 %(об.) снизился модуль упругости ~ на 20% и возросли предел прочности  $\sigma_{pp}$  (с 20 до 35 МПа) и удлинение  $\varepsilon_{pp}$  (с 250 до 340) при разрушении. При степени наполнения ~ 0,1 с соотношением СВМПЭ:ПЭ в полимерной матрице около 80 : 20, снижение ММ ПЭ с 300000 до 100000 г/моль не повлияло на характер растяжения, но менее чем на 10 % снизилась прочность и деформация при разрыве.

Тип полимерной прослойки между поверхностью наполнителя и внешним полимерным слоем существенно влияет на характер кривых растяжения прессованных образцов. Как показывают приведенные на рис. 3, а диаграммы растяжения для исследованных образцов, если внешним слоем на частицах композита был не СВМПЭ, а более низко молекулярный ПЭ, на деформационных кривых присутствует явно выраженный предел текучести. Если же внешним слоем был СВМПЭ, предел текучести практически отсутствует.

На предыдущем этапе работы было обнаружено, что у композитов  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ при степени наполнения около 0,3 при изменении соотношения СВМПЭ:ПЭ от 80 : 20 к 14 : 86 менялся характер растяжения и резко снижались значения  $\sigma_{pp}$  (с 21 до 15 МПа) и  $\varepsilon_{pp}$  (с 280% до 140%). На рис. 3, б представлены диаграммы растяжения композитов того же типа, но с меньшей степенью наполнения ( $\phi \sim 0,1$ ) и разным соотношением СВМПЭ : ПЭ. При меньшем  $\phi$  увеличение доли ПЭ в общем полимере с 15 до 54 %(масс.) также снижает прочность, но, в отличие от композитов с  $\phi \sim 0,3$ , повышается пластичность. Проводится дальнейшее исследование.

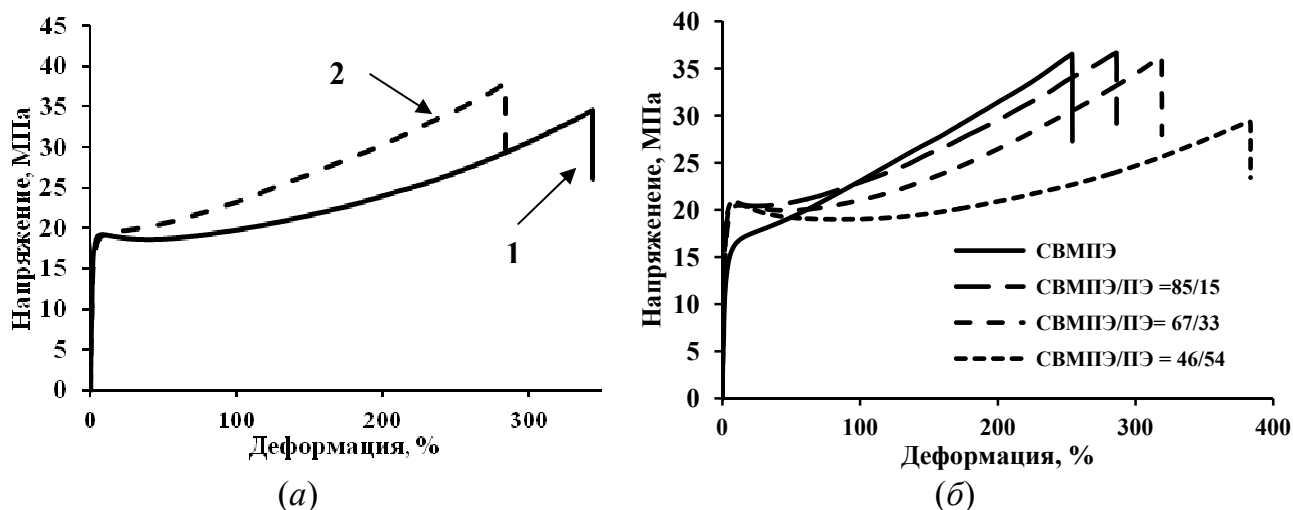


Рис. 3. Диаграммы растяжения в координатах напряжение–деформация для образцов композитов на основе  $Al_2O_3$  и двухслойной полимерной матрицы: (а) влияние типа прослойки между наполнителем и внешним слоем полимера (ММ ПЭ= $3 \cdot 10^5$  г/моль,  $\varphi = 0,12$ ) (1 — композит  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ (на поверхности наполнителя слой СВМПЭ), СВМПЭ : ПЭ = 75 : 25; 2 — композит  $Al_2O_3$ /ПЭ/СВМПЭ (на поверхности наполнителя слой ПЭ), ПЭ : СВМПЭ = 21 : 79; (б) влияние состава двухслойной полимерной матрицы в композитах  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ (на поверхности наполнителя слой СВМПЭ),  $\varphi=0,1$ , ММ ПЭ= $2,5 \cdot 10^5$  г/моль

Композит  $Al_2O_3$ /СВМПЭ/ПЭ со степенью наполнения 0,1 при содержании 33 %(масс.) ПЭ с молекулярной массой  $2,5 \cdot 10^5$  г/моль в смешанной полимерной матрице имел индекс расплава 0,01 г / 10 мин при 21,2 кг/см<sup>2</sup> и 190 °С, остальные не имели текучести.

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Жуков А. М.<sup>1</sup>, Подсухина С. С.<sup>2</sup>, Юрков Г. Ю.<sup>1</sup>, Козинкин А. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, zhukov765311@yandex.ru

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Федерального государственного  
автономного образовательного учреждения высшего образования "Южный Федеральный  
Университет", Ростов-на-Дону

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-20

В производстве полимерных композиционных материалов важную роль играют наполнители. Использование различных наполнителей позволяет достигнуть широкого спектра дополнительных свойств, начиная от изменения механических, оптических и электрических свойств и заканчивая снижением экономических затрат за счёт введения более дешёвых наполнителей. Модифицирование полимерной матрицы металлами позволяет применять такие материалы в более специфических отраслях (противокоррозионные составы, антибактериальные покрытия, экранирование электронных устройств и т. д.) [1].

В этой работе, в качестве матрицы использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) – широко востребованный полимер с разными областями применения. Металлический наполнитель представлял собой наночастицы феррита никеля. Композиционные материалы синтезированы термическим разложением ацетата железа (III)  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и ацетата никеля  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в раствор-расплаве полиэтилена в очищенном вакуумном масле в атмосфере аргона. Подробнее этот метод рассматривался в работе [2]. В результате получены порошки тёмно-серого цвета с содержанием  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  от 5 до 30 %(масс.) в полиэтилене. Частицы охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии. Магнетизм композиций исследовали с помощью автоматизированного вибромагнетометра.

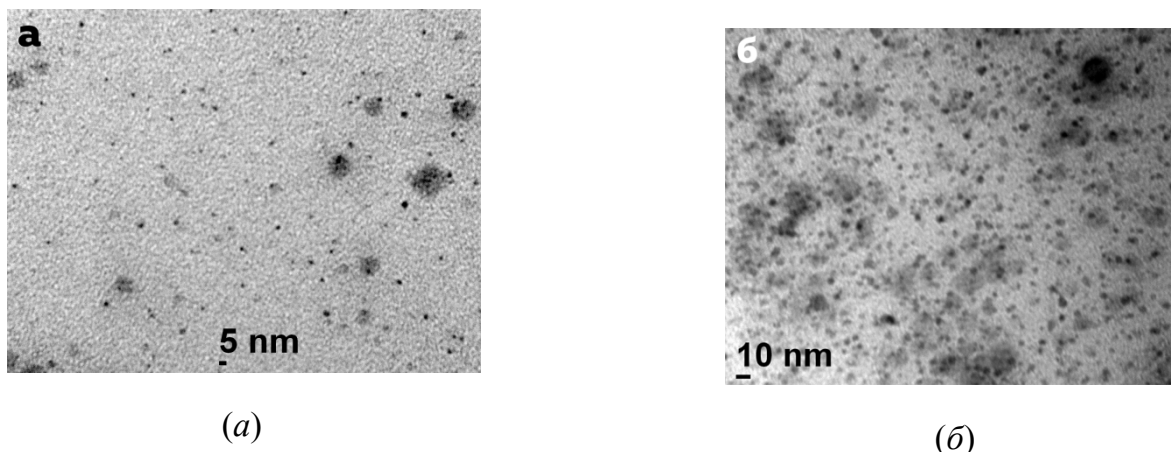


Рис. 1. Типичные микрофотографии композиций, содержащих 20 (а) и 30 %(масс.) (б)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

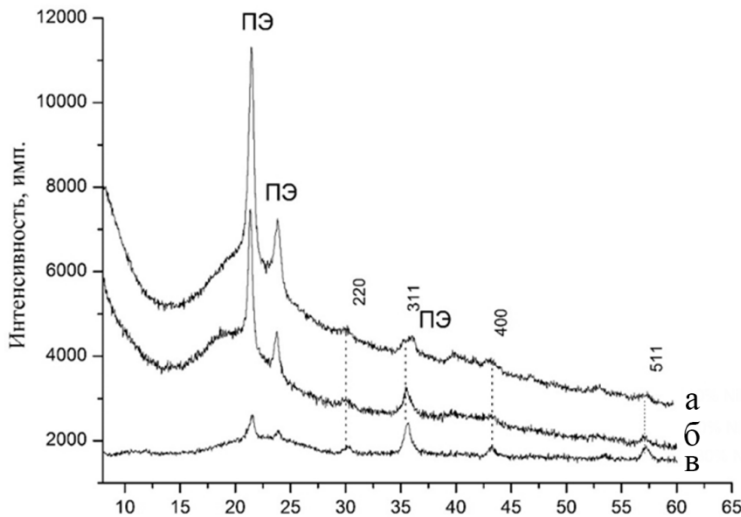


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы полиэтилена с содержанием  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  10 (а), 20 (б) и 30 %(масс.) (в)

На рис. 1 видно, что частицы феррита никеля имеют преимущественно сферическую форму. Средний размер частиц феррита никеля равен  $3,2 \pm 0,9$  нм в композиции, содержащей 20 %(масс.) феррита никеля и  $3,9 \pm 0,5$  нм в композиции с содержанием феррита никеля 30 %(масс.). При сравнении рис. 1, а и рис. 1, б видно, что размер наночастиц увеличивается по мере повышения их концентрации в матрице. Это согласуется с данными, полученными из рентгенофазового анализа. Согласно рис. 2, с увеличением концентрации феррита никеля в полиэтиленовой матрице наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих кристаллической фазе полиэтилена. В то же время интенсивность дифракционных пиков (220, 311, 400 и 511), соответствующих кристаллической фазе  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , увеличивается, а ширина их становится уже.

Мёссбауэровские спектры ПЭВД с наночастицами  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  получены на спектрометре МС1104Ем с использованием стандартного источника  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома при различных температурах. Изомерные сдвиги определялись относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Спектры обрабатывались путём подгонки при помощи программного комплекса UNIVEM MS V9.10.

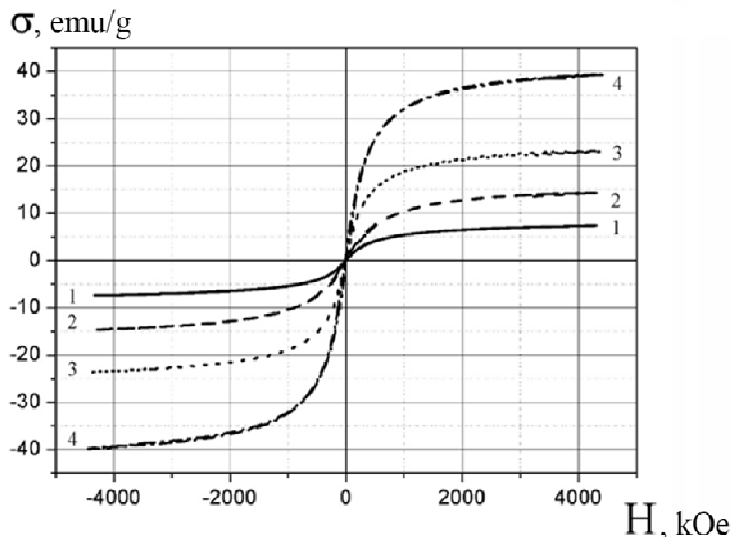


Рис. 3. Кривые размагничивания ПЭВД, наполненного ферритом никеля с концентрацией частиц 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 %(масс.) (4)

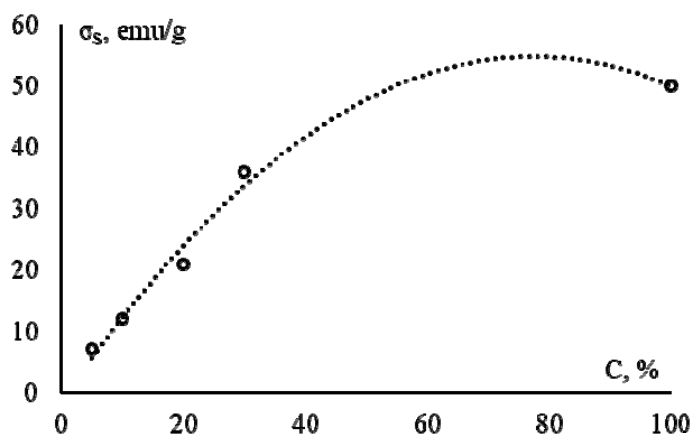


Рис. 4. Зависимость  $\sigma_s$  от концентрации наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в полиэтилене высокого давления

Анализ материалов с концентрацией наночастиц 10, 20 и 30 %(масс.) показал, что с ростом содержания феррита никеля в композите увеличивается размер наночастиц и происходит магнитное упорядочение ионов железа. Таким образом, мёссбауэровские исследования подтвердили наши результаты рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 3 представлены кривые размагничивания композиций с различной концентрацией наночастиц. Анализ кривых показал, что исследуемые материалы можно отнести к классу магнитомягких. Намагниченность насыщения  $\sigma_s$  достигается в полях 2 кЭ и возрастает при увеличении концентрации. На рис. 4 показана зависимость намагниченности насыщения от концентрации. В этом случае значение  $\sigma_s$  композиции на основе наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления, сравнимо с табличным значением массивного  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Анализируя вышеизложенные данные, можно сделать вывод, что с помощью термораспада получены магнитомягкие магнитодиэлектрические материалы на основе наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и полиэтилена высокого давления. Намагниченность насыщения композиций ПЭВД– $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  зависит от концентрации наночастиц и сопоставима по величине с намагниченностью насыщения массивного феррита никеля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fionov A., Kraev I., Yurkov G., et al. // *Polymers (Basel)*. 2022. 14(15). P. 3026.
2. Zhukov A. M., Solodilov V., Tretyakov I., et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2022. 16(5). P. 926–932.

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

# СВЕРХНИЗКОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *IN SITU*

Заболотнов А. С., Новокшонова Л. А.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-21

Методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*) получены сверхнизконаполненные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и нитрида бора (BN). Размер частиц основной фракции нитрида бора составил в продольном направлении 5 мкм, толщина варьировалась в пределах 0,5–2 мкм. Содержание наполнителя в композитах составляло 0,05–0,38 % (масс.). Исследованы и сопоставлены комплексы физико-механических, износостойких и трибологических свойств синтезированных композиционных материалов. Исследования производились в сравнении с коммерческим СВМПЭ, используемым в эндопротезах в качестве прокладки между его трущимися контрчастями и коммерческим СВМПЭ для футеровки. К сопоставлению результатов также добавлены образцы ранее синтезированных композиционных материалов со схожим пластинчатым наполнителем — графеном.

Результаты исследования износостойкости по высокоскоростному воздействию водно-песчаной суспензии (рис. 1) показывают увеличение износостойкости синтезированных композитов в сравнении как с чистой матрицей индустриального сверхвысокомолекулярного полиэтилена, так и с коммерческим образцом для эндопротезирования.

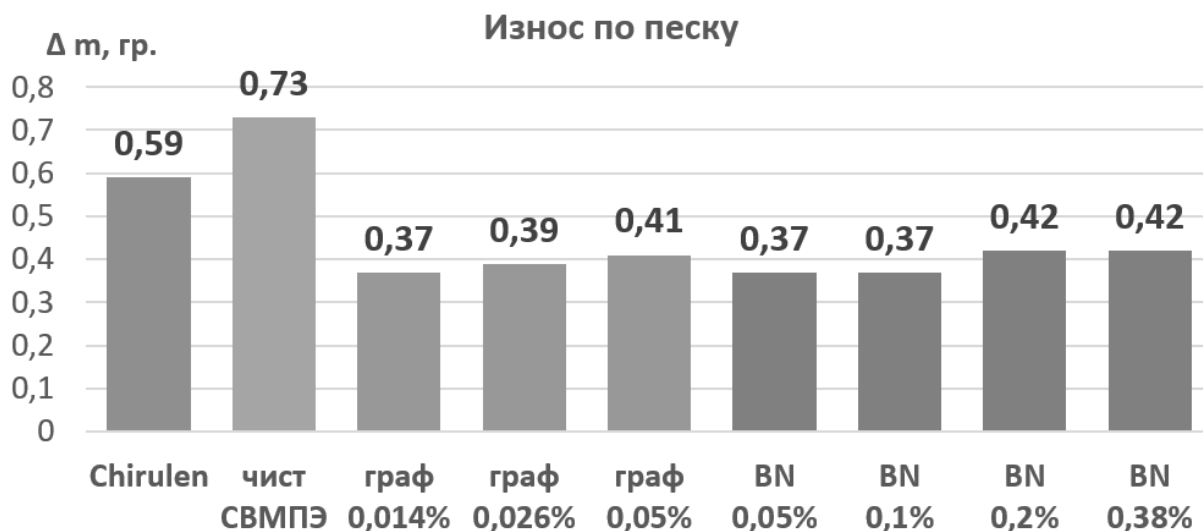


Рис. 1. Сравнительная износостойкость синтезированных композитов с чистым коммерческим СВМПЭ при высокоскоростном воздействии водно-песчаной суспензии

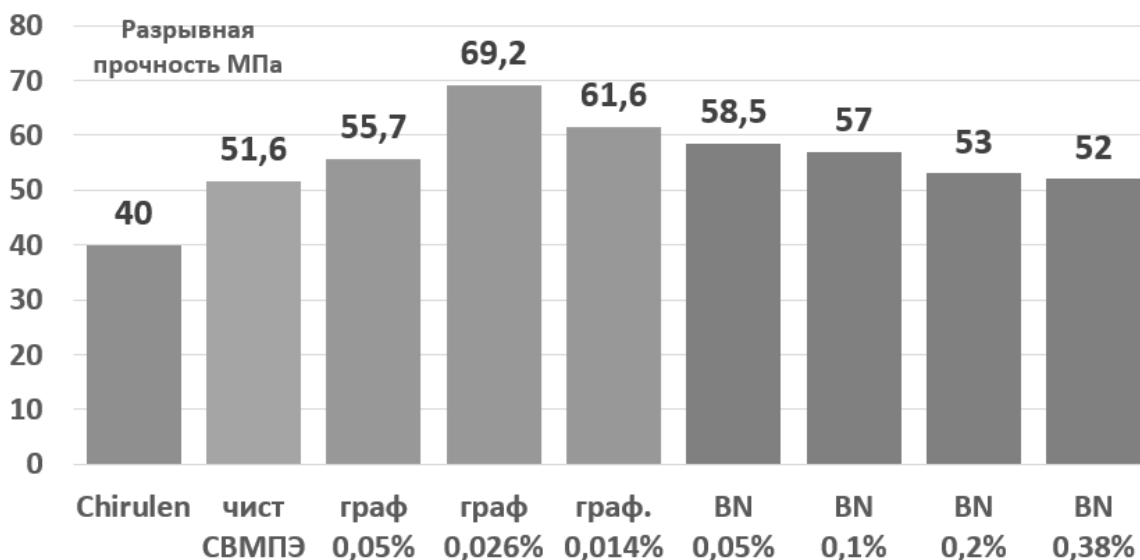


Рис. 2. Разрывная прочность синтезированных композиционных материалов при растяжении в зависимости от введенной концентрации наполнителя, %(масс.)

Износостойкость низконаполненных композитов с одинаковыми массовыми концентрациями 0.05 % различается. Видно, что композит на основе нитрида бора сильнее противостоит водно-песчаному износу. По всей видимости это связано с увеличенной прочностью на разрыв у данного композита, по сравнению с аналогичным композитом на основе графена. Износостойкость обоих низконаполненных композиционных материалов практически в два раза превышает износостойкость коммерческого СВМПЭ марки Chirulen.

На рис. 2 представлены результаты физико-механических исследований, которые показывают, что сверхмалое введение армирующего наполнителя значительно повышает разрывную прочность у синтезированных композитов.

Так, композит с 0.05 мас. % BN имеет разрывную прочность на 45% выше по сравнению с чистым коммерческим СВМПЭ. Разрывная прочность у композитов с одинаковым массовым содержанием наполнителя (0,05 %(масс.)) показывает, что армирующие свойства лучше у композита на основе нитрида бора, что и подтверждается данными при износе по водно-песчаной суспензии.

При измерении коэффициента трения были подобраны условия, максимально моделирующие свободную ходьбу человека. Контртелом выступал шарик из нержавеющей стали марки SS440, из которой изготавливают контртела искусственных эндопротезов. Результаты представлены на рис. 3.

Из результатов видно, что наилучший показатель коэффициента трения наблюдался у композитов с наименьшим количеством наполнителя в полимерной матрице. Так, у композита с содержанием графена 0,014 %(масс.) коэффициент трения составил 0,166. При увеличении концентрации графена в матрице полиэтилена вплоть до 0,05 %(масс.) коэффициент трения рос незначительно и составил 0,171. Наилучший показатель  $K_{тр}$  у композитов с нитридом бора наблюдался у образца с содержанием 0,05 %(масс.) нитрида бора. Коэффициент трения данного образца составил 0,164. С увеличением концентрации нитрида бора в композиционном материале до 0,38% коэффициент трения увеличился

значительно, и составил 0,191. Коэффициент трения коммерческого СВМПЭ показал наилучшие результаты и составил 0,15.

По всей видимости, трехминутных испытаний было недостаточно для приработки синтезированных композиционных материалов. При долговременной эксплуатации, наполнители, которые в промышленности используют в качестве твердой смазки (графен, нитрид бора), должны образовать тонкую пленку переноса на металлическом контртеле и тем самым снизить коэффициент трения. В данном случае требуются дополнительные долговременные испытания.

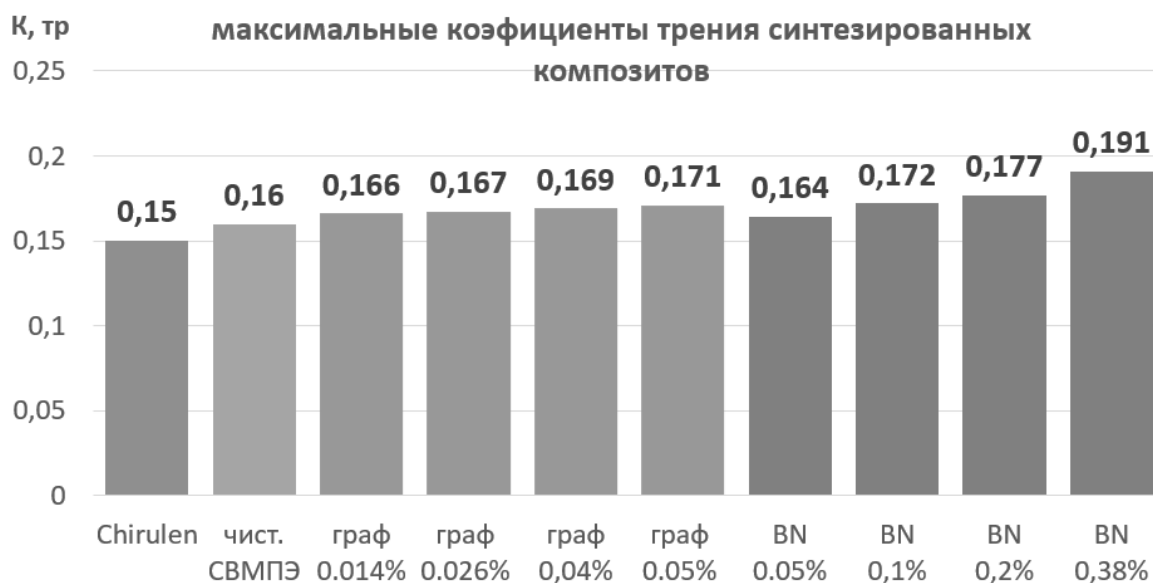


Рис. 3. Графические зависимости максимального коэффициента трения синтезированных образцов в зависимости от степени наполнения армирующим наполнителем. Схема: шарик–диск, тип перемещения: линейное, сила, приложенная к шарiku –  $5H$ , скорость 1980 мм/мин. Амплитуда — 10 мм., время испытания — 3 мин, материал шарика SS440, диаметр шарика 3 мм



# ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Зоткин М. А., Алентьев Д. А., Шорунов С. В., Гаврилова\* Н. Н.,  
Бермешев М. В.

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

*\*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Москва, E-mail: zotkin@ips.ac.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-22

Разработка микропористых материалов является актуальной задачей современной химии полимеров. Такие материалы находят широкое применение: мембранное газоразделение, хранение газов, в качестве носителей для катализаторов и пр. Знание взаимосвязей между строением полимера и его свойствами существенно ускоряет процесс разработки целевого материала с заданными характеристиками. Одним из перспективных направлений макромолекулярного дизайна микропористых полимеров является получение материалов с высокой долей свободного объема, которого можно добиться либо увеличением жесткости основной цепи полимера, либо введением объемных боковых заместителей.

Нами было установлено, что полинорборнены с карбоциклическими заместителями обладают высокой долей свободного объема ( $FFV > 16\%$ ). Мономеры для таких материалов могут быть легко получены по реакции Дильса–Альдера из коммерчески доступных реагентов. Далее возможно провести полимеризацию по двум механизмам: метатезисному и аддитивному, получив из одного мономера два полимера с разной структурой основной цепи (рис. 1). Всё это позволяет рассматривать полинорборнены с карбоциклическими заместителями в качестве интересных объектов для систематического исследования сорбционных свойств и создания на их основе микропористых материалов.

В данной работе впервые систематически изучены сорбционные свойства серии метатезисных и аддитивных полинорборненов с различными карбоциклическими заместителями. Удельная поверхность полинорборненов с наиболее объемными карбоциклическими заместителями достигает значений  $740 \text{ м}^2/\text{г}$ . Проведенные исследования позволяют выявить важные закономерности «структура–свойства», что поможет выработать стратегию по направленному созданию новых полимеров с высокими сорбционными характеристиками.

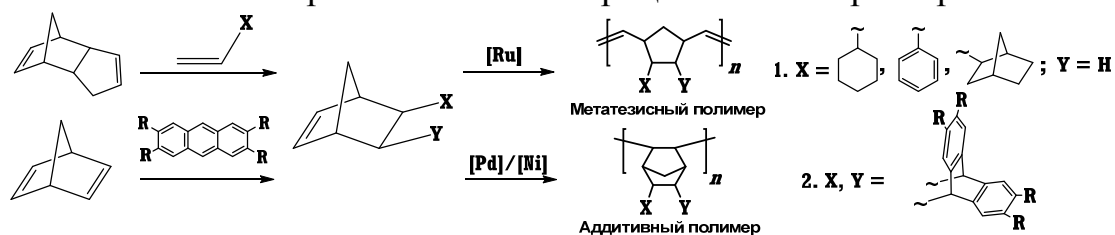


Рис. 1. Синтез и полимеризация норборненов с карбоциклическими заместителями

# ОСОБЕННОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ВВЕДЕННЫХ В АЛЬГИНАТНЫЕ АЭРОГЕЛИ В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

Каплин В. С., Коряковцева А. А.\* , Копылов А. С.\* ,  
Глаголев Н. Н., Соловьёва А. Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, piroklas@gmail.com*

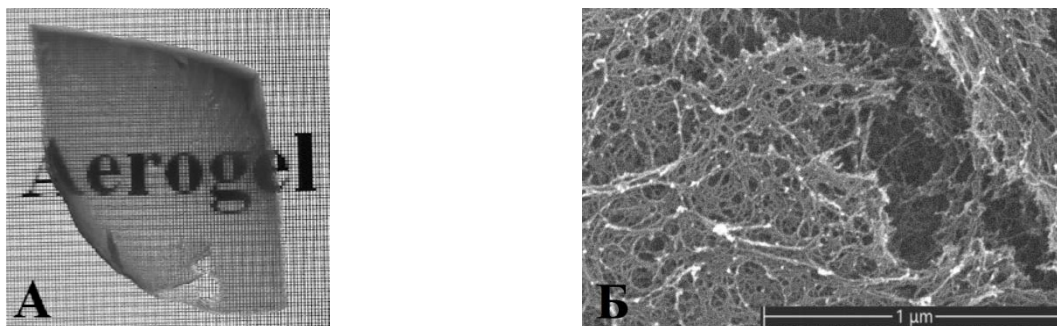
*\*Московский государственный университет тонких химических технологий, Российский  
технологический университет, Москва, xnx245@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-23

В последнее время интенсивно развивается синтез, исследование строения и свойств комплексных соединений лантаноидов, обладающих фотолюминесцентными свойствами. Это вызвано как стремлением к получению новых люминесцирующих веществ, установлению взаимосвязей между строением комплексов и их люминесцентными свойствами, так и перспективами использования таких соединений для создания люминесцентных устройств и сенсоров. Такие комплексы находят широкое применение в виде индивидуальных соединений и как молекулярные предшественники новых гибридных материалов. Исследование влияния внешних факторов, в частности, паров летучих органических соединений (ЛОС), на интенсивность свечения люминофорных комплексов лантаноидов, актуально для создания люминофорных датчиков и биосенсоров для применения, в том числе, в диагностике онкологических заболеваний.

В данной работе в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО<sub>2</sub>), получены люминесцентные оптически прозрачные полисахаридные аэрогели, содержащие органические комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ). Ионы РЗЭ широко применяются в качестве люминофоров, обладающих высокими квантовыми выходами и узкими полосами люминесценции, детектирующимися во всём диапазоне видимой области спектра. В составе органических комплексов ионы РЗЭ являются излучающими центрами, в то время как органические лиганды, благодаря «антенному эффекту», эффективно передают поглощённую энергию светового излучения на центральный ион. Одновременно является целесообразным внедрение люминофоров в матрицу-носитель. Для поставленной задачи матрица должна не только содержать равномерно распределённый по объёму фотоактивный компонент, но и обеспечивать свободную диффузию газов из внешней среды к люминофорным центрам. Аэрогели на основе полисахаридов, в частности, альгината натрия, полученные сушкой в среде ск-СО<sub>2</sub>, отвечают предъявляемым к матрице-носителю требованиям. Высокое значение удельной поверхности способствует адсорбции значительного количества молекул аналита, а оптическая прозрачность позволяет детектировать люминесценцию не только с внешней поверхности, но и из объёма. На первом этапе ио-

ны лантанидов в составе водорастворимых солей связываются с альгинатным полианионом в водной среде, образуя сшитую гидрогелевую структуру. Каждый ион, находящийся в узле сшивки, экранирован от соседних ионов полимерными молекулами, в результате чего люминофор равномерно распределён по объёму матрицы и не подвергается концентрационному тушению. Вторым этапом, сушкой в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ , в данной работе получены высокопористые аэрогели на основе альгината натрия, содержащие люминесцентные ионы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  (см. рисунок).



Прозрачный альгинатный аэрогель, сшитый ионами  $\text{Eu}^{3+}$  (АлгEu) (А) и СЭМ-изображение пористой структуры аэрогеля (Б)

Следует отметить, что в силу низкой поглощающей способности ионов РЗЭ, вызванной запретом электронных переходов по чётности, для повышения коэффициентов экстинкции и интенсивности люминесценции необходимо наличие в системе сенсibiliзирующих лигандов. Эта задача впервые решена при помощи импрегнации сшитых ионами РЗЭ аэрогелей в среде ск- $\text{CO}_2$  органическими лигандами. Хорошая растворимость гидрофобных лигандов в сверхкритическом флюиде, как и высокий коэффициент диффузии ск- $\text{CO}_2$ , позволяют молекулам проникать на всю толщину аэрогелей и связываться с ионами РЗЭ в составе альгинатной матрицы. Кроме того, силы поверхностного натяжения, обычно разрушающие аэрогельную структуру, отсутствуют в среде ск- $\text{CO}_2$ , в результате после импрегнации сверхпористая структура материала сохраняется.

В ходе выполнения работы получены альгинатные аэрогели, сшитые ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , ск-импрегнированные лигандами фенантролин (phen), теноилтрифторацетон (tta) и дибензоилметан (dbm). Удельная площадь поверхности матриц варьировалась от 255 до 290  $\text{m}^2/\text{г}$ , а средний диаметр пор составлял около 149 нм. В результате взаимодействия лигандов с ионами РЗЭ в узлах сшивки полианионных молекул аэрогельной матрицы происходило образование новых комплексов, о чём свидетельствовало изменение спектров возбуждения люминесценции и повышение интенсивности люминесценции полученных систем. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии люминесцентные центры равномерно распределены по объёму аэрогельной матрицы, а содержание металла составляет около 23% масс. Введённые в среде

ск-СО<sub>2</sub> лиганды также проникают на всю толщину образцов, что подтверждается распределением интенсивности люминесценции по толщине. В совокупности, приведённые физико-химические характеристики позволяют рассматривать полученные альгинатные аэрогели в качестве подходящего материала для создания люминесцентных датчиков на летучие органические соединения.

Люминесцентные аэрогельные матрицы, полученные в данной работе, демонстрируют обратимый отклик на присутствие паров ацетона и аммиака в виде разгорания или тушения люминесценции. Так, исходные неимпрегнированные лигандами аэрогели не обладали какой-либо чувствительностью к парам. Аммиак не воздействует или выступает тушителем люминесценции во всех импрегнированных матрицах, за исключением АлгEu+dbm, где наблюдается многократное повышение интенсивности в присутствии паров (см. таблицу). Следует отметить, что данная матрица так же является единственной, в которой после ск-импрегнации лигандом не происходило ожидаемого повышения интенсивности люминесценции, не смотря на оптимальную разницу возбуждённых энергетических уровней металла и лиганда. Можно сделать вывод, что в данном случае аммиак способствует образованию связей Eu – tta. Пары ацетона оказывают влияние только на РЗЭ-содержащие матрицы, импрегнированные tta, а также, как и в случае с аммиаком, на матрицу АлгEu+dbm. Ацетон выступает сенсбилизатором люминесценции для Eu- и Sm- содержащих аэрогелей, импрегнированных tta, и тушителем для Tb-содержащих аэрогелей с данным лигандом. Это свидетельствует о влиянии не только типа лиганда, но и металла на сенсорные свойства полученных систем. Таким образом, меняя состав гибридной композиции альгинат/ион РЗЭ/лиганд, возможно создавать люминесцентные сенсоры, обладающие индивидуальным откликом на летучие органические соединения.

Таким образом, полученные системы могут служить материалом для изготовления оптических сенсорных устройств для обнаружения летучих органических соединений.

Люминесцентный отклик РЗЭ-содержащих альгинатных аэрогелей, ск-импрегнированных органическими лигандами

	Изменение интенсивности люминесценции в присутствии паров ацетона			
	Альгинат Ln <sup>3+</sup>	Альгинат Ln <sup>3+</sup> +phen	Альгинат Ln <sup>3+</sup> +dbm	Альгинат Ln <sup>3+</sup> +tta
Tb <sup>3+</sup>	—	—	—	↓
Eu <sup>3+</sup>	—	—	↑	↑
Sm <sup>3+</sup>	—	—	—	↑
	Изменение интенсивности люминесценции в присутствии паров NH <sub>3</sub>			
	Альгинат Ln <sup>3+</sup>	Альгинат Ln <sup>3+</sup> +phen	Альгинат Ln <sup>3+</sup> +dbm	Альгинат Ln <sup>3+</sup> +tta
Tb <sup>3+</sup>	—	↓	↓	—
Eu <sup>3+</sup>	—	↓	↑	↓
Sm <sup>3+</sup>	—	↓	↓	—

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040400099-5.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, kirillovladislav@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-24

Композиционные материалы на основе высокомолекулярных соединений и неорганических наночастиц находят широкое применение благодаря своим свойствам, возникающим в результате синергетического эффекта матрицы и диспергированного наполнителя. Полимерные композиционные наноматериалы (ПКМ) на основе металлов обладают улучшенными магнитными характеристиками, что важно для использования в микро- и наноэлектронике, а также в задачах электромагнитосовместимости.

Важное значение имеет метод, которым получают композиционный материал. Стандартный двухстадийный подход, при котором предварительно синтезированные металлсодержащие наночастицы диспергируют в полимере или мономере, имеет ряд ограничений. В первую очередь, из-за тенденции к агрегации, которая приводит к неоднородному распределению наноразмерного наполнителя в полимерной матрице и, как следствие, оказывает негативное влияние на функциональные свойства композита. Следовательно, одностадийный синтез наночастиц — перспективное направление развития методик синтеза магнитных наноматериалов [1].

В работе были получены ПКМ на основе марганец- и никельсодержащих наночастиц. В качестве полимерных матриц использовали полиэтилен высокого давления и микрогранулы политетрафторэтилена. Одностадийная методика синтеза, описанная в ранних работах [2], основана на термическом разложении марганец- и никельсодержащих солей органических кислот в присутствии полимера. Изучены структура и магнитные свойства синтезированных композиционных материалов. Установлено влияние полимерной матрицы на состав синтезируемых частиц и на свойства композиции в целом.

Для нанокompозитов на основе марганецсодержащих частиц исследование температурной зависимости намагниченности, как в случае полиэтилена, так и в случае политетрафторэтилена, наблюдается существенное увеличение намагниченности при температурах ниже 40 К, т. е. наблюдается ферромагнитный характер поведения кривой зависимости намагниченности от температуры (рис. 1). Второй максимум на кривой наблюдается при 100 К, что соответствует температуре Нееля для соединений марганца. Они имеют сложную магнитную структуру, обусловленную как ферро-, так и антиферромагнитными взаимодействиями.

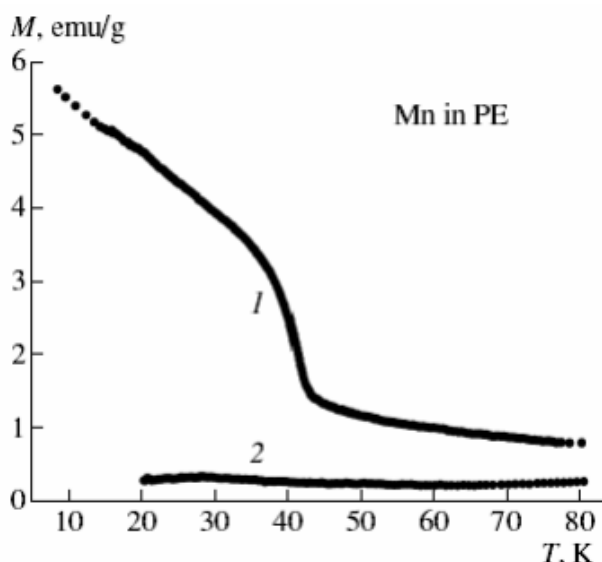


Рис. 1. Типичная температурная зависимость намагниченности для ферромагнитного материала (ПКМ на основе наночастиц марганца, стабилизированных в полиэтилене. Различие в синтезе исследованных образцов заключалось в использованных при синтезе окислителей)

Структура марганецсодержащих наночастиц в композите исследована методом EXAFS, который позволил установить, что строение марганецсодержащих наночастиц близко к строению кластеров  $Mn_{12}$ .

Зависимость намагниченности образца от магнитного поля при температуре 32 К имеет гистерезисный характер, что подтверждает ферромагнитные свойства образца.

Фактически, в рассмотренных марганецсодержащих композиционных материалах природа полимера-стабилизатора наночастиц практически не повлияла на их магнитное поведение, что ранее отмечалось для железосодержащих наночастиц [3, 4].

Для никельсодержащих ПКМ природа полимерной матрицы в значительной степени определяла магнитные свойства исследуемых образцов.

В матрице на основе полиэтилена высокого давления наночастицы никеля при комнатной температуре и выше неё проявляют суперпарамагнитные свойства, о чем свидетельствует экспериментальная зависимость намагниченности от величины магнитного поля (рис. 2).

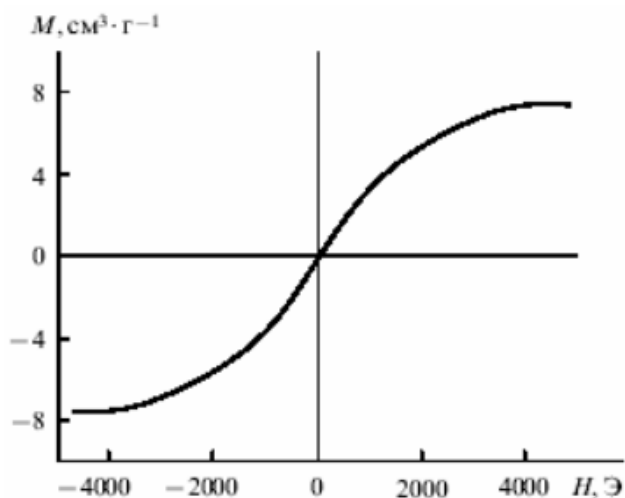


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности для никельсодержащих материалов на основе полиэтилена

Она нелинейна, не обнаруживает насыщения в поле 4,5 кЭ; также на ней не наблюдается гистерезис, что указывает на отсутствие перехода к блокирующему состоянию в исследованной температурной области. Дополнительное подтверждение суперпарамагнитных свойств образца было получено методом ЭПР. Предполагается, что в матрице на основе полиэтилена высокого давления происходит окисление наночастиц (по крайней мере, их поверхностей), что приводит к изменению их магнитной структуры.

Исследование полевой зависимости намагниченности для композита, содержащего никельсодержащие наночастицы на поверхности микрогранул политетрафторэтилена, проводилось при аналогичных условиях. Полученные результаты отличались от описанных выше. Магнитное насыщение образца происходит при комнатной температуре, на полученных кривых наблюдается гистерезис. Характер зависимости указывает на то, что никельсодержащие наночастицы в исследованных образцах находятся в ферромагнитном состоянии при комнатной температуре. Подобное поведение можно объяснить взаимодействием никельсодержащих наночастиц с полимерной матрицей на основе политетрафторэтилена, а также окислением поверхности наночастиц. Как фторидная фаза  $NiF_x$ , так и оксидная фаза  $Ni_xO_y$ , возникающие в результате такого взаимодействия, вносят свой вклад в проявляемые магнитные свойства.

Таким образом, магнитное поведение композиций зависит не только от состава частиц, который определяется природой используемого соединения, но и от химического строения полимера-стабилизатора, что подтверждается сравнением магнитных свойств полученных нанокomпозиционных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Allia P., Sangermano M., Chiolerio A. Magnetic properties of polymer nanocomposites // Functional and physical properties of polymer nanocomposites / Eds. A. Dasari, J. Njuguna. — Chichester, U.K.: John Wiley & Sons, Ltd. 2016. P. 119–137.*
2. *Gubin S. P., Yurkov G. Y., Kosobudsky I. D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers // Int. J. Materials Product Technology. 2005. 23(1-2). P. 2–25.*
3. *Коробов М. С., Юрков Г. Ю., Козинкин А. В. и др. Новый наноматериал: металлсодержащий политетрафторэтилен // Неорганические материалы. 2004. 40(1). С. 31–40.*
4. *Юрков Г. Ю., Губин С. П., Панкратов Д. А. и др. Наночастицы оксида железа (III) в матрице полиэтилена // Неорганические материалы. 2002. 38(2). С. 186.*

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

## УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ЧЕРНИЛА

Киселёв А. Г., Гриднев А. А., Бузин Н. В.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-25

Проводящие чернила представляют собой суспензии проводящих наноматериалов либо в воде, либо в среде растворителя или полимера, выполняющего роль стабилизатора. Эти растворители должны быстро испаряться после нанесения, но не должны быстро высыхать на соплах печатающей головки во время простоя в течение коротких периодов времени. Для получения высокой электропроводности токопроводящих красок обычно вводят токопроводящие наноматериалы; размеры этих наноматериалов должны быть существенно меньше размеров сопла, чтобы избежать засорения печатающей головки. Идеальные проводящие чернила должны быть недорогими, простыми в приготовлении и обладать хорошими печатными характеристиками, низкой вязкостью, хорошей стабильностью, хорошей адгезией к подложке, высокой электропроводностью после печати [1].

Струйная печать — это экономичный метод нанесения материалов для мелкосерийного производства печатных плат. Эти материалы или чернила состоят из растворенного вещества или диспергированного в растворителе. Процесс по существу включает в себя выброс фиксированного количества чернил в камере из сопла за счет внезапного уменьшения объема камеры. Выброшенная капля падает под действием силы тяжести и сопротивления воздуха, пока не ударяется о подложку, растекается под действием импульса, приобретаемого при движении, а поверхностное натяжение способствует течению вдоль поверхности [2].

Проводящие углеродные материалы, в частности полученные из графита и сажи, используются в производстве чернил и покрытий и печатной электроники. Графит представляет собой слоистую плоскую структуру, обычно длиной в десятки микрон, и обладает электропроводностью в основном вдоль своих плоскостей. Углеродная сажа представляет собой субмикронные частицы с большой площадью поверхности и примерно сферической формой [3]. Из этих двух аллотропных модификаций углерода наиболее перспективной выглядит сажа. Существует множество марок сажи — печная, канальная и термическая. Были проведены химические исследования различных марок сажи. По результатам исследования была выбрана сажа марки К-354. Технический углерод К-354 — канальный, активный, получаемый в диффузионном пламени при термоокислительном разложении природного или попутного газа. Относится к активным маркам технического углерода и характеризуется высоким показателем дисперсности и низким показателем структурности. Также в рамках настоящей работы был разработан метод гидро-



ксации данной сажи с помощью перекиси водорода. Преимущества — дешевизна реагентов, отсутствие необходимости дальнейшей обработки сажи и простота метода. Была исследована данная реакция, получена зависимость выхода модифицированной сажи от соотношения реагентов. В отличие от обычно применяемого обработки сажи концентрированными кислотами, отсутствует необходимость нейтрализации кислоты, промывки и прочих необходимых мероприятий при традиционном подходе.

При приготовлении чернил на водной основе важно правильно выбрать связующие вещества, чтобы обеспечить требуемую адгезию между подложкой и чернилами. Акрилаты являются наиболее широко используемыми связующими для покрытий на водной основе, красок и типографской краски, благодаря своей хорошей стабильности. Связующие вещества представляют собой гидрофильные полимеры, которые отвечают за связывание пигментов и наполнителей и образование однородной пленки с хорошей адгезией к подложке.

В рамках работы, были получены токопроводящие чернила на основе водной суспензии гидроксидированной сажи, в качестве стабилизаторов были использованы водорастворимые акрилаты. Было использовано 2 способа отверждения — термический и ультрафиолетовый. Печать была произведена каплеструйным методом на гидрофилизированный полиимид. В результате печати получена проводимость тонкой пленки сажи 4–75 кОм/см, в зависимости от условия нанесения и состава чернил.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saidina D. S., Herold C., Fontana S., et al.* recent development of graphene-based ink and other conductive material-based inks for flexible electronics // *J. Elec. Mat.* 2019. 48. P. 3428–3450.
2. *Singh M., Haverinen H. M., Dhagat P., Jabbour G. E.* inkjet printing—process and its applications // *Adv. Mat. Sci.* 2010. 22(6). P. 667–778.
3. *Phillips C., Al-Ahmadi A., Claypole T., Deganello D., Potts S.-J.* The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance // *J. Mat. Sci.*, 2017. 52. P. 9520–9530.

# АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОСТРУКТУР: КСЕНОНУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ГРАФЕН

Клинов А. П.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-26

В данной диссертационной работе методами компьютерного моделирования (молекулярная динамика) изучаются двойные спирали ксенонуклеиновых кислот (ксеноНК; олигонуклеотиды с модифицированным остовом), а также листы графена на подложке. Олигомеры ксеноНК применяются в основном как лекарства в генной терапии. Здесь возникает задача оптимизации их остова, для решения которой необходимо понимание связи химической структуры остова со структурой двойной спирали. Не менее важно не получившее пока широкого распространения применение ксеноНК (с ахиральными мономерами, например, ПНК) в качестве хиральных сенсоров. Развитие электроники на основе графена, в частности, требует подходящих плоских подложек. Идеальным кандидатом для размещения графеновых частиц является нитрид бора (h-BN), на основе которого возможно создание макроскопических кристаллов. Поведение листов графена при взаимодействии с такими плоскими поверхностями имеет не только практическое, но и теоретическое значение.

В первую очередь нами рассматривались однородные по последовательности гомодуплексы ксеноНК с остовом на основе цепочки ПЭ с различными длинами линкерных сегментов (от 3 до 5 атомов, L3-L5) [1]. Дуплексы L3 формируют жесткую конструкцию, ранее олигомеры со столь коротким линкером не были получены в эксперименте. При удлинении линкера возрастает подвижность шагов спирали. Общий анализ структуры указывает на несовместимость олигомеров с линейным строением линкера с В-формой дуплекса.

Дуплексы, составленные из олигомеров ПНК, в которых отсутствуют стереоцентры, могут находиться в растворе с одинаковой вероятностью в лево- и правозакрученном состоянии. В нашем исследовании центральное место занимает вопрос о возможном механизме перехода между этими состояниями. Можно предложить два механизма: в первом происходит разделение цепей дуплекса и сборка спирали другой закрутки, а во втором – цепи не расходятся, идет внутреннее перестроение дуплекса. Были оценены энергетические барьеры двух путей перехода. Также рассматривалось влияние присоединенной к С-концу одной из цепей хиральной аминокислоты (лизина) на процесс перехода [2]. В одной из полученных траекторий D-лизин вызвал локальное разделение концевой пары оснований и изменение закрутки следующего шага спирали. Данный результат свидетельствует в пользу первого механизма перестройки, в котором происходит разделение цепей ПНК.

Альтернативный подход к моделированию ксеноНК состоит в рассмотрении систем с небольшим числом степеней свободы (одна–две на мономер). Спиральные структуры различной закрутки естественно рассмотреть с помощью модели, допускающей вращение мономеров (модель ротаторов). Нами был изучен вопрос об эффективности передачи энергии в такой модели. Было показано, что в модели двухбарьерных ротаторов при нулевой высоте внутреннего барьера потенциал максимум коэффициента теплопроводности цепи достигается при конечном значении температуры [3].

Теперь обсудим результаты моделирования многослойных листов графена на плоской подложке нитрида бора. На первом этапе была разработана крупнозернистая модель для описания взаимодействий графена с подложкой. При помощи этой модели было рассмотрено скручивание многослойных нанолент графена, расположенных у края подложки. Было показано, что в случае небольшой доли подвешенного участка скручивание приводит к расслоению наноленты на подложке, а при увеличении этой доли — к образованию сверхскрученной области наноленты [4]. Особенностью подложки h-BN является большее «сродство» к графену: наноленте энергетически выгодно разделиться на несколько слоев, заполнить поверхность кристалла. Используя крупнозернистую модель подложки, была изучена кинетика процесса расслоения двухслойных наночешуек графена [5]. Скорость разделения нанолент определяется их размером и формой. Из нанолент одинаковой площади быстрее расслаиваются более вытянутые наноленты. Энергетический барьер процесса разделения слоев связан с образованием перегнутого участка наноленты. Из представленных результатов были получены оценки времени расслоения нанолент при комнатной температуре.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клинов А. П., Мазо М. А. // Полимеры 2020. — М.: ТОРУС ПРЕСС. 2020. С. 50–52. DOI: 10.30826/POLYMERS-2020-20.
2. Клинов А. П., Бруданин В. С., Мазо М. А. // Полимеры 2022. — М.: ТОРУС ПРЕСС. 2022. С. 76–78. DOI: 10.30826/POLYMERS-2022-22.
3. Клинов А. П., Мазо М. А., Смирнов В. В. // ФТТ. 2021. 63(7). Р. 975–981. DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51051.016.
4. Savin A. V., Klinov A. P. // EPL. 2020. 132(3). Р. 36002. DOI: 10.1209/0295-5075/132/36002.
5. Савин А. В., Клинов А. П. Расслоение многослойных графеновых нанолент на плоских подложках // ФТТ. 2022. 64(10). С. 1592–1599. DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53110.390.

Работа выполнена за счёт субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема FFZE-2022-0009.

# ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БЕНГАЛЬСКОГО РОЗОВОГО В ПРИСУТСТВИИ ХИТОЗАНА И АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Курьянова А. С., Савко М. А., Аксенова Н. А., Кардумян В. В., Соловьёва А. Б.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, E-mail kuryanovaanastasi@gmail.com

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-27

Антибактериальная фотодинамическая терапия (АФДТ) или фотоактивируемая инактивация патогенных микроорганизмов — перспективный малоинвазивный метод лечения локальных воспалительных процессов, поскольку в *in vitro* и *in vivo* исследованиях было показано, что бактерии, вирусы и грибы (в том числе, обладающие множественной устойчивостью к антибиотикам) способны накапливать ФС и подвергаться фотодинамической деструкции. Достоинством АФДТ по сравнению с традиционной антибиотикотерапией является отсутствие развития устойчивости штаммов бактерий к фотосенсибилизаторам (ФС). Помимо порфириновых и хлориновых ФС в последнее время в клинической практике АФДТ применяются ароматические красители, в частности, бенгальский розовый (БР), генерирующий при возбуждении синглетный  $^1\text{O}_2$  кислород. БР используется в медицинской практике при диагностировании и лечении глазных патологий, а также является эффективным ФС препаратом при лечении заболеваний полости рта. Основные преимущества БР — это высокий квантовый выход генерации  $^1\text{O}_2$  ( $\Delta=0,76$ ), наличие собственной бактерицидности, а также низкая стоимость препарата. Однако в связи с высокой гидрофобностью структуры анионный краситель БР склонен к образованию прочных агрегатов с невысокой ФС-активностью. Кроме того, вследствие электроотрицательности БР практически не проникает через клеточную мембрану бактерий, поверхность которой, как известно, заряжена отрицательно. Для улучшения проникновения БР внутрь клетки можно использовать краситель в комплексе с катионным полимером.

В данной работе в качестве такого полимера был выбран хитозан (ХТЗ) и было изучено влияние ХТЗ на фотосенсибилизирующую активность БР в генерации синглетного  $^1\text{O}_2$  кислорода в реакции фотоокисления триптофана, в присутствии и отсутствии амфифильных полимеров (плюроник F108 и поливинилпирролидон) в фосфатно-солевом буфере (PBS). Методами оптической и флуоресцентной спектроскопии проанализированы также возможные взаимодействия полимерных компонентов системы с красителем с целью выявления возможного влияния таких взаимодействий на фотодинамическую активность БР.

В качестве фотосенсибилизатора использовали бенгальский розовый (БР) (натриевая соль 4,5,6,7-тетрахлор-2',4',5',7'-тетрайодфлуоресцеина, 95%). В ка-

честве амфифильных полимеров были взяты плюроник F108 (ММ 14,6 кДа) и поли-N-винилпирролидон (ПВП) (ММ 40 кДа). В качестве полисахарида был взят хитозан (ХТЗ) (ММ 50-190 кДа, степень деацетилирования 75-85%), в качестве субстрата использовали D, L – триптофан (ТРП). Для приготовления реакционной системы БР, АП, триптофан растворяли в фосфатно-солевом буфере (PBS) (рН 7,2-7,6), хитозан был растворен в 2%-ной уксусной кислоте. Затем растворы смешивали в определенных соотношениях. Ионная сила I PBS растворов составляла  $I = 0,14$  моль/л. Концентрация триптофана составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  М, концентрация красителя 2 и  $5 \cdot 10^{-6}$  М, концентрация ХТЗ 0,005 %(масс.), концентрация АП варьировалась от 0 до 1,1 %(масс.). Реакцию фотоокисления ТРП проводили в кварцевой кювете (толщина  $l = 1$  см) при перемешивании и освещении светом с длиной волны  $\lambda = 530$  нм с помощью светодиодного фототерапевтического аппарата “АФС” (мощность 210 мВт). За кинетикой процесса фотоокисления субстрата следили по уменьшению оптической плотности полос поглощения в УФ-спектре триптофана ( $\lambda = 280$  нм). Эффективную константу скорости  $k_{\text{eff}}$  фотоокисления триптофана определяли по линейному участку кинетической кривой в начальные моменты времени и рассчитывали по формуле:

$$k_{\text{eff}} = (C_0 - C_t) / (C_0 \Delta t C_{\text{БР}}),$$

где  $C_0$  и  $C_t$  — исходная концентрация субстрата и концентрации ТРП в момент времени  $t$ ;  $C_{\text{БР}}$  — концентрация бенгальского розового. Число измерений не менее 10 раз, ошибка измерений составляла не более 10%.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) красителя в исследуемых растворах снимали на спектрофотометре Cary 50 (Varian), интенсивность флуоресценции БР измеряли с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian) (длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 550$  нм).

Степень анизотропии (поляризации) флуоресценции ( $r$ ) чистого БР, а также двух (БР-ХТЗ, БР-АП) и трех компонентных систем на его основе (БР-АП-ХТЗ) автоматически рассчитывалась спектрофлуориметром по значениям  $G$ ,  $I_{\text{VV}}$  и  $I_{\text{VH}}$  в спектрах испускания флуоресценции исследуемых растворов по формуле:

$$R = (I_{\text{VV}} - GI_{\text{VH}}) / (I_{\text{VV}} + 2GI_{\text{VH}}),$$

где  $G$  — фактор коррекции на пропускание монохроматором вертикально и горизонтально поляризованного излучения;  $I_{\text{VV}}$  — интенсивность флуоресценции при вертикальной поляризации и возбуждения, и регистрируемого сигнала;  $I_{\text{VH}}$  — интенсивность флуоресценции при вертикальной поляризации возбуждения и горизонтальной поляризации регистрируемого сигнала. Для определения  $r$  исследуемые растворы возбуждались светом с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}} = 555$  нм. Анизотропию реакционных смесей регистрировали при длине волны  $\lambda = 585$  нм. Ошибка измерений составляла не более 3%.

На рис. 1 приведены зависимости эффективной константы скорости  $k_{\text{eff}}$  реакции фотоокисления триптофана в присутствии БР (2 и  $5 \cdot 10^{-6}$  М) от концентрации хитозана (кривые 1 и 2 соответственно).

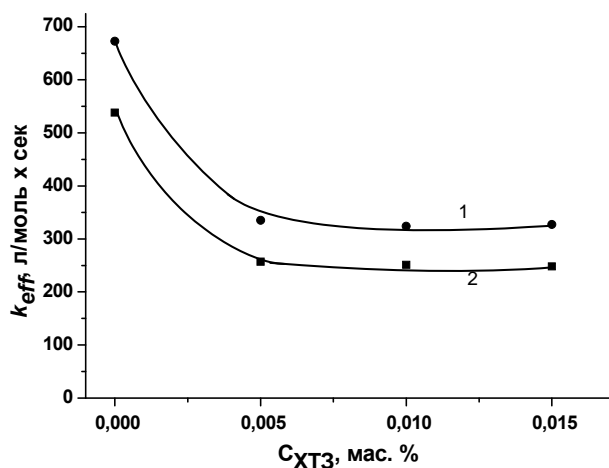


Рис. 1. Зависимость  $k_{\text{eff}}$  фотоокисления ТРП в присутствии БР в PBS среде от концентрации хитозана: 1 —  $[\text{БР}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ .  $[\text{ТРП}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

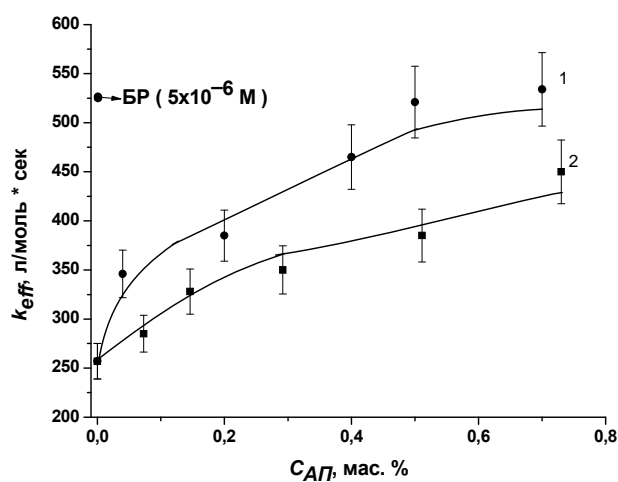


Рис. 2. Зависимость  $k_{\text{eff}}$  фотоокисления ТРП ( $1 \times 10^{-4} \text{ М}$ ) в присутствии БР ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ) и хитозана (0,005 % (масс.)) при добавлении ПВП (1) и плуроника F108 (2) от концентрации полимеров:  $[\text{ПВП}] = 0-0,7 \text{ \% (масс.)}$  и  $[\text{F108}] = 0-0,73 \text{ \% (масс.)}$ . Краситель и АП были растворены в PBS среде

Видно, что хитозан уже при минимальной концентрации в растворе ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ \% (масс.)}$ ) понижает величину  $k_{\text{eff}}$  примерно вдвое, но дальнейшее увеличение его содержания в растворе уже не влияет на величину константы скорости. В связи с этим дальнейшие кинетические и спектральные исследования проводили при концентрации хитозана  $5 \cdot 10^{-3} \text{ \% (масс.)}$ . Очевидно, наблюдаемые зависимости говорят о взаимодействии дианионов БР с протонированными аминогруппами хитозана. Поскольку хитозан растворяется только в слабокислой среде ( $\text{pH} = 4,5$ ), в которой, как было показано, происходит переход красителя в неактивную лактонную форму, введение хитозана в реакционную смесь вызывает уменьшение активности БР и падение  $k_{\text{eff}}$ .

Однако было показано, что связывание БР с макромолекулами хитозана можно предотвратить, вводя в систему амфифильные полимеры (АП). Как следует из рис. 2, плуроник F108 и ПВП практически полностью блокируют взаимодействие БР с хитозаном и восстанавливают фотокаталитическую активность красителя.

Следует отметить, что взаимодействие БР с хитозаном и АП отражается в электронных спектрах поглощения и флуоресценции красителя. Поскольку

взаимодействие БР с поликатионным ХТЗ приводит к образованию фотонеактивной формы красителя, то в присутствии хитозана падает оптическая плотность полос поглощения и интенсивность люминесценции БР в буферном растворе (рис. 3, а и 3, б). При этом положение полос поглощения и флуоресценции в соответствующих спектрах не меняется, что говорит об отсутствии межмолекулярных взаимодействий фрагментов молекулы красителя — флуорофора с функциональными группами полисахарида.

При добавлении амфифильных полимеров (плюроник F108 и ПВП) к раствору в PBS, содержащему БР и ХТЗ (рис. 3, а) наблюдается батохромный сдвиг (по сравнению с полосой БР в PBS в отсутствие АП и ХТЗ, кривая 1) полосы поглощения с  $\lambda = 550$  нм на 20 нм в присутствии плюроника F108 (и на 15 нм в присутствии ПВП) и также рост оптической плотности. Кроме того, наблюдается рост интенсивности и батохромный сдвиг полос флуоресценции БР (на 10–15 нм) в присутствии хитозана и обоих АП (рис. 3, б).

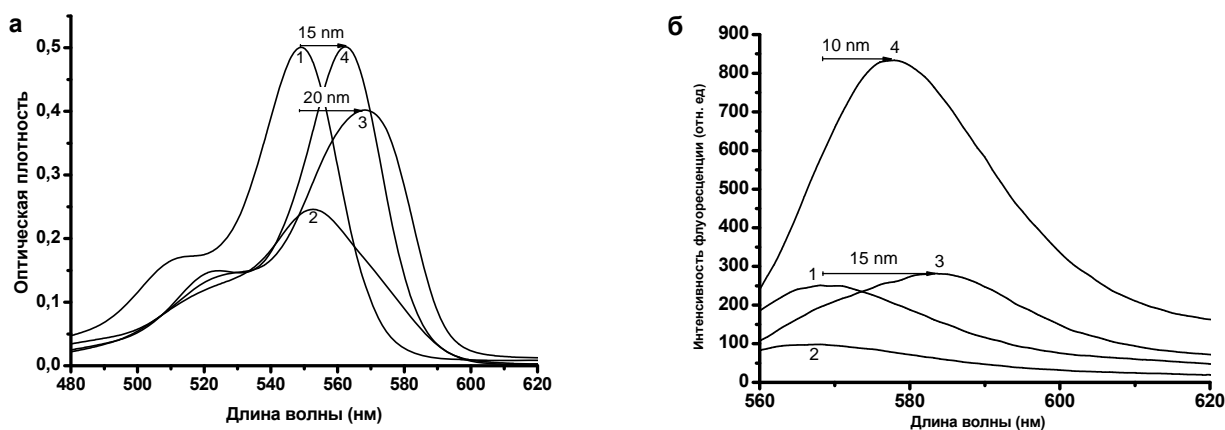


Рис. 3. Электронный спектр поглощения (а) и спектр флуоресценции (б) БР в PBS (1), БР-ХТЗ (2), БР-F108-ХТЗ (3), БР-ПВП-ХТЗ (4), где [F108]=0,73%, [ПВП]=0,2% и [ХТЗ]=0,005%. [БР]= $5 \cdot 10^{-6}$  М

Для выявления особенностей межмолекулярных взаимодействий бенгальского розового с полимерами разной химической природы — амфифильными полимерами и полисахаридом в водных/буферных растворах было изучено влияние ПВП, плюроника F108 и хитозана на величину степени анизотропии флуоресценции БР (табл. 1). Из таблицы следует, что анизотропия флуоресценции ( $r$ ) чистого бенгальского розового в водном и PBS растворе относительно небольшая (0,26–0,27). В присутствии АП наблюдается рост анизотропии флуоресценции БР в водном и PBS растворе, прежде всего, в растворах с ПВП, что свидетельствует о наличии заметного взаимодействия красителя с поливинилпирролидоном. Интересно, что при добавлении амфифильных полимеров F108 и ПВП к водному раствору БР и хитозана с  $r = 0,32$ , анизотропия падает в 3,5 и 1,3 раза соответственно. Очевидно, АП, взаимодействуя с красителем, обеспечивают ему большую подвижность, благодаря разрыву ионных связей с хитозаном. Особенно это проявляется

в случае мицеллообразующего плюроника F108, где БР в объеме мицелл находится в свободном молекулярном состоянии. Снижение анизотропии флуоресценции БР в 1,2 раза в системе БР-F108-ХТЗ наблюдаются даже в буферном растворе. Важно отметить, что снижение анизотропии флуоресценции в присутствии АП происходит в основном для мицеллообразующего F108, для ПВП этот эффект не так выражен. Это еще раз подчеркивает, что степень анизотропии флуоресценции уменьшается для неагрегированных молекул флуорофоров в их разбавленных растворах.

Таблица 1. Анизотропия флуоресценции ( $r$ ) БР в отсутствии и присутствии АП и хитозана. Длина волны возбуждения 555 нм

Образец	$r$ образцов в водном растворе (585 нм)	$r$ образцов в PBS растворе (585 нм)
БР	$0,26 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
БР-ХТЗ	$0,32 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
БР-F108	$0,27 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
БР-F108-ХТЗ	$0,09 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$
БР-ПВП	$0,31 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$
БР-ПВП-ХТЗ	$0,23 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$

$[BR] = 5 \cdot 10^{-6}$  М,  $[УК] = 0,1\%$ ,  $[ХТЗ] = 0,005\%$ ,  $[F108] = 0,15\%$ ,  $[ПВП]=0,2\%$ .

Таким образом, эффективные фотосенсибилизирующие системы генерации синглетного  $^1O_2$  кислорода на основе бенгальского розового и хитозана образуются при использовании в качестве третьего компонента ряда амфифильных полимеров, прежде всего, ПВП и плюроника F108. Такие системы БР-АП-ХТЗ могут быть перспективны при лечении методом АФДТ длительно незаживающих гнойных ран, трофических язв.



# ОКСИТЕРМОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Зуев\* Б. К., Михнева\*\* А. Е., Роговая\* И. В.

\* *Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
Российской академии наук, Москва*

\*\* *Государственный университет "Дубна", 141980, Московская область, г. Дубна*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-28

Для исследования физико-химических свойств полимерных материалов, связанных с их нагревом, традиционно используются два метода — термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Оба этих метода включают в себя программируемый нагрев образца с непрерывным фиксированием его массы, либо разницы температуры между анализируемым и эталонным образцом. В последние 10–15 лет сформировался и в настоящее время активно развивается метод — окситермография (Патент № 2411509 «Способ окситермографии»). В его основе лежит нагрев образца в токе воздуха или инертного газа, содержащего точное количество кислорода, с непрерывным фиксированием динамики изменения химического состава газа на выходе из высокотемпературного реактора.

Основная цель работы изучить возможности практического применения метода окситермографии для исследования процессов термической стойкости полимерных материалов при одновременной регистрации кислорода и  $\text{CO}_2$  в потоке газа, выходящего из реактора. Исследовалась возможность использования метода окситермографии для определения начальной температуры окислительной термодеструкции чистого полипропилена и полипропилена с добавками диоксида титана.

В работе использованы полипропилен марки H030 GP (ООО Тобольск-Полимер, Россия), диоксид титана P25 Degussa (Германия). Образцы композиционного материала, содержащего от 1 до 5%(масс.)  $\text{TiO}_2$ , получали путем введения наполнителя в расплав полимера с использованием двушнекового микрокомпаундера (DACA Instruments, США) при температуре 200 °С в течение 10 мин. Конечный объем материала 4 см<sup>3</sup>. Экструдированные образцы исходного полипропилена или наполненного композитного материала в виде цилиндров диаметром 3 мм нарезали на диски толщиной 50 мкм с использованием санного микротомы PFM Slide 4003 E (Германия).

Исследования образцов полипропилена проводили на созданной экспериментальной установке (окситермографе). Образец полимера помещали в кварцевую лодочку в которую была вмонтирована термопара. При помощи системы перемещения по программе с компьютера через входное отверстие реактора лодочка вводилась в высокотемпературную область кварцевого реактора, где происходило окисление полимера. Окисление происходило в потоке воздуха, который засасывался в реактор через входное отверстие

высокотемпературного реактора. Реактор выполнен в виде прямой кварцевой трубки. Нагрев реактора осуществляется внешней печкой, позволяющей поддерживать максимальную температуру внутри реактора на уровне 750 °С. Распределение температуры внутри реактора, куда вводилась лодочка с образцом, было в интервале от 50 до 700 °С. Это позволяло осуществлять программируемый нагрев образца, помещая лодочку с образцом в различные температурные зоны реактора. В конце реактора в самой высокотемпературной зоне (750 °С) помещен катализатор. Катализатор дожига представляет собой 1,5% Pt (масс.) на кварцевом стекловолноке. При многократном (на порядки) избытке кислорода и при скоростях потока газа, реализуемых в условиях эксперимента, сомневаться в количественном превращении органического вещества в углекислый газ нет оснований. Состав отходящих газов после прохождения слоя катализатора непрерывно фиксировали с использованием твердоэлектродного датчика кислорода фирмы Vosh и ИК-датчика углекислого газа. Скорость потока воздуха последовательно проходящего через реактор и датчики кислорода и углекислого газа составляла 10 см<sup>3</sup>/с.

Был сформирован алгоритм перемещения лодочки в реакторе, обеспечивающий линейный нагрев в области 50–400 °С со скоростью ~ 10 °С/мин. Такой градиент нагрева был выбран в соответствии с ГОСТ 56722-2015. Конечная точка линейного участка нагрева составляет 400 °С. При этой температуре образец выдерживается 15 мин, затем для отжига продуктов конденсации на 3 мин перемещается в область с температурой 700 °С. Линейный участок нагрева позволяет определить температуру, при которой начинается процесс термоокислительной деструкции полимера.

Полипропилен, как типичный представитель углеводородных полимеров винильного ряда не обладает термической устойчивостью в потоке воздуха. При нагреве образцов полипропилена в потоке воздуха происходит его окисление, на что расходуется кислород воздуха и появляются продукты окисления. Типичные зависимости изменения содержания кислорода от времени в потоке воздуха выходящего из реактора при нагреве образца представлены рис. 1. Здесь же можно увидеть окситермограммы для образцов исходного полипропилена и с добавками TiO<sub>2</sub> 1%, 2% и 5%.

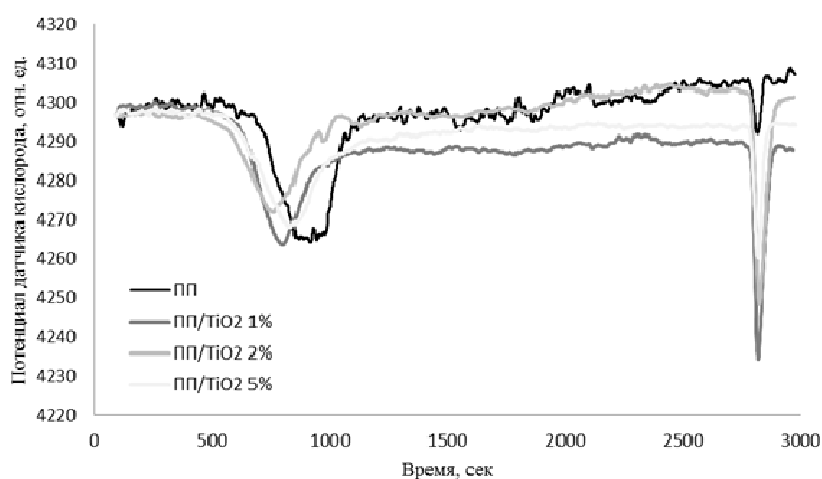


Рис.1. Изменение содержания кислорода (о. е.) в потоке воздуха, выходящего из реактора для образцов чистого полипропилена (ПП) для образцов с содержанием 1%, 2% и 5% TiO<sub>2</sub>

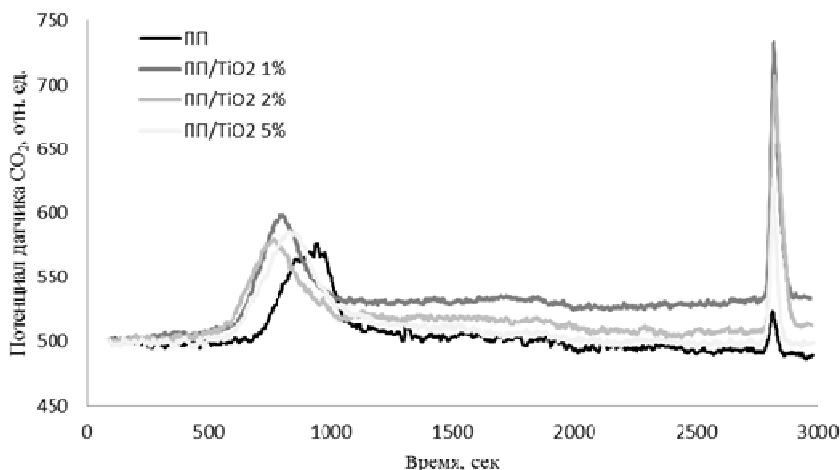
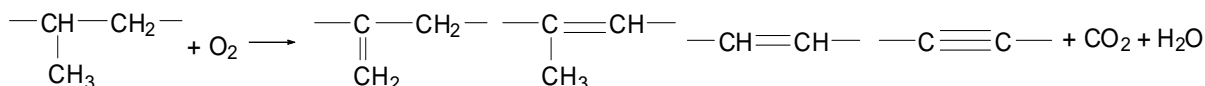


Рис.2. Изменение содержания диоксида углерода (о. е.) в потоке воздуха, выходящего из реактора для образцов чистого полипропилена (ПП) и с содержанием 1%, 2% и 5% TiO<sub>2</sub>

Типичные зависимости изменения содержания диоксида углерода от времени в потоке воздуха для тех же образцов представлены на рис. 2.

На всех окситермограммах экспериментально зафиксировано два пика. На окситермограммах по кислороду два отрицательных пика, характеризующих расход кислорода при окислении полипропилена. На окситермограммах по диоксиду углерода два положительных пика, характеризующих появление диоксида углерода. Первому (низкотемпературному) пику потребления кислорода, скорее всего, соответствует реакция окисления водородсодержащих метильных, метиленовых и метиновых фрагментов кислородом воздуха.

Наряду с реакциями глубокого окисления при взаимодействии с кислородом возможны химические взаимодействия, приводящие к образованию кратных связей, конденсированных продуктов неполного окисления.



При высокой температуре они способны к глубокому окислению с формированием углекислого газа и воды. Продукты конденсации требуют более высокой температуры в сравнении с предшественниками, содержащими алифатические фрагменты. Протеканию такого рода реакций окисления отвечает возникновение высокотемпературного потребления кислорода.

Наличие диоксида титана способствует ускорению реакции окисления в области температур 110–180 °С. Кроме того, скорость окисления углеродсодержащих продуктов конденсации в его присутствии выше. Диоксид титана в области высоких температур выполняет роль катализатора глубокого окисления углеродсодержащих продуктов конденсации.

Для определения температуры начала разрушения образцов исходного полипропилена и добавками диоксида титана использовали экспериментальные кривые — окситермограммы, полученные с датчика кислорода, поскольку газ из реактора сразу поступает в датчик кислорода. Строго говоря, существует разница во времени в регистрации температуры образца и регистрации аналитического сигнала датчика. Это связано с переносом газа прореагировавшего с образцом к датчику, который регистрирует изменения газа в потоке выходя-

щим из реактора. Эта разница между временем окисления и временем регистрации определяется конструкцией экспериментальной установки и расходом газа протекающего через реактор и может быть сведена к минимуму или учитываться при построении термоокислительных спектров. В нашем случае поправка не превышает 0,5 °С. Для определения температуры начала термоокислительной деструкции использовали зависимость, характеризующую изменения содержания кислорода (о. е.) в потоке воздуха, выходящего из реактора от температуры нагрева образца для образцов чистого полипропилена (ПП) для образцов с содержанием 1%, 2% и 5% TiO<sub>2</sub>. Прямой линией аппроксимируем концентрацию кислорода в газовой смеси, поступающей в реактор. Получаем базовую линию. Прямой линией аппроксимируем передний фронт зависимости уменьшения содержания кислорода при окислении полимера. Координата температуры точки пересечения этих прямых определяет температуру начала термодеструкции органического полимера. В таблице представлены полученные результаты обработки экспериментальных кривых, позволившие определить начальную температуру термоокислительной деструкции исследуемых образцов. Работа последовательно выполнялась для трех образцов чистого полипропилена, трех образцов с добавкой 1% TiO<sub>2</sub>, трех образцов с добавкой 2% TiO<sub>2</sub> и трех образцов с добавкой 5% TiO<sub>2</sub>.

На основе проведенных исследований можно сделать заключение о том, что метод окистермографии пригоден для исследования полимерных материалов и способен давать информацию о деструкции образцов наряду с традиционно используемыми термогравиметрией и дифференциальной сканирующей калориметрией.

Температура характеризующая начала процесса термоокислительной деструкции

	Начало $T$ , °С по датчику кислорода	Среднее значение $T$ , °С по датчику кислорода
ПП	141	142
	144	
	142	
ПП/TiO <sub>2</sub> 1%	135	133
	133	
	135	
ПП/TiO <sub>2</sub> 2%	133	134
	136	
	135	
ПП/TiO <sub>2</sub> 5%	131	131
	132	
	130	

Авторы выражают благодарность Михаилу Юрьевичу Яблокову за предоставленные для исследования образцы полипропилена.

# ОКИСЛЕНИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> И ИХ СМЕСЯМИ

Новосадов Н. И., Гудков М. В., Мельников В. П.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-29

В настоящее время наблюдается рост интереса к разработке новых материалов для высокоселективных сенсорных слоев мультисенсорных систем и систем «Электронный нос». Это связано с возможностью ряда материалов анализировать газы при низких концентрациях, работать при комнатной температуре или слабом нагреве до 50 °С, получать низкие пороговые значения отклика и простые условия регенерации поверхности активных слоев. В частности, такие возможности продемонстрированы для газовых сенсоров на основе функционализированных графенов – графенов, с набором определенных функциональных групп на графеновой плоскости (например, карбоксильных или аминогрупп) [1–3]. Для обеспечения высокого качества конечных изделий необходимо исследовать возможность использования для этих целей функционализированных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Функционализация ОУНТ позволит получить материал, поверхность которого покрыта различными функциональными группами, а структура самих ОУНТ может обеспечить высокую электропроводность таким производным, более высокую, чем у химически синтезированного графена. Варьируя функциональный состав таких производных можно добиться высокой селективности сенсорных слоев на их основе, обеспечивая избирательное взаимодействие газа с определенной функциональной группой.

Основной проблемой при работе с ОУНТ является тот факт, что они по своей природе склонны к высокой степени агрегации и достаточно инертны. Чтобы решить эту проблему, ОУНТ можно подвергнуть окислению. При этом на поверхности ОУНТ образуются различные кислородсодержащие группы, которые должны обеспечить электростатическое расталкивание отдельных трубок и разрушение агломератов. Создание вышеупомянутых материалов, на основе окисленных ОУНТ, с высоким комплексом электрофизических свойств является актуальной задачей в настоящее время. Кроме того, наличие необходимого количества кислородсодержащих групп на поверхности ОУНТ значительно упростит процесс их дальнейшей функционализации в связи с простотой их замены путем жидкофазных реакций на практически любую целевую химическую группу, что невозможно обеспечить исходной поверхностью ОУНТ.

Целью данной работы является разработка нового метода окисления ОУНТ в среде концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также всестороннее исследование процесса окисления при использовании типовых окислителей и их смесей в раз-

личных соотношениях. В качестве окислителей в данной работе были использованы  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Содержание окислителей варьировали в диапазоне от 1 до 5 эквивалентов относительно ОУНТ. Также в работе использовали смесь окислителей в соотношении 1:1 в том же диапазоне содержаний. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что с увеличением количества окислителя в реакционной среде растет количество кислородсодержащих групп. При содержании  $\text{KMnO}_4$  5 эквивалентов, количество гидроксильных групп составляет 32 % (ат.). Анализ литературных данных показал, что максимальное значение содержания гидроксилы, полученное при окислении углеродных нанотрубок, составляет порядка 20 % (ат.). С помощью сканирующей электронной микроскопии и освещающей электронной микроскопии проведен анализ морфологии полученных образцов. Анализ показал, что исходные ОУНТ организованы в пучки диаметром 5–20 нм, и толщина этого пучка с увеличением степени окисления уменьшается. В предельном случае наблюдаются отдельные ОУНТ, не образующие пучки и агломераты. Кроме того, нам удалось подобрать условия синтеза таким образом, что, не смотря на высокую степень функционализации поверхности ОУНТ, у всех образцов сохраняется структура трубки, не наблюдается раскрытие трубок в наноленты, как ранее упоминалось в литературе [4–5], даже при более скромных степенях окисления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rabchinskii M. K., Sysoev V. V., Glukhova O. E., et al.* Guiding graphene derivatization for the on-chip multisensor arrays: From the synthesis to the theoretical background // *Advanced Materials Technologies*. 2022. 7. P. 2101250.
2. *Rabchinskii M. K., Varezchnikov F. S., Sysoev V. V., et al.* Hole-matrixed carbonylated graphene: Synthesis, properties, and highly-selective ammonia gas sensing // *Carbon*. 2020. 172. P. 236–247.
3. *Rabchinskii M. K., Ryzhkov S. A., Kirilenko D. A., et al.* From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties // *Scientific Reports*. 2020. 10. P. 6902.
4. *Higginbotham A. L., Kosynkin D. V., Sinitskii A., et al.* Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes // *ACS Nano*. 2010. 4. P. 2059–2069.
5. *Kosynkin D. V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., et al.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // *Nature*. 2009. 458. P. 872–876.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (рег. № 122040400099-5).

# СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕРМОПЛАСТОМ И АКТИВНЫМ РАЗБАВИТЕЛЕМ

Петрова Т. В., Третьяков И. В., Солодилов В. И.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, tyara.2312@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-30

Для армированных пластиков на основе эпоксидных матриц характерна низкая трещиностойкость и сопротивляемость ударному воздействию. Чтобы решить эти проблемы эпоксидную матрицу модифицируют теплостойкими термопластичными полимерами. При этом вязкость полимерных смесей значительно повышается, что влияет на условия переработки связующих на их основе. Ранее нами в работе [1] исследовано модифицирование эпоксидного связующего (ЭО) фурфурилглицидиловым эфиром (ФГЭ) и полисульфоном (ПСК-1). Было показано, что в зависимости от концентрации ФГЭ смесевое связующее можно перерабатывать при температуре 40–80 °С. Трещиностойкость  $G_{IR}$  матриц с содержанием ПСК-1 и ФГЭ выше в 3–5 раз (например, значение  $G_{IR}$  матрицы на основе системы ЭО + 20 %(масс.) ПСК-1 + 10 %(масс.) ФГЭ равно 0,9 кДж/м<sup>2</sup>) по сравнению с немодифицированной эпоксидной матрицей ( $G_{IR} = 0,17$  кДж/м<sup>2</sup>) [2]. Высокая трещиностойкость матриц достигается при образовании инвертированной структуры (непрерывная фаза обогащена ПСК-1, дисперсная фаза — ЭО). Однако, в стесненных условиях (в армированных пластиках) будет формироваться иная структура, чем в матрицах. Это может повлиять на физико-механические свойства армированных пластиков.

Цель работы – определить влияние активного разбавителя ФГЭ на физико-механические свойства стеклопластиков на основе эпоксиполисульфоновых матриц.

В качестве компонентов связующего использовали эпоксидный олигомер ЭД-20, активный разбавитель ФГЭ и полисульфон. Содержание ФГЭ и ПСК-1 в связующем составляло 10–30 %(масс.) от массы ЭО. Для получения полимерной смеси ПСК-1 растворяли в ЭО при температуре 100–120 °С. После получения гомогенной смеси добавляли ФГЭ без нагрева. Полимерную смесь отверждали изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА) и ускорителем 2-метилимидазолом. Отвердитель вводили в количестве 90 %(масс.) от массы ЭО и ФГЭ, ускоритель — 0,2 %(масс.) от массы ЭО.

Однонаправленные стеклопластики (СП) получали из стеклянного ровинга РВМПН 10-400-80 методом намотки. Технология получения однонаправленных СП приведена в [3]. В работе описаны две технологические схемы, первая для низковязких связующих (классическая), вторая — высоковязких. По полученным в [1] технологическим параметрам переработки

композиций (вязкость и температура) намотку по технологической схеме для высоковязких связующих проводили при температуре 80–100 °С. Вязкость системы ЭО + 20 %(масс.) ПСК-1 + 20 %(масс.) ФГЭ позволяла провести намотку классическим методом переработки, как и немодифицированного связующего. Режим отверждения СП: 2 ч / 90 °С, 14 ч / 120 °С. Из намотанных колец вырезали сегменты для физико-механических испытаний.

Испытания СП на сдвиг проводили по трехточечной схеме нагружения методом короткой балки. Размеры образцов 5 × 6 × 40 мм. Прочность при сдвиге определяли при квазистатических (10 и 100 мм/мин) и динамических ( $2,4 \cdot 10^5$  мм/мин и  $3,24 \cdot 10^5$  мм/мин) скоростях нагружения. Полную энергию разрушения материала  $E$  рассчитывали для условий динамического нагружения [4].

Трещиностойкость  $G_{IR}$  стеклопластиков измеряли методом двухконсольной балки на образцах в виде сегмента кольца длиной 110–115 мм, шириной 10 мм и толщиной 2 мм. Начальную трещину ~10 мм, задавали на стадии намотки в среднем слое образца при помощи тефлоновой пленки [3].

Морфологию поверхности разрушения СП исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX.

Выбранные в статье [1] параметры переработки позволили получить СП с содержанием волокон ~63 %(об.), пористостью ~2 %(об.) и плотностью 2,1 г/см<sup>2</sup>.

Введение термопласта в эпоксидную матрицу повышает ударостойкость армированных пластиков на их основе. Добавление 20 %(масс.) ПСК-1 в эпоксидную матрицу увеличивает прочность при сдвиге  $\tau$  СП на 13%–33% в зависимости от скорости нагружения. Введение ФГЭ в количестве 10 или 20 %(масс.) в эпоксиполисульфоновую матрицу снижает  $\tau$  СП на 5 – 41 % в зависимости от скорости нагружения и концентрации ФГЭ. Полная энергия разрушения  $E$  СП увеличивается при добавлении 20 %(масс.) ПСК-1 в эпоксидную матрицу на 29%–51% при динамических скоростях нагружения. Это связано с повышением уровня вторичных нагрузок, которые может выдержать материал при достижении предела прочности. Добавление ФГЭ в эпоксиполисульфоновую матрицу снижает значения  $E$  СП на 8%–24% в зависимости от скорости нагружения и концентрации ФГЭ. Однако значения  $\tau$  СП на основе модифицированной матрицы выше на ~26 % по сравнению со СП на основе немодифицированной матрицы в зависимости от скорости нагружения и концентрации ФГЭ и ПСК-1, значения  $E$  – на 4%–31%.

Совместное модифицирование эпоксидной матрицы ФГЭ и ПСК-1 увеличивает значения  $G_{IR}$  СП. Как и в неармированных матрицах [2] оптимальная концентрация модификаторов в СП составляет 20 %(масс.) ПСК-1 и 10 %(масс.) ФГЭ. При этом значения  $G_{IR}$  увеличиваются на 72% (0,91 кДж/м<sup>2</sup>) по сравнению со СП на основе немодифицированной матрицы (0,53 кДж/м<sup>2</sup>).

На рис. 1 показана морфология поверхности разрушения СП и неармированной матрицы. Фазовая структура матрицы, образованная в стесненных условиях (СП) (рис. 1, а), отличается от фазовой структуры неармированных



матриц (рис. 1, б). В СП инвертированная фаза образуется не во всем объеме матрицы. Повышение значений  $G_{IR}$  наблюдается при образовании больших областей инвертированной фазы при условии их вовлеченности в процесс разрушения СП.

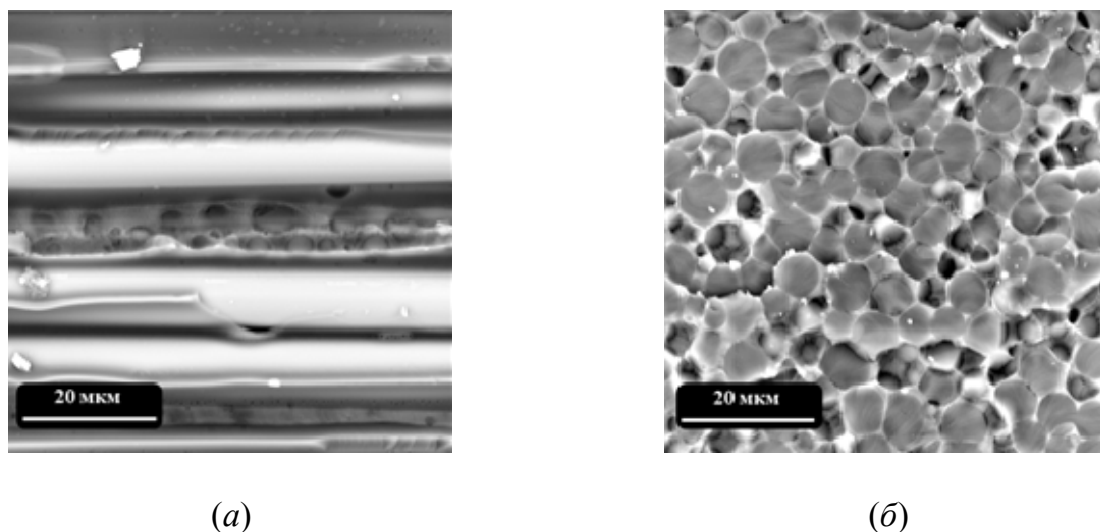


Рис. 1. Микрофотографии поверхности разрушения стеклопластика (а) и неармированной матрицы (б) на основе системы ЭО + 20 %(масс.) ПСК-1 + 10 %(масс.) ФГЭ

Таким образом, введение ПСК-1 увеличивает трещино- и ударостойкость СП. При введении ФГЭ эффект увеличения прочности сохраняется на высоком уровне (~26% для значений  $\tau$ , 53%–72% для значений  $G_{IR}$ ) по сравнению с немодифицированной матрицей. Высокая трещино- и ударостойкость СП определяется структурой матрицы. Наибольший рост значений наблюдается при образовании протяженных структур термопласта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrova T. V., Kireynov A. V., Polezhaev A. V., Solodilov V. I. // Polymer Science Series D. 2022. 15(2). P. 155–161. DOI: 10.1134/S1995421222020198.
2. Petrova T. V., Tretyakov I. V., Kireynov A. V., Shapagin A. V., Budylin N. Y., Alexeeva O. V., Beshtoev B. Z., Solodilov V. I., Yurkov G. Y., Berlin A. A. // Polymers. 2022. 14(23). P. 5320. DOI: 10.3390/polym14235320.
3. Солодилов В. И., Горбаткина Ю. А. // Механика композитных материалов. 2006. 42(6). С. 739–758.
4. Горбаткина Ю. А., Солодилов В. И., Куперман А. М., Павловский Д. В., Шустов М. В. // Инженерно-физический журнал. 2005. 78(5). С. 48 – 54.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 20-33-90311.

# РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В КАПЛЕ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Рощин Д. Е., Патлажан С. А., Берлин А. А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, E-mail [roschin.d.e@mail.ru](mailto:roschin.d.e@mail.ru)

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-31

Радикальная полимеризация является важным процессом, используемом как в промышленности, так и в лабораторной практике для получения важных высокомолекулярных продуктов. В последние десятилетия в связи с активным развитием микрофлюидики открылась возможность синтеза полимерных микрочастиц со строго контролируруемыми размерами, что позволило значительно продвинуться в таких областях, как адресная доставка лекарств, регенеративная медицина и даже создание материалов промышленного назначения. Однако, несмотря на то, что существует достаточно много экспериментальных исследований, посвященных процессам полимеризации в микрокаплях при использовании микрожидкостных устройств, теоретических или численных исследований, в ходе которых рассматривался бы процесс полимеризации в индивидуальной капле мономера, все еще не проведено.

В данной работе рассматривалась капля мономера радиуса  $R$ , окруженная несовместимым с ней раствором инициатора. Поскольку инициатор содержится только в окружающей каплю несовместимой жидкости, то внутри капли протекают только реакции роста цепи и обрыва радикалов, образованных в результате инициирования на границе капли. В этом случае концентрация радикалов вдоль радиуса капли оказывается сильно неоднородной, а протекание реакции в микрокапле начинает существенно зависеть от диффузии радикалов. Соответственно, пространственно-временная эволюция концентрации мономера  $M$ , радикалов  $P \cdot_n$  и мертвых цепей  $P_n$  длины  $n$  описываются диффузионно-кинетическими уравнениями. В сферической системе координат такие уравнения обобщенно можно записать в виде:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ D_\varphi \rho^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right] + f_\varphi, \quad (1)$$

где  $\varphi$  соответствует концентрациям мономера, радикала или полимерной цепи определенной длины, а  $f_\varphi$  — источник, связанный с кинетикой протекания реакции полимеризации. Поскольку максимально возможная длина цепи *a priori* неизвестна, то система (1) может содержать бесконечное число уравнений. Чтобы получить замкнутую систему уравнений, использовался метод моментов [1]. Его суть состоит в переходе от концентраций каждого индивидуального радикала  $[P \cdot_n]$  и мертвой цепи  $[P_n]$  произвольной длины  $n$  к моментам распределения по длине цепи, определяемым следующим образом:

$$Y_i = \sum_r r^i [P_r]; \quad (2)$$

$$Q_i = \sum_r r^i [P_r]. \quad (3)$$

В результате система уравнений (1) преобразовывалась в систему из семи уравнений относительно концентрации мономеров  $[M]$ , нулевого, первого и второго моментов радикалов  $Y_0$ ,  $Y_1$  и  $Y_2$  и мертвых цепей  $Q_0$ ,  $Q_1$  и  $Q_2$ , где источниковые члены  $f_\varphi$  для каждого из моментов согласуются с кинетическими уравнениями радикальной полимеризации, описанными в [1]. Рассмотренные константы скорости соответствовали случаю полимеризации метилметакрилата (ММА) и были взяты из работы [2]. Моменты  $Q_i$  мертвых цепей позволяют рассчитать среднечисленную и среднемассовую длину цепи, а также индекс полидисперсности:

$$r_n = \frac{Q_1}{Q_0}; \quad (4)$$

$$r_w = \frac{Q_2}{Q_1}; \quad (5)$$

$$PDI = \frac{r_w}{r_n} = \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2}. \quad (6)$$

В системе уравнений (1) использовали средние коэффициенты диффузии мономера, радикалов, и мертвых цепей, которые определяли из соотношения Эйнштейна–Смолуховского

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i^2}$$

в котором средний радиус частицы рассчитывали как радиус полимерного клубка длины  $r_n$  в атермическом растворителе, а в качестве вязкости  $\eta$  использовали экспериментальные данные системы ММА-ПММА, приведенные в работе [3].

На рис. 1 показана зависимость степени конверсии  $\chi$  мономера от времени для капель разного диаметра. Видно, что по мере увеличения размера капли реакция существенно замедляется. Это обусловлено увеличением времени диффузии радикалов от поверхности вглубь капли и, как следствие, более неравномерным распределением концентрации радикалов. Профиль концентрации радикалов показан на рис. 2. Видно, что в центре миллиметровой капли концентрация радикалов на четыре порядка ниже, чем на ее поверхности. Из-за этого средняя скорость расходования мономера оказывается значительно меньше, чем в микронной капле, где концентрация радикалов распределена однородно и равна концентрации на границе капли.

Наблюдаемый на рис. 2 профиль концентрации радикалов в микрометровых каплях позволяет объяснить тот факт, что кинетика полимеризации в микрокапле с радиусом 5 мкм полностью совпадает с таковой для чисто кинетического режима.

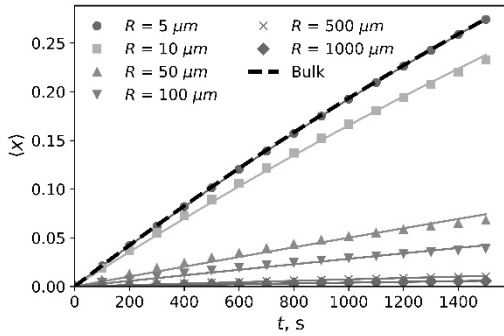


Рис. 1. Зависимость средней конверсии  $\langle \chi \rangle$  мономера от времени  $t$  для капель разного радиуса  $R$ : штриховая линия — кинетический режим; сплошные линии — аппроксимации по формуле (7)

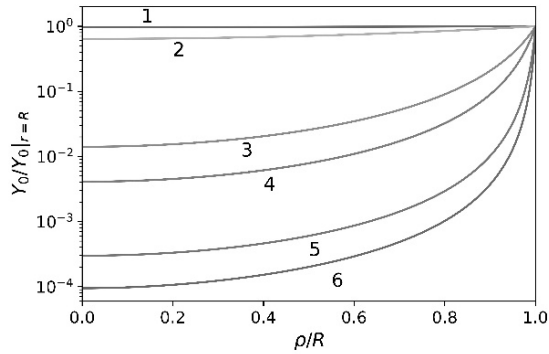


Рис. 2. Изменение концентрации радикалов вдоль радиуса  $\rho$  капель разных размеров: 1 —  $R = 5$  мкм; 2 — 10; 3 — 50; 4 — 100; 5 — 500; 6 — 1000 мкм

На начальных этапах полимеризации в квазистационарном приближении кинетическая кривая расходования мономера описывается соотношением  $\chi = 1 - \exp(-k_{kin}t)$ , в котором  $k_{kin} = k_p \sqrt{2fk_d[I]/k_t}$  ( $k_p$  — константа скорости роста цепи,  $k_d$  — константа скорости распада инициатора,  $[I]$  — концентрация инициатора,  $k_t$  — константа скорости обрыва цепи) не зависит от размера капли. С другой стороны, анализ кривых, приведенных на рис. 1 показал, что эволюция средней конверсии мономера  $\langle \chi \rangle$  определяется формулой:

$$\langle \chi \rangle = 1 - \exp(-k_{eff}t), \quad (7)$$

в которой эффективная константа скорости полимеризации  $k_{eff}(R, [I])$  зависит от радиуса капли и концентрации инициатора в окружающей среде. Полученные зависимости приведены на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что зависимость  $k_{eff}$  от радиуса капли  $R$  может быть разделена на два участка с переходом в точке  $R_c$ . При  $R < R_c$  наблюдается кинетический режим, при котором  $k_{eff} = k_{kin}$ . При  $R > R_c$  эффективная константа скорости зависит от радиуса капли степенным образом:

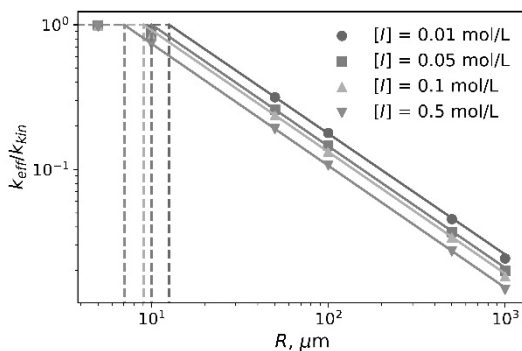


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации от радиуса капли при различных концентрациях инициатора

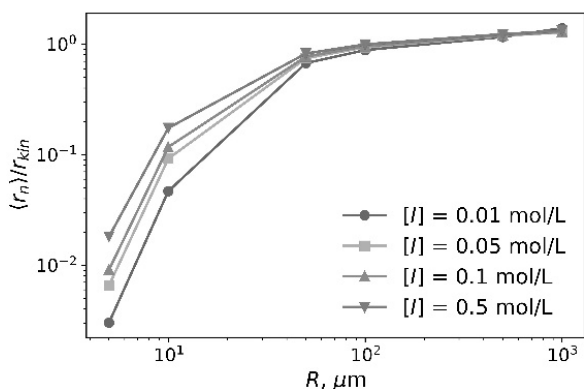


Рис. 4. Зависимость приведенной средней длины цепи  $\langle r_n \rangle / r_{kin}$  от радиуса капли при различных значениях концентрации инициатора

$$\frac{k_{eff}}{k_{kin}} = \alpha R^{-\beta}.$$

Это обусловлено влиянием скорости диффузии радикалов и мертвых цепей в капле. В приведенном соотношении показатель степени  $\beta$  не зависит от концентрации инициатора  $[I]$ , тогда как множитель  $\alpha$  является медленно убывающей функцией от  $[I]$ :  $\alpha = \alpha_0 [I]^{-\gamma}$ . Критический радиус  $R_c$  капли, при котором происходит переход от кинетического режима полимеризации к диффузионно-кинетическому определяется соотношением  $R_c = \alpha^{1/\beta}$ .

Зависимость средней длины цепи  $\langle r_n \rangle$  приведенной к среднекинетической длине цепи

$$r_{kin} = \frac{k_p [M]}{\sqrt{2fk_d k_t [I]}}$$

от радиуса капли показана на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что среднечисленная длина цепи зависит как от радиуса капли, так и от концентрации инициатора в окружающей фазе. При этом для капель микронного размера наблюдается существенное уменьшение длины цепи по сравнению со среднекинетической, что обусловлено ограниченным объемом реактора (микрокапли). Таким образом, использование микрокапель как микро-реакторов открывает путь для синтеза олигомерных молекул, размер которых можно контролировать путем изменения концентрации инициатора в окружающей среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mastan E., Zhu S. // European Polymer Journal. 2015. 68. P. 139.
2. Carswell T., Hill D., Londero D., O'Donnell J., Pomery P., Winzor C. // Polymer. 1992. 33(1). P. 137.
3. Stickler M., Panke D., Wunderlich W. // Die Makromolekulare Chemie. 1987. 188(11). P. 2651.

# ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОРФИРИНЫ, ДИНИТРОЗИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА И АЛЬГИНАТ НАТРИЯ В ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

Садыкова О. В., Аксенова Н. А., Глаголев Н. Н., Ванин А. Ф., Соловьёва А. Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

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

*Российской академии наук, Москва, olga280794hasanova@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-32

В связи с ростом полирезистентности микроорганизмов к антибактериальным препаратам приобретает большое значение одно из направлений — антибактериальная фотодинамическая терапия (АФДТ). В большинстве случаев ее применяют для лечения локальных инфекций (длительно незаживающие раны, трофические язвы, диабетическая стопа). В основе АФДТ лежат цитотоксические свойства активных форм кислорода (АФК), прежде всего синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ , генерируемых красителями — фотосенсибилизаторами (ФС) в возбужденном состоянии. В результате терапии происходит эффективное разрушение бактериальных клеток без развития резистентности в ответ на лечение. Эффективность АФДТ трудно заживающих ран возрастает при одновременном с АФДТ воздействии на рану некоторых биологически активных молекул, в том числе, протеолитических ферментов, антиоксидантов, оксида азота, способных ускорять регенерационно-репарационные процессы в ране. К числу таких соединений можно отнести динитрозильный комплекс железа с глутатионом (ДНКЖ-ГЛ). Комплексы ДНКЖ способны выступать в биосистемах в качестве доноров монооксида азота (NO) и определять не только цитотоксические, но и регуляторно-регенеративные (восстанавливающие) процессы в живых организмах [1].

Основная проблема совместного использования порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС) и ДНКЖ-ГЛ состоит в том, что активность порфиринов падает в присутствии ДНКЖ-ГЛ в условиях освещения, в частности в реакции фотоокисления триптофана в водной среде. Такой эффект может быть связан прежде всего с фотодеструкцией порфириновых молекул, инициируемой радикалами NO.

Для преодоления гибели молекул ФС, в частности фотодитазина (ФД), из-за взаимодействия с радикалами NO в данной работе был использован амфифильный полимер (АП) — поливинилпирролидон (ПВП). Известно, что ПВП, в структуре которого содержатся гидрофобные (винильные) и гидрофильные (пирролидоновые), фрагменты, образует водородные связи и комплексы с рядом ароматических соединений, имеющими отрицательный заряд. В то же время в структуре ФД имеются три карбоксильных остатка, обеспечивающие наличие слабого отрицательного заряда у молекулы ФС. Учитывая эти особенности структуры ФД и ПВП, можно полагать, что задача образования

вокруг молекул ФС защитного полимерного слоя в присутствии указанного АП будет решена.

Кроме того, было исследовано влияние на фотодинамическую и фотокаталитическую активность ФД в условиях фотовозбуждения биологически активного полисахарида — альгината натрия (АН), известного своей ранозаживляющей способностью [2].

Таким образом, в данной работе изучена фотосенсибилизирующая активность полимер-полимерной системы, ПВП–АН, содержащей ФД, в процессах фотогенерации синглетного кислорода (в реакции окисления триптофана) и в заживлении модельных ран у лабораторных животных (крысы) в условиях фотовозбуждения, а также влияние на эффективность такой ФС-системы ДНКЖ. Кроме того, в качестве ФС был использован наряду с водорастворимым фотодитазином гидрофобный фторсодержащий тетрафенилпорфирин. Следует отметить, что фторированные производные порфиринов, как правило, имеют высокий квантовый выход и обладают повышенной фотостабильностью по сравнению с незамещенными ФС.

В работе использовали альгинат натрия (АН) с вязкостью 5,0–40,0 сП (Sigma-Aldrich), АП–ПВП (м.м.  $4 \cdot 10^4$  М, Sigma-Aldrich) и плюроник F-127 (м.м.  $12,6 \cdot 10^3$  М, BASF Corp.). В качестве ФС использовали: диглюкаминовую соль хлорина е6 (фотодитазин, ФД, ООО «Вета-Гранд») и фторированный 5,10,15,20-пентафторфенилпорфирин (ТФПФ20 (Sigma-Aldrich). ДНКЖ-ГЛ был получен д.х.н. Ваниным А.Ф. по методике, представленной в работе [3]. Субстратом служил триптофан (Trp) (Sigma-Aldrich).

Исследование активности порфиринсодержащих полимерных систем в процессе генерации синглетного кислорода в водной фазе проводили, используя реакцию окисления триптофана синглетным кислородом с образованием эндопероксида триптофана.

Фотоокисление Trp молекулярным кислородом, растворенным в воде, проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см при комнатной температуре. За кинетикой процесса фотоокисления следили по уменьшению интенсивности люминесценции триптофана ( $\lambda_{ex} = 275$  нм,  $\lambda_{em} = 355$  нм). Спектры фотолюминесценции снимали на спектрофлуориметре CaryEclipse (Varian). Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов снимали на спектрофотометре Cary 50 (Varian).

Эффективную константу  $k_{эфф}$  скорости фотоокисления триптофана рассчитывали по формуле, приведенной в работе [4].

На рис. 1, а представлены зависимости эффективной константы скорости  $k_{эфф}$  фотоокисления триптофана в присутствии систем ТФПФ20-F127 (см. рис. 1, а, кривая 1) и ТФПФ20-F127–ДНКЖ (см. рис. 1, а, кривая 2) от концентрации плюроника F127. Видно, что добавление ДНКЖ к системам ТФПФ20-F127 и ТФПФ20-F127–АН не влияет на значения  $k_{эфф}$ . Можно полагать, что в случае солюбилизированного гидрофобного ТФПФ20 плюроник является барьером, препятствующим взаимодействию ДНКЖ с генерируемым  $^1O_2$ .

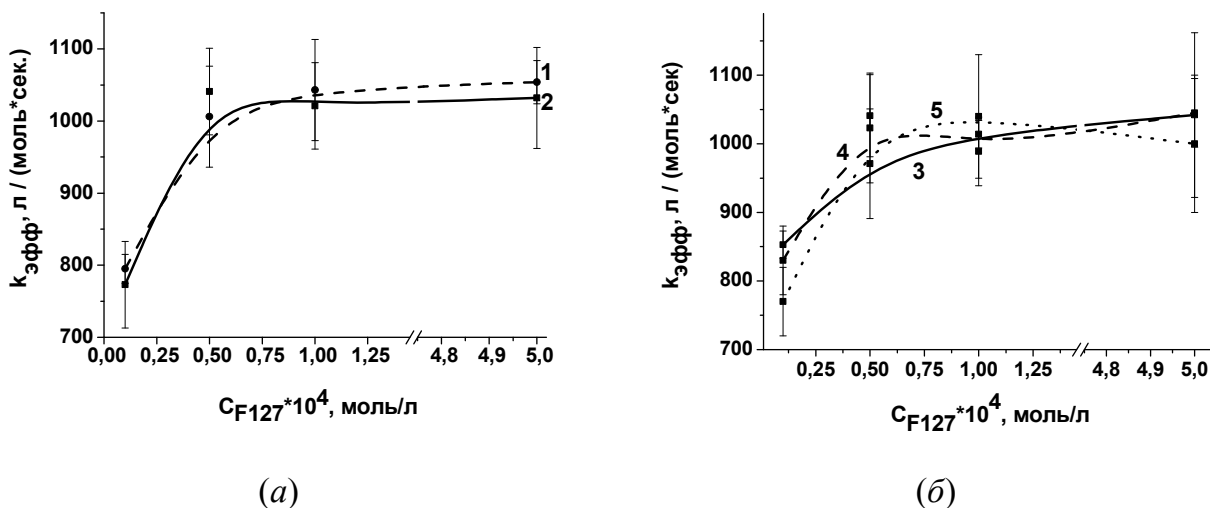


Рис. 1. Зависимость эффективной константы  $k_{эфф}$  скорости фотоокисления триптофана, катализируемого системой ТФПФ20–F127–ДНКЖ в отсутствие (а) и в присутствии (б) АН от концентрации плуроника F127: 1 —  $C_{ДНКЖ} = 0$  моль/л; 2 —  $C_{ДНКЖ} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 3 —  $C_{АН} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{ДНКЖ} = 0$  моль/л; 4 —  $C_{АН} = 6 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{ДНКЖ} = 0$  моль/л; 5 —  $C_{АН} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{ДНКЖ} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л

На рис. 1, б представлены зависимости эффективной константы скорости  $k_{эфф}$  фотоокисления триптофана в присутствии систем ТФПФ20-F127–АН (см. рис. 1, б, кривые 3 и 4) и ТФПФ20-F127–АН–ДНКЖ (см. рис. 1, б, кривая 5) от концентрации плуроника F127. Видно, что при добавлении АН к системе ТФПФ20-F127 значения  $k_{эфф}$  практически неизменны относительно значений  $k_{эфф}$ , наблюдающихся для системы ТФПФ20-F127. Ранее нами было показано, что полианион АН не взаимодействует с водорастворимым анионным хлорином еб, аналогом ФД [5]. В случае солюбилизированного нейтрального ТФПФ20, по-видимому, ФС также не взаимодействует с полисахаридом, что проявляется в отсутствии влияния АН на фотокаталитическую активность систем ТФПФ20-F127 и ТФПФ20-F127–АН–ДНКЖ.

На рис. 2 представлены зависимости эффективной константы скорости  $k_{эфф}$  фотоокисления триптофана в присутствии систем ФД–ПВП (см. рис. 2, кривая 1), ФД–ПВП–АН (см. рис. 2, кривая 2) и ФД–ПВП–ДНКЖ–АН (см. рис. 2, кривая 3) от концентрации ПВП. Добавление ПВП к системам ФД–АН и ФД–АН–ДНКЖ приводит к росту величин  $k_{эфф}$ , причем зависимости  $k_{эфф} = f[\text{ПВП}]$  носят экстремальный характер (см. рис. 2, кривые 1–3). Увеличение константы скорости фотоокисления триптофана в системе ПФС–ПВП, как нами ранее было показано, связано с процессами дезагрегации ассоциатов молекул ФС, исходно существующих в водных растворах, вследствие образования комплексных связей между молекулами ФС и фрагментами вводимого в раствор АП.

В то же время в отсутствие ПВП (нулевые точки на кривых) ДНКЖ понижает величину  $k_{эфф}$ , а в присутствии ПВП активность систем ФД–ПВП–АН–ДНКЖ приближается к активности систем ФД–ПВП–АН (в наибольшей степени этот эффект достигается при концентрациях ПВП  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  М). Это свидетельствует о способности ПВП препятствовать (как ранее было показано для систем ФД–плуроник F127) нежелательному влиянию •NO.



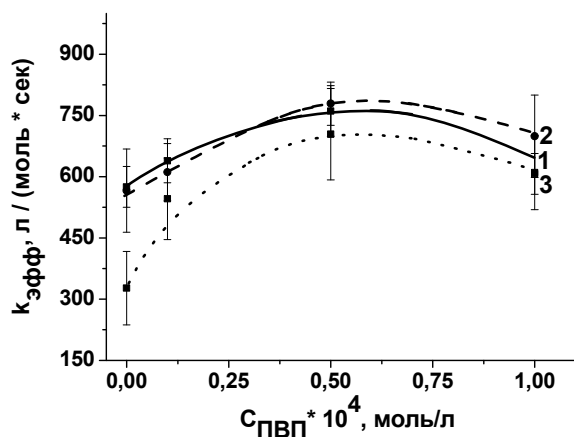


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости фотоокисления триптофана ( $k_{эфф}$ ), катализируемого системой ФД–ПВП при разных концентрациях АН в отсутствии (1, 2) и в присутствии ДНКЖ (3) от концентрации ПВП: 1 —  $C_{ФД} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $C_{АН} = 0$  моль/л; 2 —  $C_{АН} = 1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $C_{АН} = 6 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{ДНКЖ} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Таблица 1. Эффективные константы скорости реакции фотоокисления триптофана в присутствии систем ФД-АН, ФД-АН-ДНКЖ

$C_{АН}$	$k_{эфф}$ , МОЛЬ/Л·С	
	ФД	ФД+ДНКЖ
0	575	383
$1 \cdot 10^{-4}$ М	559	377
$6 \cdot 10^{-4}$ М	562	327
$1 \cdot 10^{-3}$ М	566	299
$1,2 \cdot 10^{-3}$ М	563	294
$3 \cdot 10^{-3}$ М	464	299
$6 \cdot 10^{-3}$ М	386	291

Относительная ошибка измерений составляла не более 10%  $C_{ФД} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $C_{ДНКЖ} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

В табл. 1 представлены значения эффективной константы скорости  $k_{эфф}$  фотоокисления ТФ, катализируемого ФД, от концентрации полисахарида АН в отсутствие и в присутствии ДНКЖ.

Видно, что АН в указанном интервале концентраций не влияет на величины эффективной константы скорости как в отсутствие, так и в присутствии ДНКЖ. Очевидно, это происходит, как указано выше, из-за отсутствия взаимодействия между ФД и АН. При этом в отсутствие АН ( $C_{АН} = 0$  моль/л) ДНКЖ понижает величину  $k_{эфф}$  (см. табл. 1, строка 3). Как было указано выше, это связано с тушением синглетного кислорода и разрушающим воздействием радикалов оксида азота на молекулы ФС. Таким образом, АН не является барьером, препятствующим воздействию  $\bullet\text{NO}$  на процесс фотоокисления субстрата.

Методом динамического светорассеяния были исследованы  $\xi$ -потенциалы и размеры ассоциатов индивидуальных полимерных компонентов (АН и ПВП) и их смесей. Данные табл. 2 показывают, что ПВП в водном растворе характеризуется низким отрицательным значением  $\xi$ -потенциала ( $-5$  мВ), тогда как для АН в водном растворе значение  $\xi$ -потенциала составляет  $-53$  мВ. Очевидно, частицы полианиона АН, содержащие противоионы натрия, более стабильны в растворе, чем частицы нейтрального ПВП. Размер ассоциатов ПВП в совмест-

ном растворе АН и ПВП остается неизменным (по сравнению с раствором, содержащим только ПВП). Размер ассоциатов АН в совместном растворе АН–ПВП несколько возрастает. Это может свидетельствовать о происходящей самоассоциации макромолекул АН в растворе, содержащем 0,15% ПВП, полимерные цепи которого практически не несут поверхностного заряда.

Таблица 2. Распределение ассоциатов и  $\xi$ -потенциалов по размерам в водных растворах АН и ПВП

№ п/п	Соединение	Размеры частиц, нм	$\xi$ -потенциал, мВ
1	ПВП (0,15 %(масс.))	15	–5
2	Альгинат натрия (0,05 %(масс.))	41, 230	–53
3	АН (0,05 %(масс.)) – ПВП (0,15 %(масс.))	16, 97, 783	–62

Было проведено исследование системы ФД – ПВП – АН – ДНКЖ при лечении модельных ран лабораторных животных. Использование данной системы ускоряло процесс очищения ран от микрофлоры и девитализированных тканей, приводило к увеличению пролиферации фибробластов, способствовало быстрому росту и созреванию грануляционной ткани.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ванин А. Ф.* Физикохимия, биология, медицина. — М., Ижевск. 2015. 219 с.
2. *Szekalska M., Puciłowska A., Szymańska E., et al.* // Int. J. Polymer Science. 2016. 2016. Paper 7697031. 17 p.
3. *Vanin A. F. Poltorakov A.P., Mikoyan V. D., et al.* // Nitric Oxide, Biol. Chem. 2010. 23(2). P. 136–149.
4. *Solovieva A. B., Vanin A. F., Shekhter A. B., et al.* // Nitric Oxide. 2019. 83. P. 24–32.
5. *Sadykova O. V., Krivandin A. V.* // Polymer Science Series A. 2021. 63(2). P. 154–161.

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОСИЛАНА И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Семенов А. В., Юрков Г. Ю., Солодилов В. И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, semen9856@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-33

Работа направлена на изучение магнитных композиционных материалов, на основе керамики и железосодержащих наночастиц. Исследовано влияние условий трансформации керамобразующих полимеров на магнитные свойства композиций. Ожидается, что у таких материалов будет множество потенциальных применений, в том числе в решении задач электромагнитной совместимости.

Композиционные материалы на основе керамической матрицы с железосодержащими наночастицами синтезировали путем разложения оксалата железа (II) в поликарбосилане (ПКС). Химический состав композиции контролировали условиями трансформации поликарбосилана в керамическую матрицу.

Формирование железосодержащих наночастиц осуществлялось путем введения спиртового раствора оксалата железа (II) к раствору ПКС в толуоле при 240 °С, в атмосфере аргона с удалением растворителя и побочных продуктов реакции при атмосферном давлении. Отношение  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  к ПКС составляло 1 : 5 по массе.

Полученная композиция разделена на четыре части. Первую часть, оставляли без изменений, как объект сравнения. Остальные три прокаливали (отжигали): при 800 °С 2 ч на воздухе; при 800 °С 2 ч в атмосфере аргона; последняя часть композита прокаливалась при той же температуре вначале в аргоне, а затем на воздухе, что позволило зафиксировать изменение состава и свойств композиции при эксплуатации в окислительной среде.

Средний размер железосодержащих наночастиц определен при помощи просвечивающей электронной микроскопии и составил 5–30 нм. После прокаливания средний размер наночастиц уменьшался.

Для определения состава образцов использовали метод рентгеновской дифракции. На дифрактограммах неспеченного образца видны пики, относящиеся к оксалату железа (III) и оксалату железа (II). У образца, спеченного в аргоне, присутствуют следующие пики: металлическое альфа-железо —  $\alpha\text{-Fe}$ ; аустенит —  $\text{Fe} + \text{C}$ ; силицид железа —  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ; карбид железа —  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Образец, спеченный на воздухе, имеет несколько пиков, соответствующих разным степеням окисления железа: железо —  $\alpha\text{-Fe}$ ; магнетит —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; гематит —  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; фаялит —  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Рентгенограмма образца, спеченного в аргоне с последующим спеканием на воздухе содержит пики, соответствующие окисленной форме железа: магнетит —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и гематит —  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

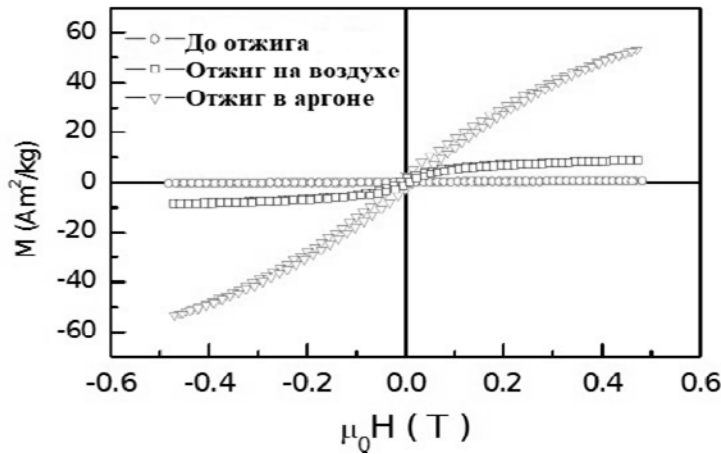


Рис. 1. Петля гистерезиса  $M(H)$ , записанная при 298 К для образцов перед отжигом и после отжига на воздухе или в аргоне

Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$ , измеренная при комнатной температуре свидетельствует о различии в поведении образцов перед отжигом и после (рис. 1). Исходный образец проявлял парамагнитные свойства. Прокаленным образцам характерно ферромагнитное поведение.

Коэрцитивная сила ( $\mu_0 H_c$ ) образца, отожжённого на воздухе, составляет 0,01 Тл, а остаточная намагниченность ( $M_r$ )  $1,5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ . Насыщение происходит при магнитной индукции  $B=0,5 \text{ Тл}$ , достигнутая намагниченность насыщения ( $M_s$ )  $9 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ .

Коэрцитивная сила образца, отожжённого в аргоне, составляет 0,01 Тл, а остаточная намагниченность  $3 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ . Слабое насыщение кривой  $M(H)$  для этого образца может свидетельствовать о наличие большой доли суперпарамагнитных частиц.

Магнитные свойства частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зависят от размера. Наночастицы магнетита размером менее 20 нм являются суперпарамагнитными. Появление коэрцитивной силы наблюдается для частиц размером более 20 нм.

Результаты изучения зависимости намагниченности  $M(H)$  от величины магнитного поля хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании методом мессбауэровской спектроскопии. Полученные данные показывают, что исходный образец содержит в основном парамагнитные фазы железа, которые превращаются в магнитные фазы при дальнейшем отжиге.

Для получения аналитического представления спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) были разложены на компоненты, описываемые функцией Тцаллиса.

$$Y' = \{-2A/(q-1)\} \{(2^{q-1}-1)(H-H_R)/\Gamma^2\} \{1 + (2^{q-1}-1)((H-H_R)/\Gamma)^2\}^{q/(1-q)} + \\ + \{-2A/(q-1)\} \{(2^{q-1}-1)(H+H_R)/\Gamma^2\} \{1 + (2^{q-1}-1)((H+H_R)/\Gamma)^2\}^{q/(1-q)}$$

где  $A$  — амплитуда линии поглощения;  $H_R$  — напряженность резонансного поля;  $\Gamma$  — параметр скорости релаксации;  $q$  — параметр, определяющий форму резонансной линии.

Спектры ЭМР и разложение на тцаллианы показаны на рис. 2–5.

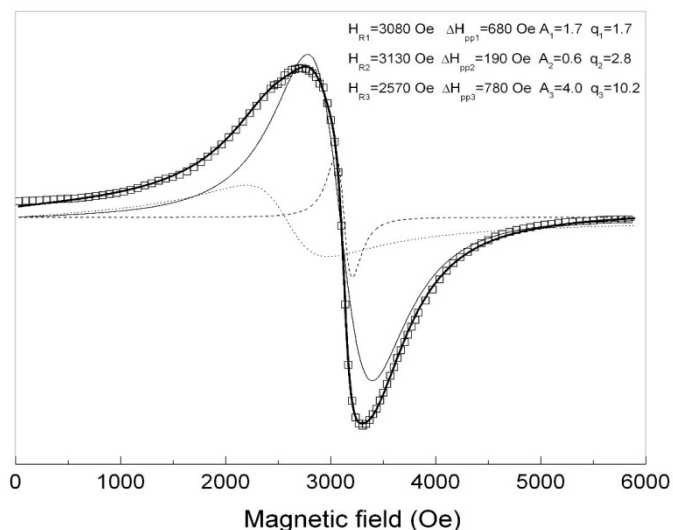


Рис. 2. Разложение спектра ЭМР образца, спеченного в аргоне с последующим спеканием на воздухе

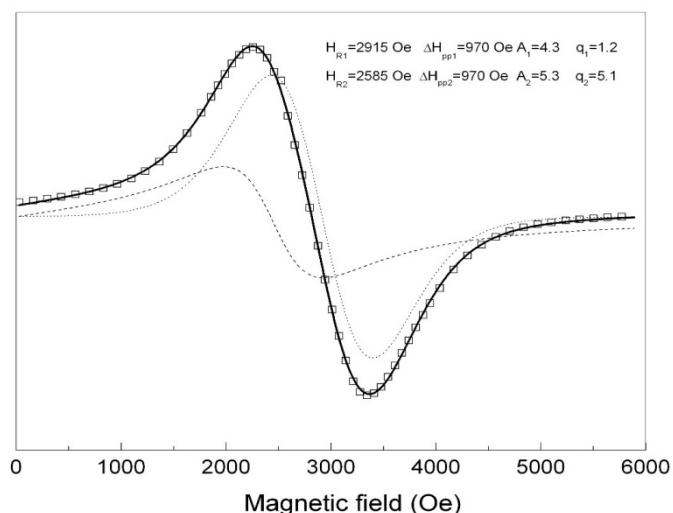


Рис. 3. Разложение спектра ЭМР образца, спеченного на воздухе

На рис. 2 приведены спектры ЭМР образца, спеченного в аргоне с последующим спеканием на воздухе. Спектры можно разложить на 3 составляющие. Самый узкий ( $\Delta H_{pp} \approx 190$  Э) имеет  $g_{eff} = 1,99$  и, вероятно, соответствует парамагнитным ионам  $Fe^{3+}$ . Более широкий компонент ( $\Delta H_{pp} \approx 680$  Э) с  $g_{eff} = 2,02$  характерен для малых или аморфных наночастиц маггемита ( $Fe_2O_3$ ,  $\gamma-Fe_2O_3$ ) (фаза маггемита сложного состава будет иметь аналогичный компонент). Наиболее интенсивная компонента (сверхлоренцевская) имеет  $\Delta H_{pp} \approx 780$  Э с  $g_{эфф} = 2,42$ . Вероятно, это связано с частицами магнетита ( $Fe_3O_4$ ) или магнетитовой фазой.

Образец, оттоженный на воздухе, имеет более высокую намагниченность для смеси частиц маггемита и магнетита. Разложение спектров ЭМР приводит к смещению компонентов в сторону меньшего поля (рис. 3). Спектр ЭМР спеченного в аргоне образца имеет новый очень интенсивный и широкий спектр ( $\Delta H_{pp} \approx 5660$  Э) компонента с высокой намагниченностью (рис. 4). Компонент может быть объяснен присутствием  $Fe(0)$ . Фаза маггемита представлена также на спектрах линией с небольшой интенсивностью.

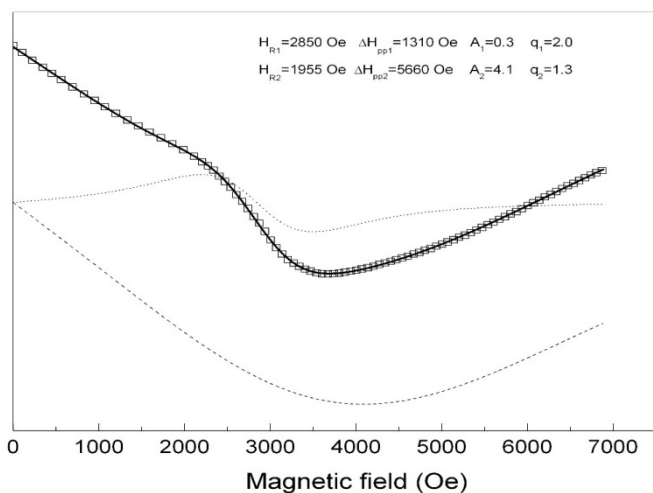


Рис. 4. Разложение спектра ЭМР образца, спеченного в аргоне

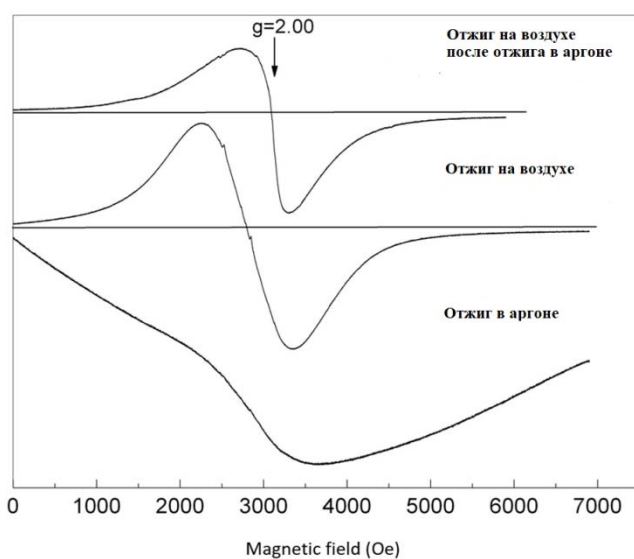


Рис. 5. Экспериментальные спектры ЭМР образцов после спекания на воздухе, в аргоне, в аргоне с последующим спеканием на воздухе

Отжиг в аргоне, увеличивает остаточную намагниченность композитов, о чем свидетельствует большая площадь петли гистерезиса. Показано, что спектры ЭМР чувствительны к структурным изменениям.

Спекание в аргоне приводит к восстановлению соединений железа. Для полного окисления железа до оксидов требуется как минимум две процедуры спекания, например, спекание в аргоне с последующим спеканием на воздухе. Процедура спекания на воздухе недостаточна для полного окисления железа из-за кинетических факторов, разложение керамической матрицы обеспечивает избыток восстановителя, такого как водород и окись углерода.

Авторы выражают благодарность Кокшарову Ю.А. и Панкратову Д.А. за помощь в исследованиях. Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И КЕРАТИНА

Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Мединцева Т. И., Прут Э. В.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, sunrina29@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-34

В последние годы неуклонно возрастают темпы роста производства композиционных полимерных материалов. Однако данные материалы медленно или вообще не разлагаются в естественных условиях, что создает серьезную угрозу для загрязнения окружающей среды. Наиболее эффективным способом уменьшения полимерных отходов является разработка биоразлагаемых полимеров. Такие материалы сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием окружающей среды (света, температуры, влаги, воды) и легко включаются в процессы разложения природных биосистем (бактерий, дрожжей, грибов, водорослей).

В настоящей работе были разработаны биокомпозиты на основе термопластичных полимеров и кератина различной дисперсности, а также были исследованы их механические и реологические свойства, изучен процесс старения.

Для получения композитов использовали полиэтилен (ПЭ) ELITE™5230G (DOW, США), сэвилен (СЭВА) марки 12508-150 с содержанием винилацетатных групп 28%, полилактид (ПЛА) 4043D (Nature works, USA) и кератин на основе белкового концентрата из куриного пера с размером частиц от 0,1 до 0,4 мкм. Содержание кератина в смесях варьировали от 10 до 40 % (масс.).

Композиты ПЭ/кератин и СЭВА/кератин получали в смесителе закрытого типа Plastograph EC (Brabender, Германия) при температуре 130 °С, а композиты ПЛА/кератин при 170 °С, в течение 10 мин при скорости вращения 100 об/мин.

Для проведения механических и реологических измерений были отпрессованы пластины толщиной 1 мм при температуре 130 °С для композитов ПЭ/кератин и СЭВА/кератин и 170 °С — ПЛА/кератин, давлении 10 МПа в течение 15 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью ~ 15 град/мин.

Деформационное поведение биокомпозитов исследовали с помощью разрывной машины Instron-3365 (Великобритания). Одноосное растяжение осуществляли при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Из диаграмм деформации определяли модуль упругости  $E$ , предел прочности  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$ .

Показатель текучести расплава (ПТР) композиций определяли на установке ИИРТ-5 с капилляром длиной 8 мм и диаметром 2 мм. Показания снимали согласно ГОСТ 11645-73 при температуре нагрева 190°C и нагрузке 2,16 кг[1].

Для изучения биоразложения композитов образцы экспонировали в почве в условиях, моделирующих процессы, происходящие в окружающей среде. Скорость деструкции контролировали по потере массы образцов, взвешивая их через 30, 60 и 90 дней. Для всех изученных композиций получены характерные зависимости изменения массы от времени пребывания их в почве.

Структура композитов ПЭ/кератин и ПЛА/кератин была изучена методом рентгеновской микротомографии. Сканирование образцов выполняли на рентгеновском микротомографе Bruker SkyScan 1172 (Бельгия) с помощью программы SkyScan. Время сканирования составляло 3 ч. В результате сканирования был получен набор теневых проекций образцов. Морфометрический анализ для получения рентгеновских микрофотографий производился с использованием программы STAN. В режиме бинарных изображений (изображений с двоичным отображением полутонов на дисплее) белый цвет соответствует областям с яркостью в пределах бинарного порогового значения «твердый», а областям за пределами этого диапазона соответствует черный цвет — «пустота»[2].

Известно, что в композитах на основе термопластичных полимеров, деформирующихся с образованием «шейки», по мере роста степени наполнения характер растяжения изменяется. В зависимости от свойств матрицы осуществляется либо переход от деформирования с образованием и ростом «шейки» к однородному пластичному растяжению (пластично-пластичный переход), либо переход к хрупкому разрыву (пластично-хрупкий переход).

В работе [3] показано, что для композиций ПЭ/кератин вид диаграмм растяжения в координатах  $\sigma - \epsilon$  зависит от дисперсного состава кератина и его содержания в композите. При небольшом наполнении кривые деформации композитов ПЭ/кератин практически не зависят от размера частиц кератина. С увеличением содержания наполнителя в композиции вид диаграмм напряжение – удлинение изменяется. Для композиций содержащих 40 %(масс.) кератина с размером частиц  $0,1 < d < 0,315$  мм характерна пластичная деформация, в то время как аналогичные композиции с большим размером частиц наполнителя ( $0,315 < d < 0,4$  мм) ведут себя как хрупкие системы.

Установлено, что кривые деформации композиций СЭВА/кератин не зависят от размера частиц кератина и совпадают с кривыми деформации исходного СЭВА при небольшом наполнении. Для композиций, содержащих 30 и 40 %(масс.) кератина с размером частиц  $0,1 < d < 0,315$  мм, характерна хрупкая деформация, а для аналогичной композиции с более крупным размером частиц характерна пластичная деформация.

Изучение деформационного поведения композитов ПЛА/кератин показало, что при малом наполнении кривые деформации зависят от дисперсности кератина. Так, для биокompозитов ПЛА/кератин с размером частиц  $0,1 < d < 0,315$  мм происходит разрушение в процессе формирования шейки, а для час-



тиц с размером  $0,315 < d < 0,4$  наблюдается пластическое деформирование. Для биокомпозитов ПЛА/кератин, с наполнением 30 и 40 %(масс.), также наблюдается пластическое деформирование независимо от дисперсности кератина.

Исследование механических характеристик биокомпозитов показало, что введение кератина приводит к снижению значений предела прочности и удлинения при разрыве не зависимо от природы полимерной матрицы. При этом модуль упругости композитов ПЭ/кератин и СЭВА/кератин возрастает, а ПЛА/кератин - монотонно снижается [4, 5].

Реологические свойства наполненных композитов являются определяющим фактором при выборе оптимальных условий их переработки.

Найдено, что ПТР всех исследуемых смесей уменьшается с увеличением содержания наполнителя. При этом величина ПТР не зависит от размера частиц кератина. Исключение составляют композиции ПЛА/кератин, содержащие 30 и 40 %(масс.) кератина, для которых значения ПТР практически совпадают.

При исследовании процессов старения биокомпозитов была определена скорость деструкции по потере массы образцов. Найдено, что для композиций ПЭ/кератин, содержащих 10 и 20 %(масс.) кератина, независимо от его дисперсности, не наблюдалась значительная потеря массы. При добавлении в композиции 30 и 40 %(масс.) наполнителя после экспонирования в почве происходит существенное снижение массы образцов.

Аналогичная картина наблюдается и у композитов СЭВА/кератин, но скорость деструкции биокомпозита СЭВА/кератин выше соответствующей скорости ПЭ/кератин приблизительно в 2 раза, т. е. наиболее высокой способностью к деструкции обладают те природные и синтетические полимеры, которые содержат химические связи, легко подвергаемые гидролизу.

Композиции на основе ПЭ/кератин на 90–ый день нахождения в почве существенно теряли массу, но их структура визуально оставалась цельной, так как полиэтилен практически инертен по отношению к процессам, происходящим в почве (рис.1).

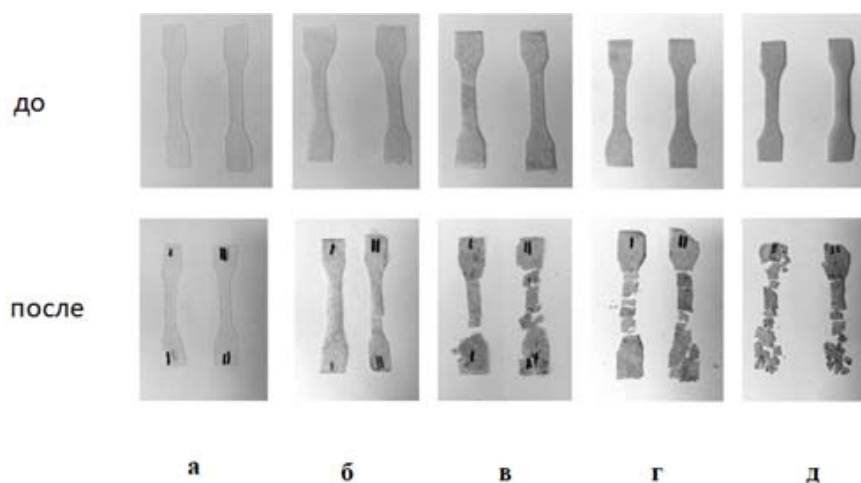


Рис. 1. Фотографии образцов ПЛА (а) и композитов ПЛА/кератин: 90/10 (б), 80/20 (в), 70/30 (г), 60/40 (д) %(масс.) кератина до и после экспонирования в почве в течение 90 дней

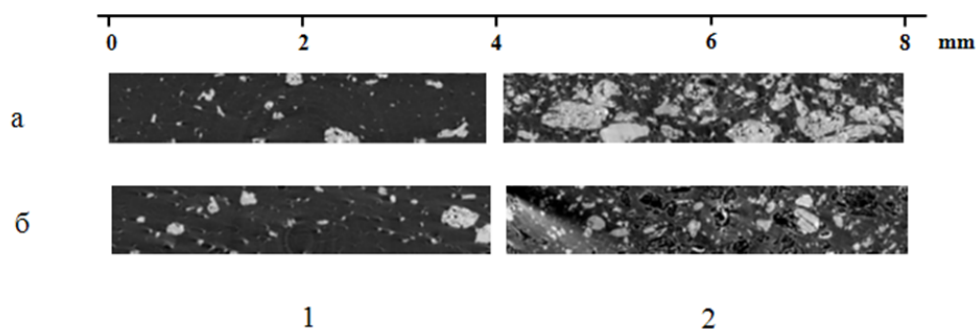


Рис. 2. Томограммы срединного слоя образцов композитов ПЭ/кератин (а) и ПЛА/кератин (б) до (1) и после (2) экспонирования в почве в течение 90 дней

В то время как биокompозиты на основе ПЛА/кератин теряли свою целостность, а скорость деградации, оцениваемая по потере массы образцов, которые сохранили свою цельность, была в среднем в полтора раза выше, чем для ПЭ/кератина. Вероятно, это обусловлено тем, что полилактид в отличие от полиэтилена не является синтетическим полимером.

Методом рентгеновской микротомографии была изучена структура композитов ПЭ/кератин и ПЛА/кератин до и после экспонирования в почве. (рис. 2).

Показано, что экспонирование композитов в почве приводит к увеличению пористости материалов и разрушение образцов ПЛА/кератин значительно превышает соответствующего разрушения композита ПЭ/кератин при одном и том же содержании кератина. Причем для смесей ПЛА/кератин поры носят более выраженный характер, чем у образцов ПЭ/кератин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения. — СПб.: Профессия, 2009.
2. Жорина Л. А., Кузнецова О. П., Роговина С. З., Владимиров Л. В., Грачев А. В., Прут Э. В., Берлин А. А. С. // Хим. физика. 2018. 37(12). С. 74.
3. Прут Э. В., Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Соломатин Д. В., Дерябина Ю. И., Исакова Е. П. // Докл. АН. 2017. 473. С. 317.
4. Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Волик В. Г., Прут Э. В. // Хим. физика. 2020. 39(5). С. 72.
5. Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Мединцева Т. И., Волик В. Г., Прут Э. В., Берлин А. А. // Хим. физика. 2022. 41(4). С. 56.

# ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ ПОЛИАМИДА С ПОКРЫТИЕМ ИЗ ВОГ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ МЕТОДОМ SLS

Торкунов М. К., Шиянова К. А., Верховая Е. Д., Юловская В. Д., Рывкина Н. Г.,  
Мельников В. П., Гудков М. В., Чмутин И. А.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-35

В мире растет спрос на электропроводящие изделия из полимеров, например, на антистатические сетки или на материалы, обладающие способностью к поглощению и отражению электромагнитного излучения. Требования, предъявляемые к вышеперечисленным изделиям, могут быть удовлетворены полимерными композитами, наполненными углеродными наноразмерными материалами. Одним из перспективных методов переработки таких композитов является метод селективного лазерного спекания (SLS).

Целью настоящей работы является разработка и исследование электропроводящих полимерных композитов на основе порошка полиамида-12 (ПА-12) и восстановленного оксида графена (ВОГ), которые будут обладать электропроводностью, достаточной для практического использования при сохранении характеристик, необходимых для использования порошка в 3D-печати методом SLS.

В рамках данной работы была изготовлена серия полимерных порошков полиамида, покрытых различным количеством ВОГ (от 0,5 до 2 %(масс.)). Качество покрытия оценивалось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). С увеличением содержания ВОГ на поверхности полимерных частиц увеличивается количество «выступающих» краев листов ВОГ. Скорее всего, это связано с утолщением слоя покрытия при наложении листов ВОГ друг на друга. Большой размер и толщина стопки ВОГ не позволяют создать плотно прилегающую оболочку полимерных частиц из-за высокой сферичности порошка.

Для образцов были также измерены критерий Хауснера, коэффициент поглощения, угол покоя после схода лавины и электропроводность. Проведенные исследования показали, что полимерные порошки, наполненные 0,5 и 1 %(масс.) ВОГ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к SLS-материалам. Поскольку композит из порошка полиамида, наполненный 0,5 %(масс.) ВОГ, имеет электропроводность  $2,46 \cdot 10^{-5}$  См/м, его можно использовать для 3D-печати антистатических материалов. Порошок, наполненный 1 %(масс.) ВОГ, потенциально может быть использован для печати изделий, пригодных для экранов, отражающих электромагнитное излучение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (рег.№ 122040400099-5).

# ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ПОСТУДАРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИПОЛИСУЛФОНОВЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Третьяков И. В., Солодилов В. И., Корохин Р. А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, TretiakovI.V@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-36

Стеклопластики широко используют как конструкционный материал, в первую очередь, из-за хороших физико-механических свойств и химической стойкости при относительно низком удельном весе. Механические свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) определяются свойствами армирующего материала и направлением армирования. Вклад армирующих волокон в прочность ПКМ определяется свойствами матрицы, которая должна обладать высоким модулем упругости, прочностью и адгезией к волокнам. Этим требованиям удовлетворяют эпоксидные полимеры. При отверждении эпоксидных олигомеров образуется густосетчатая структура, для которой характерна повышенная хрупкость, низкая ударо- и трещиностойкость. Конструкционные материалы часто подвергаются низкоскоростному удару (в том числе при воздействии водной среды), что приводит к образованию трещин и ухудшению физико-механических характеристик. Вода может привести к пластификации матрицы и воздействовать на дефекты, образовавшиеся на поверхности изделия при ударе. Повысив ударостойкость и уменьшив степень влагопоглощения, можно получить более долговечные композиционные материалы, пригодные для использования в условиях повышенной влажности.

К перспективному методу повышения трещино- и ударостойкости ПКМ, в том числе, и на основе эпоксидных полимеров, относят модифицирование матрицы жесткоцепными термопластами. При отверждении эпоксидных олигомеров с такими модификаторами происходит фазовый распад. Образованные в матрице ПКМ фазы термопласта способны эффективно рассеивать энергию роста трещины. Один из представителей таких модификаторов – полисульфон (ПСФ). Ранее было показано [1], что добавление ПСФ в эпоксидный олигомер улучшает трещино- и ударостойкость как эпоксидного полимера, так и стеклопластика на его основе. Однако, остался неизученным вопрос влияния влаги на место удара и на физико-механические свойства ПКМ. Цель работы — оценить влияния воды на постударные характеристики стеклопластиков на основе эпоксиполисульфоновых матриц.

Для получения модифицированных связующих эпоксидную смолу СНS-ЕРОХУ 520 («Spolchemie», Чехия) нагревали до 80 °С, добавляли полисульфон ПСК-1 (НИИ ПМ им. Петрова, Россия) и перемешивали до полного его растворения в эпоксидной смоле. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры. Содержание ПСК-1 в эпоксидном олигомере 5, 10, 15 и 20 %(масс.). В качестве

отвердителя в гибридное связующие добавляли 10 %(масс.) триэтаноламинтитаната (ТЭАТ-1).

Стеклопластики получали методом прессования. В качестве армирующего материала использовали стеклоткань Т-10. Каждый слой стеклоткани пропитывали связующим вручную. Пропитанные слои стеклоткани складывали в стопку из 10 слоев. Готовый пакет прессовали при 160 °С и давлении 1,8 МПа в течении 8 ч. После отверждения снимали давление с образца и отключали нагрев пресса, давая остыть стеклопластику до комнатной температуры. Стеклопластик разрезали на пластины 14 · 70 мм. Толщина пластин около 2 мм. Для каждого типа матрицы образцы делили на две группы. Для первой группы образцов на одной из сторон снимали полимерный слой до стеклоткани, на торцы и обратную сторону наносили антиадгезив на основе силикона. По второй группе образцов наносили низкоскоростной удар. Скорость ударника 4 м/с, энергии удара 12 Дж. Удар наносился через стальной шарик диаметром 4,5 мм. Торцы и обе стороны, кроме областей повреждения, покрывали антиадгезивом. Образцы обеих групп выдерживали в воде. Через определенный период времени образцы извлекали из воды и определяли их массу. По изменению массы рассчитывали долю сорбированной воды. На 8-й, 22-й и 50-й день выдержки часть образцов испытывали при четырехточечном изгибе со скоростью нагружения 10 мм/мин. По результатам испытания определяли модуль упругости и напряжение при разрушении стеклопластиков.

На рис.1 показано как меняется водопоглощение модифицированных стеклопластиков от времени выдержки в воде. На рис. 2 представлено изменение сорбции ПКМ с разным количеством модификатора в матрице после 49 дней выдержки в воде для образцов без повреждения и образцов, подверженных удару.

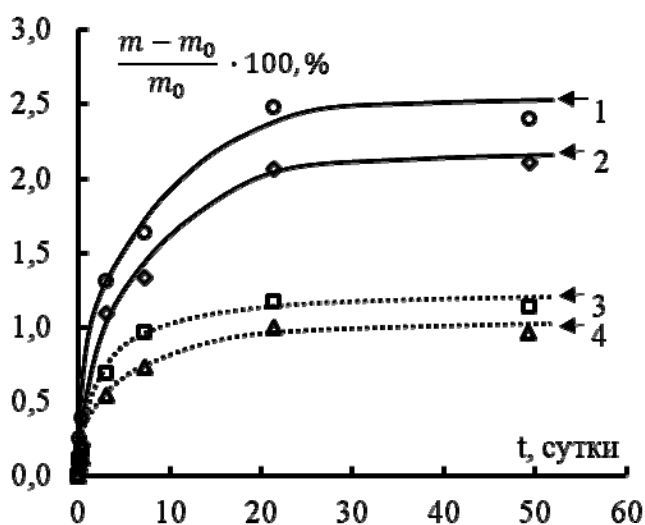


Рис. 1. Доля сорбированной воды от времени выдержки стеклопластиков без повреждений: 1 — 0 %(масс.) ПСК; 2 — 20 %(масс.) ПСК и после удара: 3 — 0 %(масс.) ПСК; 4 — 20 мас.% ПСК.

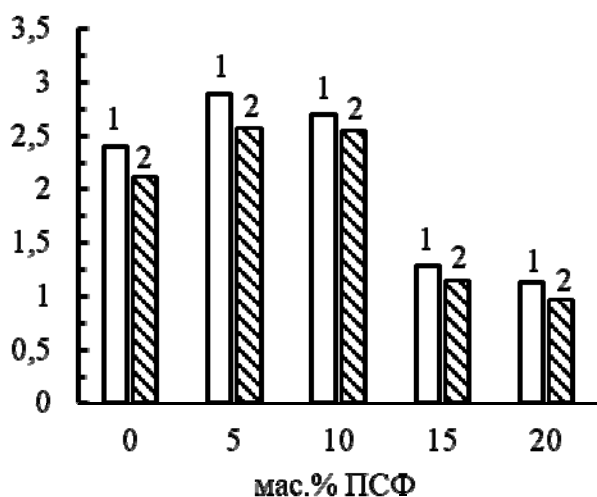


Рис. 2. Доля сорбированной воды стеклопластиками после 49 дней выдержки: 1 — образцы без повреждений; 2 — образцы после удара

Добавление 15–20 %(масс.) ПСК-1 в эпоксидную матрицу значительно снижает влагопоглощение, как для неповрежденных стеклопластиков, так и для стеклопластиков с повреждениями от удара. Уменьшение сорбции при 15–20 %(масс.) ПСК связано с образованием протяженных инверсных фаз термопласта, где в роле матрицы выступает полисульфон, а дисперсной фазой стал эпоксидный полимер. Поскольку у полисульфона коэффициент диффузии больше, чем у эпоксидного полимера, инвертированная фаза в матрице ПКМ может выступать в качестве барьера, замедляющего сорбцию влаги. При 5–10 %(масс.) ПСК-1 влагопоглощение почти не отличается от немодифицированных стеклопластиков. Эпоксидная матрица стеклопластиков при таких концентрациях содержит дисперсную фазу полисульфона, которая, в следствие малых размеров, не обеспечивает барьерных свойств.

Показано, что влагопоглощение слоистых стеклопластиков уменьшается, как для неповрежденных образцов без удара, так и для образцов с нанесенным низкоскоростным ударом. Уменьшение сорбции воды позволяет сохранять достаточно высокие прочностные свойства продолжительный период времени при воздействии воды. Таким образом, полимерные композиционные материалы с 15–20 %(масс.) ПСК-1 являются перспективными для использования во влажной среде и способны оказывать сопротивление удару.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Solodilov V. I., Korokhin R. A., Gorbatkina Yu. A., Kuperman A.M.* Comparison of fracture energies of epoxy-polysulfone matrices and unidirectional composites based on them // *Mechanics Composite Materials*. 2015. 51(2). P. 177–190.

# ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С СЕГРЕГИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ

Шиянова К. А., Гудков М. В., Торкунов М. К., Рывкина Н. Г., Гулин А. А.,  
Баженов С. Л., Мельников В. П.

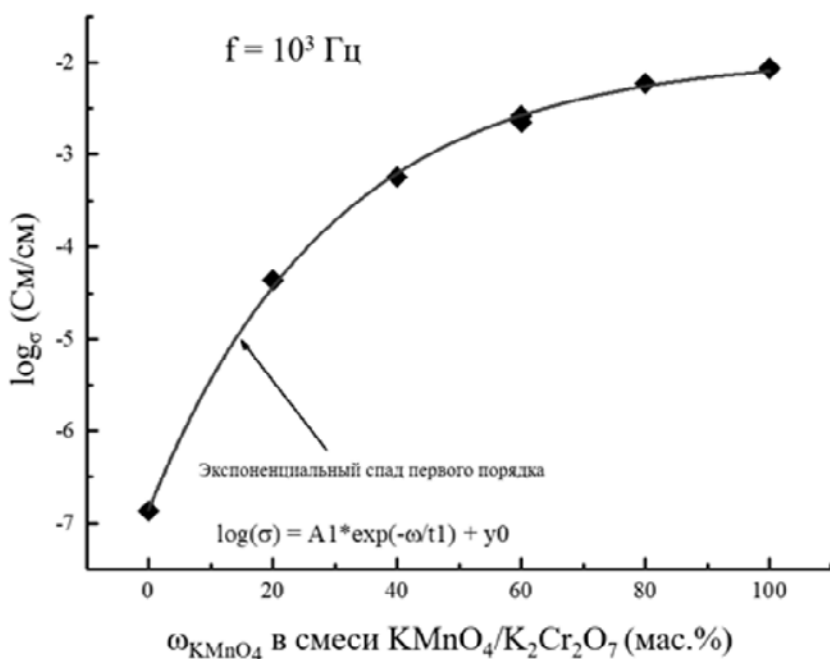
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, shyanovakseniya@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-37

Электропроводящие полимерные композитные материалы (ЭПКМ) имеют высокий потенциал применения для производства безметаллических микроэлектронных устройств, экранов электромагнитного излучения и снятия статического электричества. Несмотря на большое количество публикаций по разработке и изучению ЭПКМ, оптимальное распределение электропроводящих наноразмерных наполнителей в полимерной матрице до сих пор остается одной из нерешенных проблем, препятствующих широкому использованию таких материалов в промышленности. Для достижения высокой электропроводности требуется большая концентрация электропроводящего наполнителя, что приводит не только к принципиальному изменению свойств материала, но и к удорожанию конечного композита. Снижение количества наполнителя, необходимого для достижения требуемого уровня электропроводности материала, может быть осуществлено за счет формирования сегрегированной структуры, в которой проводящая фаза заведомо неравномерно распределена и локализована на границе между полимерными областями. Такое распределение приводит к увеличению локальной концентрации наполнителя по сравнению с таковой при равномерном распределении, реализуемом при механическом смешении компонентов.

В рамках данной работы разработаны и исследованы ЭПКМ с сегрегированной структурой, наполненные углеродными наноматериалами (восстановленный оксид графена (ВОГ), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ)) и их смесями. Изучены электропроводность и механические свойства этих композитов.

Использование 1 %(масс.) смеси ВОГ/МУНТ для формирования электропроводящего покрытия на поверхности частиц порошка фторопласта-42 (марка Ф-42В) приводит к увеличению электропроводности по сравнению с электропроводностью композитов, наполненных 1 %(масс.) МУНТ. Максимальное значение электропроводности достигается для композита, наполненного 1 %(масс.) смеси ВОГ/МУНТ с соотношением компонентов 1/3, и составляет  $0,16 \pm \pm 0,001$  См/м. Для композитов, наполненных 1 %(масс.) ВОГ/МУНТ, наблюдается снижение модуля упругости и увеличение максимальной деформации при увеличении массового содержания МУНТ в смеси.



Зависимость электропроводности ЭПКМ, наполненных ВОГ с разным составом кислородсодержащих функциональных групп, от массовой доли  $\text{KMnO}_4$  в смеси окислителей  $\text{OГ KMnO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Максимум электропроводности ЭПКМ на основе фторопласта-42, который достигается при содержании ОУНТ 1 %(масс.), составляет 12 См/м. Последующее увеличение содержания ОУНТ приводит к падению электропроводности вследствие агломерации нанотрубок на поверхности частиц порошка полимера при формировании электропроводящего покрытия до прессования. Обнаружено, что наполнение ЭПКМ смесью ВОГ/ОУНТ приводит к более низким значениям коэффициента прохождения электромагнитной волны в СВЧ-диапазоне по сравнению с композитами, наполненными ВОГ и ОУНТ по отдельности. Исследование механических свойств не показало критических изменений для модуля упругости, предела текучести и деформации в точке максимального напряжения.

Также продемонстрирован подход к управлению составом кислородсодержащих групп на поверхности оксида графена. Показано, что увеличение содержания базальных кислородсодержащих групп на поверхности оксида графена приводит к увеличению электропроводности (см. рисунок) полимерных композитов на основе его восстановленной формы и фторопласта-42 за счет увеличения двойных связей в оксиде графена.



# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА, БИОДЕСТРУКЦИИ И СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИ(3-ГИДРОКИБУТИРАТА)

Яхина А. Р., Жорина Л. А., Шапагин\* А. В., Роговина С. З., Иорданский А. Л.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

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

*Российской академии наук, Москва, nastya\_0496@mail.ru*

*\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071, Россия*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-38

Проблема утилизации полимерных отходов с каждым годом становится все более актуальной, поскольку в настоящее время приблизительно 95%–99% полимеров производится из невозобновляемых нефтяных сырьевых источников. Синтетические полимеры, как правило, не подвергаются физическому, химическому и биологическому разложению, что, в конечном итоге, приводит к создающему серьезные экологические проблемы бесконтрольному загрязнению окружающей среды изделиями на их основе. Огромное количество неразлагаемых синтетических полимерных отходов, сбрасываемых в океаны и водоемы, загрязняет водную флору и фауну, а попадая с водой в организм человека, наносит непоправимый вред его здоровью.

Биоразлагаемые полимеры представляют собой альтернативный материал для создания изделий, применяемых в биомедицине, производстве упаковочных материалов, а также в качестве сорбентов для очистки сточных вод и т. д.

Среди существующих в настоящее время биоразлагаемых полимеров особый интерес для этих целей представляют алифатические полиэфиры полилактид (ПЛА) и поли(3-гидроксибутират) (ПГБ), синтезируемые из природного сырья соответственно химическим и микробиологическим путем. Благодаря своим физико-химическим характеристикам, эти полиэфиры предоставляют альтернативу синтетическим полимерам и могут успешно применяться в качестве компонентов биоразлагаемых пленочных композиций. Однако они обладают рядом недостатков, такими как гидрофобность и высокая проницаемость кислорода, ограничивающие область их применения.

В то же время полисахарид хитозан, получаемый дезацетилированием природного полисахарида хитина, благодаря способности связывать металлы и высоким барьерным характеристикам по отношению к кислороду находит широкое применение в качестве селективного абсорбента. В то же время серьезным недостатком хитозана, как экологически безопасного упаковочного материала, является его значительное набухание в водных средах и, как следствие, невысокие механические характеристики.

Разработка биоразлагаемых смесевых композиций на основе этих полимеров открывает возможность сочетать механические характеристики ПГБ и ПЛА

с высокой сорбционной способностью хитозана для применения их в качестве биомедицинских, сорбционных и упаковочных материалов.

В данной работе были получены двойные пленочные композиции ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан в соотношении компонентов 50 : 50 %(масс.). Пленки готовили путем смешения растворов ПЛА и ПГБ в хлороформе с хитозаном, который в виде порошка вводили в растворы полиэфиров при механическом перемешивании. Затем полученные суспензии высушивали при комнатной температуре. Толщина образующихся пленок составляла 0,2–0,3 мм.

Гидролиз полученных пленок проводили в 0,005, 0,1 и 0,2 М водных растворах соляной кислоты при температурах 25, 40 и 70 °С. Образцы через определенные промежутки времени вынимали из раствора соляной кислоты и высушивали при температуре 90 °С. Погрешность измерений составляла 0,1 мг.

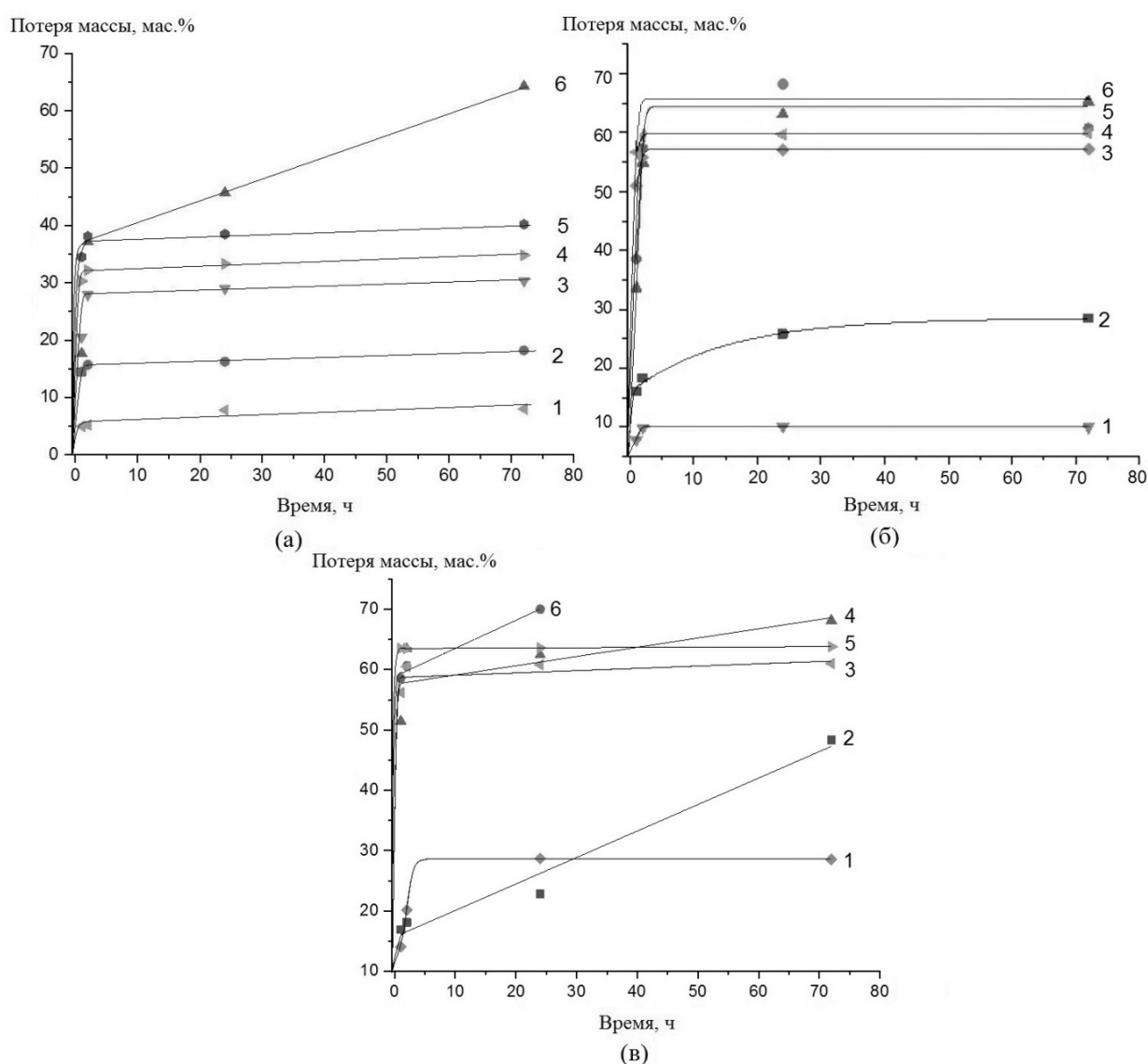


Рис. 1. Зависимость потери массы от времени бинарных композиционных пленок в растворах HCl различной концентрации: 0.005 М (1), 0.1 М (3), 0.2 М (5) для системы ПГБ-хитозан и 0.005 М (2), 0.1 М (4), 0.2 М (6) для системы ПЛА-хитозан при температурах 25 (а), 40 (б) и 70 °С (в)

Как видно из рис. 1, большинство кинетических кривых имеют два характерных участка, а именно в начальный момент времени наблюдается резкий подъем кривой потери массы, после чего с выходом на плато происходит ее медленное изменение. Исключение составляют образцы ПЛА–хитозан при воздействии высокой температуры и кислотности среды (70 °С и 0,2 М HCl). Очевидно, что гидролиз композиции ПЛА-хитозан протекает интенсивнее, чем композиции ПГБ-хитозан, что объясняется различным гидрофильно-гидрофобным балансом этих полиэфиров.

Для исследования сорбционной способности композиционных пленок по отношению к ионам железа, их помещали в водные растворы FeCl<sub>3</sub> различной концентрации и выдерживали в течение определенного времени. Процентное содержание сорбированных ионов железа в пленочных композициях определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Соответствующие кинетические кривые сорбции ионов железа композициями ПЛА и ПГБ приведены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, с увеличением концентрации FeCl<sub>3</sub> возрастают и предельные значения сорбции. Замена полиэфиров ПЛА на ПГБ в хитозан-полиэфирных композициях приводит к увеличению сорбции Fe<sup>3+</sup> более чем в два раза, что свидетельствует о более высокой сорбционной способности ПГБ. Установлено, что кинетика сорбции подчиняется уравнению псевдопервого порядка, а предельные значения сорбции описываются законом Генри.

При изучении биоразлагаемости композиций было обнаружено, что после нахождения образцов в почве в течение месяца происходит увеличение массы композиции ПГБ-хитозан на 36,6 %(масс.), а композиции ПЛА–хитозан на 19,8 %(масс.). Однако уже через 7 недель происходит частичное фрагментирование и затем дальнейший распад пленочных образцов.

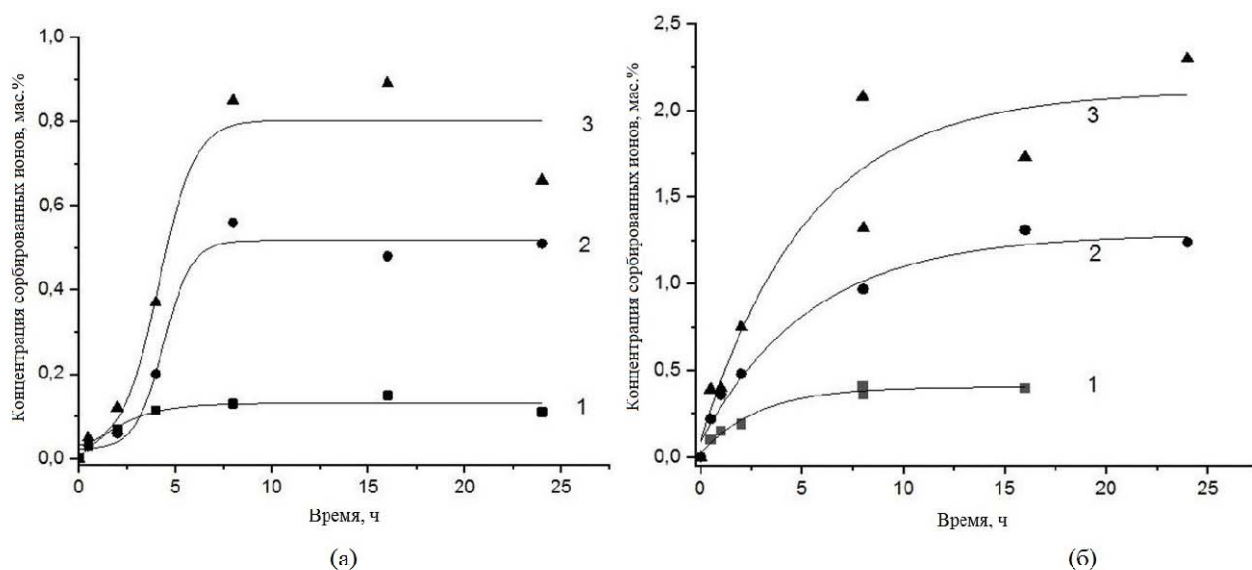


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов Fe<sup>3+</sup> композициями ПЛА-хитозан (а) и ПГБ-хитозан (б) из водных растворов FeCl<sub>3</sub> различными концентрациями 0,002 (1), 0,005 (2) и 0,008 моль/л (3)

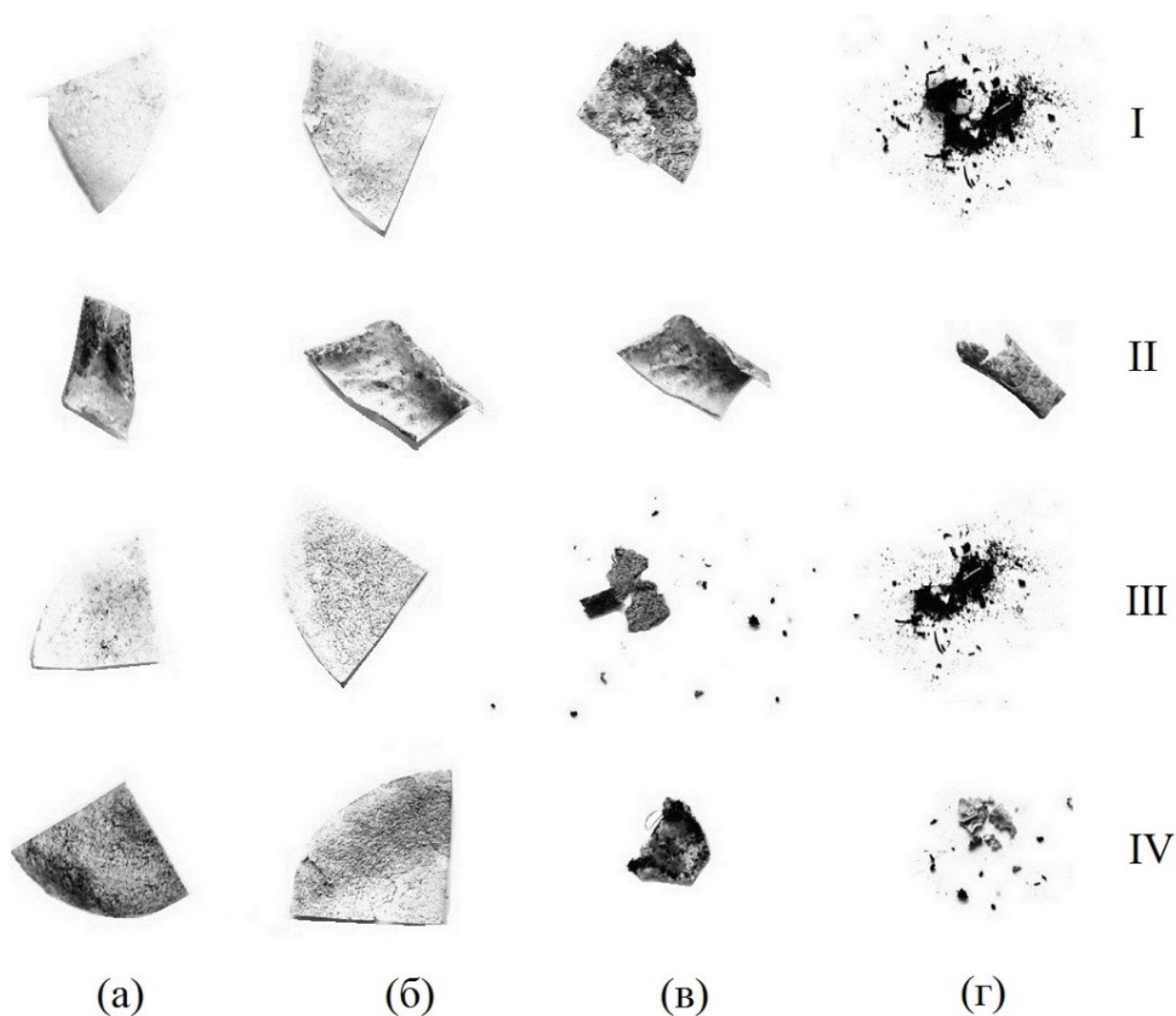


Рис. 3. Фотографии пленок ПЛА-хитозан (I), содержащих сорбированные ионы  $Fe^{3+}$  (II), и пленок ПГБ-хитозан (III), содержащих сорбированные ионы  $Fe^{3+}$  (IV) после экспонирования в почве в течение 2 (а), 4 (б), 7 (в) и 12 недель (г)

Морфологию бинарных композиций исследовали с помощью метода СЭМ. На рис. 4 приведены микрофотографии поверхностей сколов пленок для композиции ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан. Из-за ограниченной совместимости полиэфира и хитозана на СЭМ-фотографиях наблюдаются две фазы, при чем фазовое разделение более отчетливо видно в полимерных образцах, содержащих сорбированные ионы  $Fe^{3+}$  (см. рис. 3, б и 3, г). При нахождении образцов в водных растворах  $FeCl_3$  происходит деструкция хитозана и образование участков, содержащих мелкие поры. В отличие от полиэфира набухание хитозана сопровождается образованием сглаженной поверхности, находящейся между ненабухающими полимерными фрагментами.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что композиции ПГБ-хитозан в меньшей степени подвержены гидролизу, т. е. более устойчивы в водных средах и обладают большей способностью к биоразложению в грунте после окончания срока службы, чем композиции ПЛА-хитозан. При этом их сорбционная способность по отношению к ионам железа, находящимся в растворе, более чем в два раза превышает аналогичные

значения композиций ПЛА-хитозан, что позволяет сделать вывод о преимуществе их использования в качестве сорбентов ионов металлов из водных сред по сравнению с композициями ПЛА-хитозан.

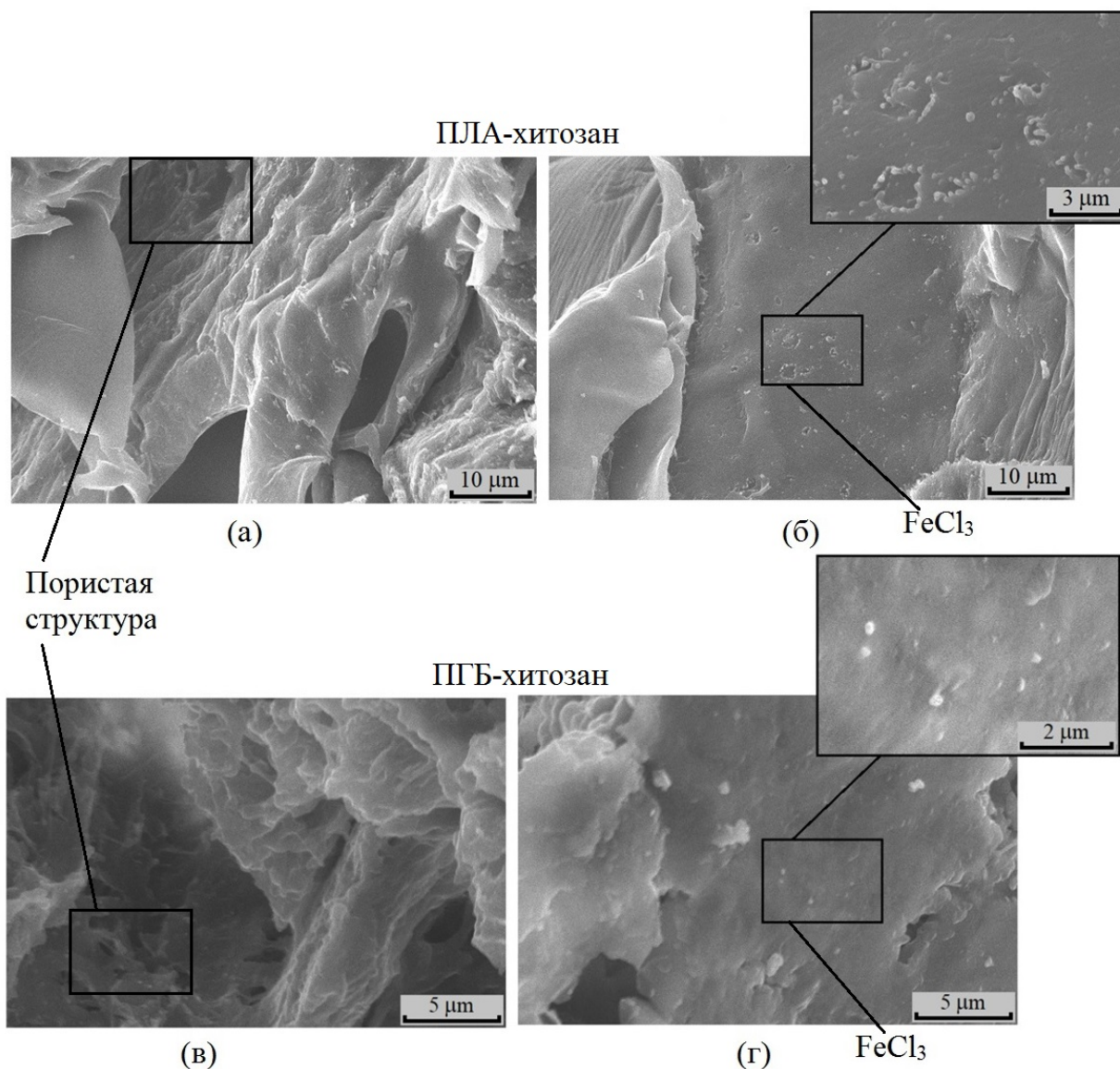


Рис. 4. Микрофотографии пленок композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан до абсорбции (а, в) и после сорбции из 0,3 моль/л раствора FeCl<sub>3</sub> (б, г)



## **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**





# РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АДДИТИВНЫХ ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

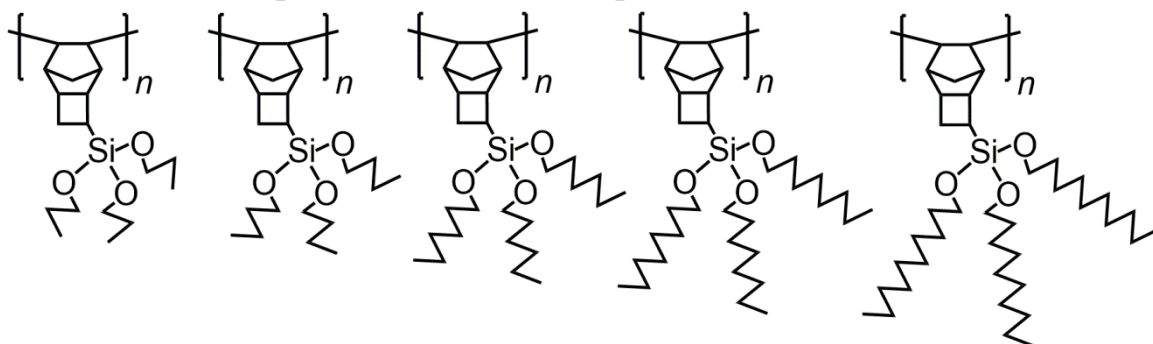
Алентьев Д. А., Бермешев М. В.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
Москва, e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-39

Создание мембран для разделения смесей газообразных углеводородов является одной из важнейших задач современной мембранной технологии, поскольку применение таких мембран может позволить извлекать ценные компоненты из попутного нефтяного газа, направляемого на факел при добыче нефти, а также из природного газа. Серия недавних исследований показала, что аддитивные полинорборнены и политрициклононены с три(*n*-алкокси)силильными группами обладают особенностями, позволяющими рассматривать их как перспективные материалы для таких мембран, а именно: рекордно высокая селективность разделения углеводородов, контролируемая растворимостью (до 50 по паре газов *n*-бутан/метан), стабильность газотранспортных свойств во времени, приемлемые механические свойства, достаточно высокий уровень газопроницаемости [1–3]. Однако исследования газотранспортных свойств этих полимеров по отношению к углеводородам ранее ограничивались лишь экспериментами по проницаемости индивидуальных газов. Как известно, идеальная селективность газоразделения, определяемая как отношение проницаемостей по индивидуальным газам, не показывает в полной мере истинную возможность полимерных мембран разделять смеси газов и, как следствие, возможность применения этих полимеров для решения мембранных задач, поскольку может на порядки отличаться от селективности разделения смесей газов.

В данной работе было изучено разделение двухкомпонентной смеси газообразных углеводородов, по составу имитирующей природный газ (91,5% метана, 8,5% *n*-бутана), на мембранах на основе аддитивных политрициклононенов, содержащих три(*n*-алкокси)силильные группы с алкильными фрагментами длиной от трёх до десяти атомов углерода (см. рисунок), при различных избыточных давлениях пенетранта (от 0,04 до 9 бар).



Исследованные в работе полимеры

Исследования показали, что селективность разделения смеси *n*-бутан–метан для этих полимеров находится в диапазоне 5–10 (в зависимости от давления пенетранта), что в 3,5–10 раз ниже идеальной селективности разделения, а проницаемость по метану при низких давлениях близка к проницаемости, измеренной в экспериментах по индивидуальным газам, и увеличивается с увеличением давления пенетранта. При этом селективность для смеси газов практически не меняется с увеличением давления пенетранта. Мы предполагаем, что различие селективности по индивидуальным газам и по смесям газов обусловлено более существенной пластификацией полимера *n*-бутаном, приводящей к существенному увеличению проницаемости *n*-бутана в экспериментах по индивидуальным газам. Снижение проницаемости по *n*-бутану в экспериментах по смесям газов по сравнению с экспериментами по индивидуальным газам обусловлено более низким парциальным давлением *n*-бутана в смеси газов.

Несмотря на существенное снижение селективности разделения *n*-бутан/метан при переходе от индивидуальных газов к смесям газов, её значения остаются довольно высокими на фоне других стеклообразных полимеров, обладающих селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью [4]. Поэтому, учитывая устойчивость селективности к изменению давления пенетранта и другие преимущества политрициклононов с три(*n*-алкокси)силильными группами, можно сделать вывод, что полимеры этого класса являются перспективными материалами для мембран, предназначенных для разделения углеводородов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alentiev D.A., Egorova E. S., Bermeshev M. V., et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. 6. P. 19393–19408.
2. *Sundell B. J., Lawrence J. A., III, Harrigan D. J., et al.* // RSC Adv. 2016. 6. P. 51619–51628.
3. *Belov N. A., Nikiforov R., Starannikova L., et al.* // Eur. Polym. J. 2017. 93. P. 602–611.
4. *Yampolskii Yu. P., Starannikova L., Belov N. A., et al.* // J. Membr. Sci. 2014. 453. P. 532–545.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С ЖЁСТКИМИ ОСНОВНЫМИ  
И ГИБКИМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ:  
ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРУКТУРА–СВОЙСТВА»

Алентьев Д. А., Бермешев М. В.

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
Москва, e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-40

Замещённые полинорборнены являются удобными объектами для макромолекулярного дизайна функциональных материалов различного назначения: газоразделительных мембран [1], ионообменных мембран [2], материалов для хранения и транспортировки газов [3], диэлектрических материалов [4], адгезивов [5], стационарных фаз для колоночной хроматографии [6] и др. Это обусловлено такими преимуществами как: простота синтеза мономеров норборненового ряда по реакциям циклоприсоединения, способность норборненов полимеризоваться по различным механизмам, наличие высокоактивных и толерантных катализаторов полимеризации и, как следствие, возможность широкого варьирования полимерных структур и, соответственно, систематических исследований взаимосвязей «структура – свойства», перспективные прикладные характеристики полинорборненов.

В течение последних пяти лет был достигнут большой прогресс в области исследований взаимосвязи «структура – свойства» с точки зрения замещённых полинорборненов для мембранного газоразделения. В частности, было детально изучено влияние структуры основной и боковой цепи различных полинорборненов, содержащих кремнийорганические, углеводородные, фторорганические и другие заместители, на газопроницаемость и селективность разделения широкого круга газов [1]. Одним из наиболее перспективных направлений этих исследований стало создание полимеров, сочетающих в своей структуре, с одной стороны, жёсткие основные цепи, с другой стороны, гибкие и подвижные боковые цепи. Такие полимеры могут сочетать в себе преимущества стеклообразных и высокоэластических полимеров: газотранспортные свойства, характерные для высокоэластических полимеров (селективность разделения углеводородов, контролируемую растворимостью, стабильность свойств во времени и т.д.) и стеклообразных полимеров (хорошие плёнкообразующие свойства, приемлемый уровень газопроницаемости и селективности газоразделения и т.д.).

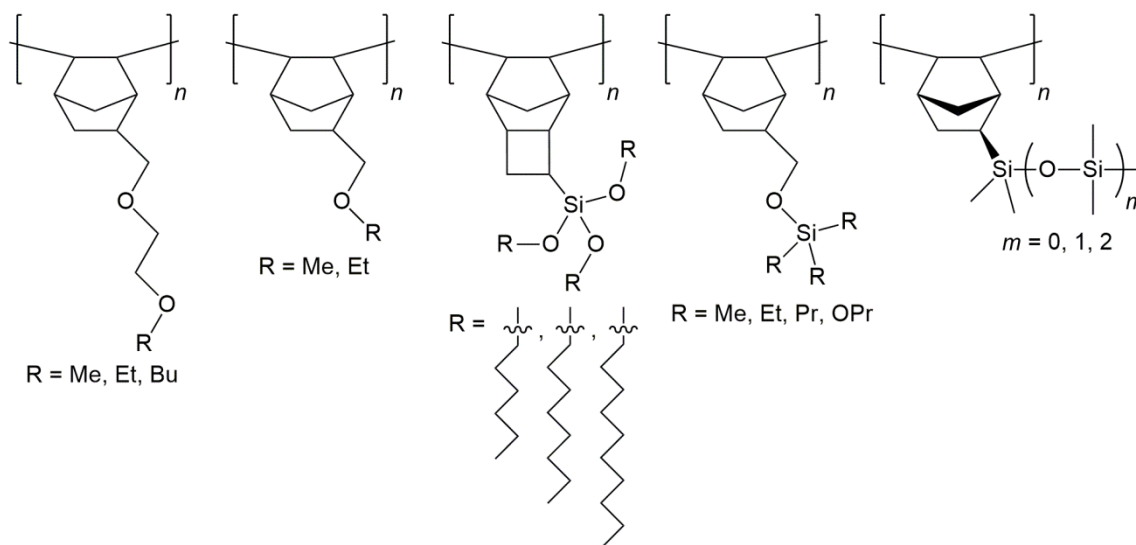
Недавние исследования показали, что введение гибких и подвижных заместителей с Si–O–C-фрагментами в боковую цепь полинорборненов придаёт им интересный комплекс свойств. Такие полимеры обладают высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (до 50 по паре газов *n*-бутан/метан), возрастающей с увеличением числа Si–O–

С-фрагментов и длины алкильных заместителей, сочетанием высокой проницаемости по  $\text{CO}_2$  и высокой селективности разделения  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ; стабильностью газотранспортных свойств во времени.

Дальнейшее развитие этих исследований поставило перед нами ряд вопросов.

1. Каков вклад Si–O- и C–O-фрагментов в Si–O–C-фрагменте в эффект увеличения селективности разделения углеводородов и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ?
2. Как влияет на газотранспортные свойства ориентация Si–O–C-фрагментов относительно основной цепи?
3. Как влияет ещё большее удлинение алкильных фрагментов в три(*n*-алкокси)силильных заместителях (до 6-10 атомов углерода) на селективности разделения углеводородов и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ?

Для ответа на эти вопросы детально проанализированы газотранспортные свойства нескольких серий недавно синтезированных аддитивных полинорборненов с различными гибкими боковыми заместителями, таких как: три(*n*-алкокси)силильные группы с длинными алкильными фрагментами (от 6 до 10 атомов углерода), олигосилоксановые группы, триалкилсилокси-группы, линейные заместители с простыми эфирными фрагментами (см. рисунок).



Аддитивные полинорборнены с гибкими боковыми заместителями

С точки зрения газотранспортных свойств, указанные полимеры обладают рядом интересных особенностей. Во-первых, C–O–C-фрагменты так же, как и Si–O–C-фрагменты, способствуют селективности разделения углеводородов, контролируемой растворимостью и высокой проницаемости по  $\text{CO}_2$ . С другой стороны, полимеры с этими фрагментами в боковой цепи существенно менее проницаемы, чем полинорборнены с Si–O–C-фрагментами. Во-вторых, полинорборнены с Si–O–Si-фрагментами сравнительно высокопроницаемы, но не обладают высокой селективностью разделения  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . В-третьих, полинорборнены с три(*n*-алкокси)силильными группами с длинными алкильными фрагментами обладают высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью, и при этом по

уровню проницаемости они близки к аналогичному полимеру с *n*-бутильными фрагментами. В-четвёртых, полинорборнен с триметилсилокси-группами в боковой цепи более проницаемый, чем изомерный ему полимер с диметилэтоксисилильными заместителями.

Анализ этих данных позволяет сделать ряд интересных выводов и частично ответить на поставленные вопросы

1. Основной вклад в высокую селективность разделения CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> полинорборненов с Si–O–C-фрагментами вносит фрагмент C–O. При этом в селективность разделения углеводородов вносит вклад как один, так и другой компонент Si–O–C-фрагмента.
2. Обратная ориентация Si–O–C-фрагмента положительно сказывается на уровне проницаемости полимеров.
3. Удлинение алкильных фрагментов приводит к уменьшению селективности разделения CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и увеличению селективности разделения углеводородов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X., Wilson T. J., Anentiev D., et al. // Polym. Chem. 2021. 12. P. 2947–2977.
2. He Z., Wang G., Wang C., et al. // Polym. Rev. 2021. 61(4). P. 689–713.
3. Alentiev D. A., Bermeshev M. V. // Polym. Rev. 2021. 62(2). P. 400–437.
4. Karpov G. O., Alentiev D. A., Wozniak A. I., et al. // Polymer. 2020, 203. P. 122759.
5. Бермешева Е. В., Алентьев Д. А., Москалец А. П., Бермешев М. В. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2019. 61(3). С. 216–225.
6. Kanatieva A. Yu., Alentiev D. A., Shiryayeva V. E., et al. // Polymers. 2022. 14(23). P. 5120.

## СТАРЕНИЕ БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КЕРАТИНА И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гаврилов М. Ю., Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Мединцева Т. И.,  
Иванушкина\* Н. Е., Прут Э. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, sunrina29@yandex.ru*

*\*Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина, ФИЦ Пушчинский  
научный центр биологических исследований РАН, Пушкино, ivanushkina58@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-41

Создание современных многокомпонентных материалов является на сегодняшний день одним из важнейших направлений науки о полимерах. Варьируя условия разработки данных материалов, можно регулировать комплекс свойств на различных структурных уровнях и формировать изделия со свойствами, отличными от свойств исходных компонентов. Одним из активно разрабатываемых направлений является получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми добавками, способными в определённой степени инициировать распад основного полимера.

В настоящей работе были исследованы процессы биоразложения композитов ПЭ/кератин и оценена их стойкость к воздействию плесневых грибов.

Для получения композитов использовали ПЭ ELITE™5230G (DOW, США) и кератин на основе белкового концентрата из куриного пера с дисперсностью  $0.1 < d < 0,315$  и  $0,315 < d < 0,4$  мм.

Композиты ПЭ/кератин получали на двух типах оборудования: (1) механическим смешением в смесителе закрытого типа Plastograph® EC (Brabender, Германия) при температуре 130 °С в течение 10 мин со скоростью вращения роторов 100 об/мин; (2) методом высокотемпературной сдвиговой деформацией (ВТСД) в экструдере-диспергаторе путем однократного пропуска, при температуре 145 °С. Содержание кератина в смесях варьировали от 10 до 40 %(масс.).

Для изучения процессов биоразложения композитов проведен эксперимент по экспонированию образцов в почве в условиях, моделирующих процессы, происходящие в окружающей среде. Исследуемые образцы помещали в контейнеры с влажной почвой ( $pH = 6-7$ ), предназначенной для выращивания растений, и выдерживали в термостате при комнатной температуре. Скорость деструкции контролировали по потере массы образцов, взвешивая их через определенные промежутки времени. Были получены характерные зависимости изменения массы образцов от времени пребывания их в почве в течение 30, 60 и 90 дней.

Из рис. 1 видно, что в период с 30 до 60 дней образцы большего всего теряют в массе, а процесс разложения интенсивней протекает у композитов ПЭ/кератин, полученных методом ВТСД, в среднем на 20%.

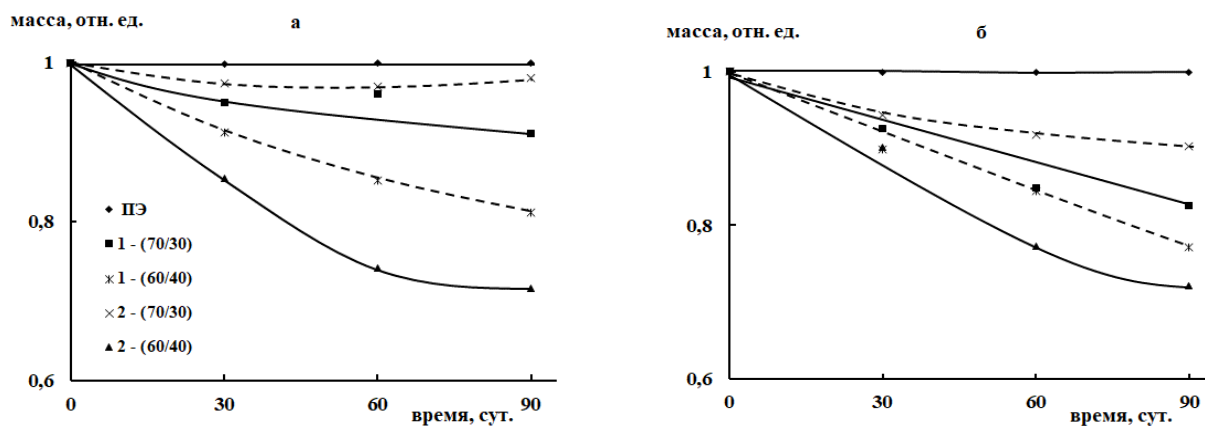


Рис. 1. Зависимость изменения массы от времени экспонирования в земле композитов с дисперсностью наполнителя  $0,1 < d < 0,315$  мм (а) и  $0,315 < d < 0,4$  мм (б) при различных соотношениях компонентов: 1 — композиты, полученные с помощью пластографа «Brabender»; 2 — методом ВТСД

Образцы, полученные на пластографе «Brabender» после экспонирования в почве, даже на 90-е сутки визуально ничем не отличались от исходных. В то же время образцы, полученные с помощью метода ВТСД, утрачивали характерный для композитов с кератином коричневый оттенок, истончались и покрывались микроскопическими порами.

Следовательно, использование метода ВТСД позволяет получить биокомпозиты с большей потерей массы по сравнению с материалами, полученными на пластографе «Brabender» [1].

Исследования образцов композитов на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9.049-91. Для проведения испытаний использовались тест-организмы из фонда Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ) ИБФМ РАН. Образцы, зараженные спорами грибов, выдерживались в суспензии минеральных солей с последующей оценкой грибостойкости по степени развития плесневых грибов.

Определено, что исходный ПЭ не подвержен воздействию плесневых грибов, а в кератине происходит глубокое прорастание мицелия грибов в толщу материала. Грибостойкость композитов ПЭ/кератин, полученных с помощью пластографа «Brabender» зависит от соотношения компонентов. Так при добавлении 10 %(масс) кератина наблюдается незначительное прорастание грибов на поверхности материала, увеличение содержания кератина до 40 %(масс) приводит к более эффективной биодеградации композитов, при которой наблюдается глубокое прорастание гиф мицелия плесневых грибов в структуру композитов ПЭ/кератин (рис. 2, а) [2].

При изучении грибостойкости ПЭ и композитов ПЭ/кератин, полученных методом ВТСД, наблюдалась похожая зависимость соотношения воздействия плесневыми грибами на материал от наполняемости образцов кератином. Однако в данном случае прорастание гиф мицелия гриба не носит очаговый характер, как у композиций ПЭ/кератин, полученных с помощью пластографа

«Vrabender». Имеет место, отчетливо развитый мицелий и обильное спороношение, то есть прорастание гиф мицелия грибов имеет менее глубокий, но более масштабный характер прорастания на поверхности материала (рис. 2, б). Вероятно, это обусловлено более равномерным распределением компонентов в матрице композита, что характерно для материалов, полученных методом ВТСД [3]. Доминирующим по развитию организмом на поверхности обоих видов образцов исследованных композитов является *Raecilomyces variotii*.

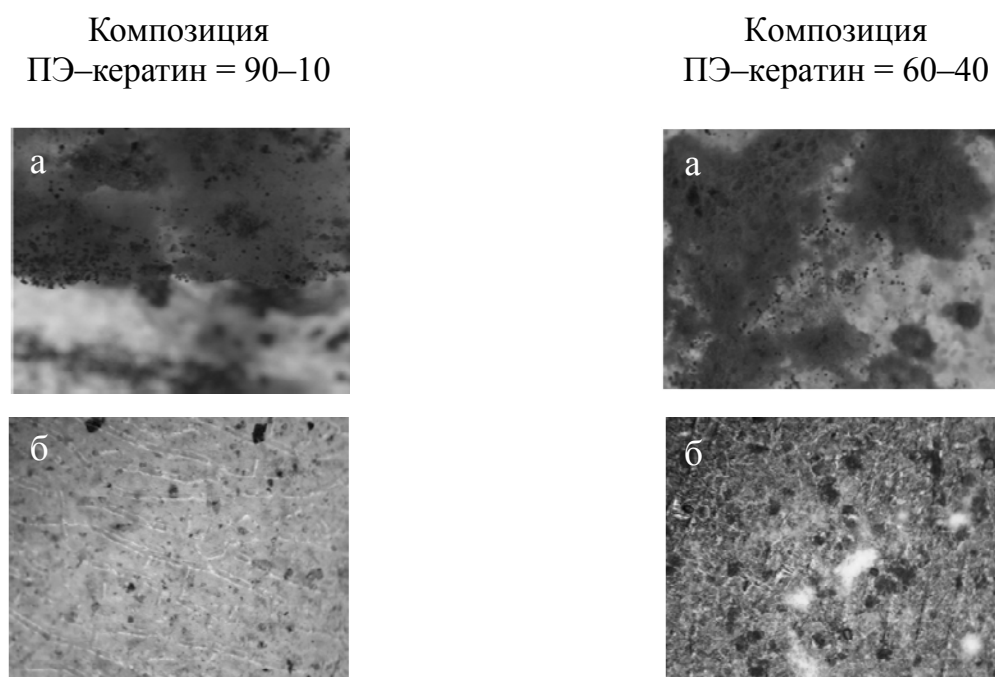


Рис. 2. Оптические фотографии композиций ПЭ/кератин, полученных с помощью пластографа «Vrabender» (а) и композиций ПЭ/кератин, полученных методом ВТСД после воздействия на них плесневых грибов

Таким образом, установлено, что скорость биodeградации композитов ПЭ/кератин в почве, а также механизм развития плесневых грибов на поверхности материалов зависит от способа их получения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Мединцева Т. И., Волик В. Г., Прут Э. В., Берлин А. А. // Хим. физика. 2022. 41(4). С. 56.
2. Прут Э. В., Смыковская Р. С., Кузнецова О. П., Соломатин Д. В., Дерябина Ю. И., Исакова Е. П. // Докл. АН. 2017. 473. С. 317.
3. Prut E. V., Zelenetskii A. N. // Russ. Chem. Rev. 2001. 70. P. 65.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ госрегистрации FFZE-2022-0010).



# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕН-ОКТЕНА/ПОЛИЭТИЛЕН/ $\text{CaCO}_3$

Голобоков\* Д. А., Мясоедова В. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, E-mail: veravm777@gmail.com*

*\* Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-42

Проблема улучшения теплофизических свойств высокоэластичных композитов на основе смесей полиолефинов и термоэластопластов за счет повышения совместимости с ними неорганических высоко дисперсных гидрофобных наполнителей актуальна в научно-практическом плане.

Проведено множество исследований, в которых констатируется, с одной стороны, что вследствие высокой степени кристалличности полиолефины мало пригодны для введения дисперсных неорганических наполнителей [1, 2] и, с другой стороны, что пока еще не все возможности оптимизации состава и свойств композиций на основе полиэтилена, термоэластопластов и карбоната кальция реализованы. Введение минеральных наполнителей в полимерную матрицу позволяет изменить весь комплекс термодинамических свойств композитов, включая термостабильность [2], а также повысить энтальпию плавления и степень кристалличности композитов в сравнении с ненаполненными полиолефинами. При этом наполнители действуют как нуклеирующие агенты в полимерной матрице [3]. Введение в полиолефины сополимеров полиэтилена положительно влияет на совместимость полимера-матрицы с минеральным наполнителем и к уменьшению энтальпии фазовых переходов [1, 4]; но влияние сополимера этилен-октена не было изучено. Авторами [5] доказано, что введение минерального наполнителя в полимеры способствует образованию сшитой трёхмерной пространственной структуры.

В работе [6] нами продемонстрированы экспериментальные результаты по получению смесением в расплавах полиэтилена с сополимером этилен-октена и гидрофобизированным карбонатом кальция и изучению закономерностей изменения физико-механических свойств образцов композитов (в широком диапазоне составов компонентов), обеспечившим в результате физической модификации существенное увеличение эластичности композитов сополимер этилен-октена/ПЭНП/ $\text{CaCO}_3$  (без снижения при этом разрушающего напряжения).

Цель настоящей работы — изучение закономерностей влияния состава смесей полиэтилена низкого давления и сополимера этилен-октена, а также — композитов на основе этих полимерных смесей, дисперсно наполненных гидрофобизированным мелом, на термодинамические свойства в широком диапазоне

концентраций, и в том числе на повышение термостабильности высокоэластичных композитов.

Объекты исследования — полимерные смеси и дисперсно наполненные мелом двух- и трёхкомпонентные композиты на их основе, полученные методом экструзии при температурных режимах, подробно представленных в [6]; изученные полимерные смеси и композиты состоят из следующих компонентов: полиолефин (ПЭНП марки 11503-070, г. Казань), термоэластопласт – сополимер этилен-октена (марки Solumer 875L), смеси ПЭНП и Solumer 875L, гидрофобизированный карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) марки МК-90Т. Следует отметить, что в образцах полимерных смесей ПЭНП и сополимера этилен-октена в широкой области концентраций, полученных в вышеуказанных условиях, совместимость этих полимеров достигнута за счет физической модификации, в то время как химической модификации полиолефина термоэластопластом не было обнаружено (аналогично данным [7] по ИК-спектроскопии).

В дополнение к выявленным особенностям физико-механических свойств полимерных смесей ПЭНП и Solumer и композитов [6] с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  проведено комплексное термодинамическое исследование методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Синхронный ТГА/ДСК анализ проводили на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия), которое обеспечило возможность проводить измерения изменения массы и тепловых эффектов в диапазоне температур от  $-150$  до  $2400$  °С на платиновом тигле в условиях атмосферы окружающего воздуха, при постоянной скорости нагрева  $10$  К/мин. Полученные образцы были изучены в интервале температур от  $0$  до  $600$  °С

Экспериментальные данные по влиянию состава полимерных смесей и композитов дисперсно наполненных гидрофобизированным мелом и влияния температуры на термическое разложение образцов смесей ПЭНП / Solumer и композитов на их основе различного состава представлены на рис. 1–3. Как видно из рис. 1, ТГА-кривые свидетельствуют о том, что введение гидрофобизированного  $\text{CaCO}_3$  в ПЭНП (on-set при  $250$  °С) приводит к повышению термостабильности полимерных композитов мела (начало потери массы повышается и находится близ  $400$  °С и более). Причем с увеличением концентрации гидрофобизированного  $\text{CaCO}_3$  в композитах на основе ПЭНП термостабильность возрастает. На рис. 2 ТГА-кривые характеризуют зависимости начала термического разложения изученного ТЭП (Solumer) от температуры и свидетельствуют о том, что on-set сополимера этилен-октена соответствует  $320$  °С, а для композитов сополимер этилен-октена/ гидрофобизированный  $\text{CaCO}_3$  с увеличением содержания мела термостабильность композитов повышается и, соответственно, начало потери массы происходит – в зависимости от концентрации мела — в диапазоне on-set  $400$ – $450$  °С). Рисунок 3 на ТГА-кривых иллюстрирует закономерности влияния введения гидрофобизированного  $\text{CaCO}_3$  на повышение термостабильности полученных трехкомпонентных композитов двух видов (на основе полимерных смесей при двух соотношениях концентраций ПЭНП / Solumer:  $70\% : 30\%$  и  $90\% : 10\%$ ).

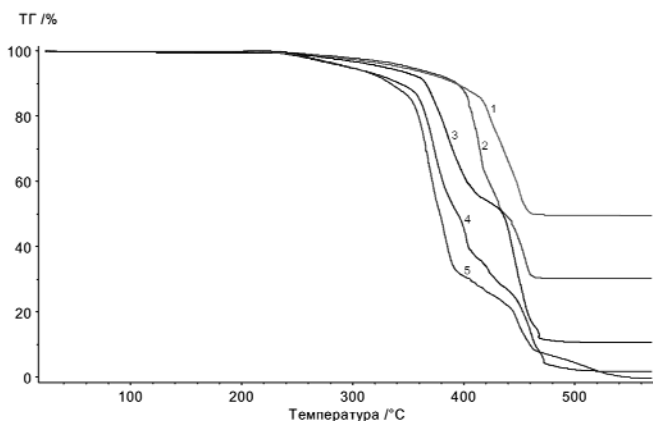


Рис. 1. ТГА- кривые композитов: 1 — ПЭНП / 60 %(масс.)  $\text{CaCO}_3$ ; 2 — ПЭНП / 15 %(масс.)  $\text{CaCO}_3$ ; 3 — ПЭНП / 30 %(масс.)  $\text{CaCO}_3$ ; 4 — ПЭНП / 30 %(масс.)  $\text{CaCO}_3$ ; 5 — ПЭНП

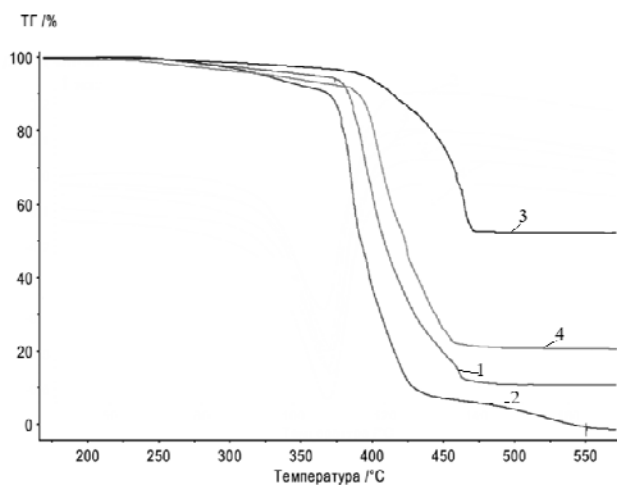


Рис. 2. ТГА-кривые ТЭП (Solumer) и композитов: 1 — Solumer/  $\text{CaCO}_3$  (15%); 2 — чистый Solumer; 3 — Solumer /  $\text{CaCO}_3$  (60%); 4 — Solumer /  $\text{CaCO}_3$  (30%)

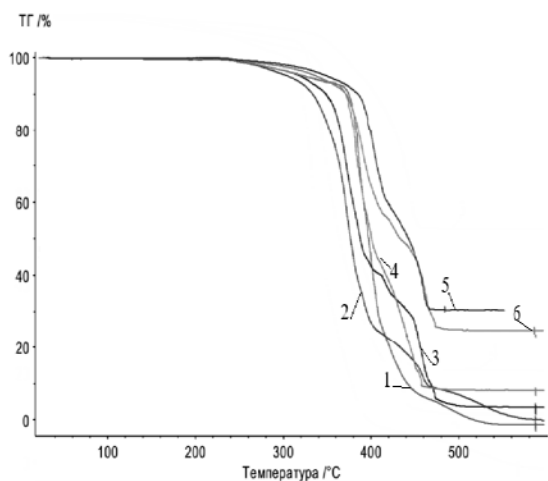


Рис. 3. ТГА-кривые полимерных смесей: 1 — ПЭНП / Solumer (70% : 30%); 2 — ПЭНП / Solumer (90% : 10%); и композитов: 3 — ПЭНП / Solumer (90% : 10%) +  $\text{CaCO}_3$  (5%); 4 — ПЭНП / Solumer (70% : 30%) +  $\text{CaCO}_3$  (5%); 5 — ПЭНП / Solumer (70% : 30%) +  $\text{CaCO}_3$  (30%); 6 — ПЭНП / Solumer (90% : 10%) + Мел (30%)

Как видно из рис.3, при переходе от ТГА-кривых этих полимерных смесей к ТГА кривым, соответствующим дисперсно наполненным композитам с содержанием гидрофобизированного  $\text{CaCO}_3$  5 %(масс.) (кривые 3 и 4) и 30 %(масс.) (кривые 5 и 6), on-set смещается, соответственно, от температуры близ 260 °C к 400–430 °C, и полное завершение потери массы происходит у трехкомпонентных полимер-неорганических композитов на основе изученных полимеров в области температур порядка 460 °C.

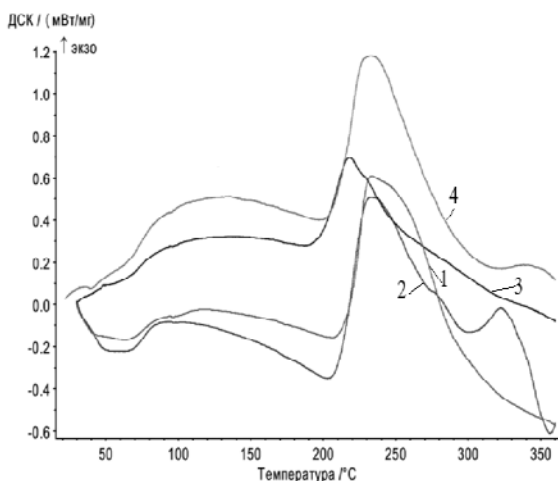


Рис. 4. ДСК-кривые образцов ТЭП (Solumer) и композитов: 1 — Solumer / CaCO<sub>3</sub> (15%); 2 — Solumer; 3 — Solumer / CaCO<sub>3</sub> (60%); 4 — Solumer / CaCO<sub>3</sub> (30%)

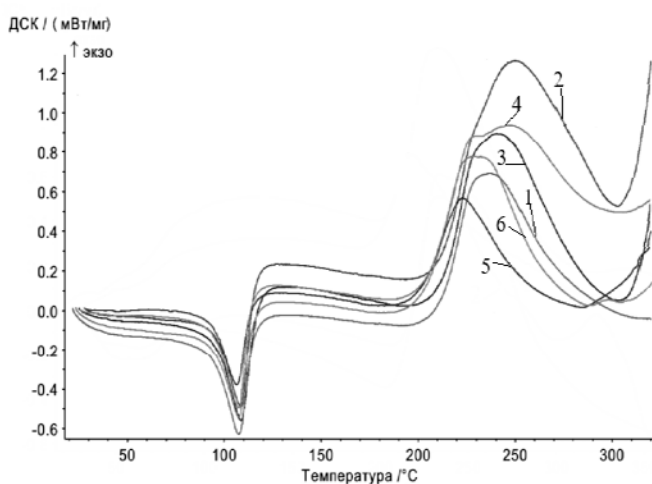


Рис. 5. ДСК-кривые образцов полимерных смесей: 1 — ПЭНП / Solumer (70% : 30%); 2 — ПЭНП / Solumer (90% : 10%); и композитов на основе смесей полимеров (полиолефин и ТЭП) дисперсно-наполненных мелом: 3 — ПЭНП / Solumer (90% : 10%) + Мел (5%); 4 — ПЭНП / Solumer (70% : 30%) + Мел (5%); 5 — ПЭНП / Solumer (70% : 30%) + Мел (30%); 6 — ПЭНП / Solumer (90% : 10%) + Мел (30%)

Минимум на кривой 1 (рис. 4) свидетельствует о незначительном повышении температуры плавления двухкомпонентного композита при введении 15 % (масс.) гидрофобизированного CaCO<sub>3</sub> марки МК-90Т в сополимер этилен-октена. При увеличении содержания мела в композите на основе этого ТЭПа до 30 % (масс.) и далее до 60 % (масс.) характер зависимости теплового потока в области до 300 °С меняется кардинальным образом: достигнуты наивысшие значения экзо-эффекта двухкомпонентного композита, судя по положению кривой 4 (см. рис. 4) при содержании в нем мела 30 % (масс.). Но положение минимумов на кривых, относящихся к 200–210 °С, и положение максимумов на зависимостях от температуры, относящихся, соответственно, к 220 °С (см. рис. 4, кривая 3) для состава 60 % (масс.) содержания гидрофобизированного мела в композите на основе сополимера этилен-октена, и к 240 °С (рис. 5, кривая 4), относящаяся к композиту с 15%-ным содержанием мела в Solumer), — лишь незначительно смещаются относительно их положения для Solumer.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные: ДСК-кривые дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом полимерных смесей и трехкомпонентных композитов на их основе.

Как видно из сравнения ДСК-кривых (см. рис. 5), положение значений температурных минимумов, то есть положение эндо-эффектов для кривых 1–6 полимерных смесей и трехкомпонентных композитов дисперсно наполненных мелом на их основе близки по положению проявления при температуре, но глубина минимума, соответствующего полимерной смеси ПЭНП / Solumer (состава 90% : 10%), наименьшая у состава, характеризуемого кривой 2 (см. рис. 5).

Показано, что введение дисперсного гидрофобизированного мела марки МК 90Т в полимерные смеси полиэтилена с сополимером этилен-октена способствует улучшению термостабильности композитов. Совместное введение высокодисперсного гидрофобизированного мела и компатибилизатора, благодаря которым осуществляется пластификация и повышение термостабильности композитов является перспективным направлением модификации и применения высоконаполненных систем. При этом имеется возможность, во-первых, использования составов, содержащих большие количества наполнителей, что позволяет значительно удешевить композиционный материал. Для повышения термостабильности в изученных композитах необходимы незначительные количества добавок сополимера этилен-октена. Таким образом, в результате подобраны составы и экструзионные режимы, позволяющие получить материалы высокой эластичности, которые одновременно обладают повышенной термостабильностью, что отвечает современным требованиям практического использования в широком температурном интервале изделий для упаковки и трубопроводного транспорта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ней З. Л., Илатовский Д. А., Борисова В. С. и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. 29(10). С. 41–43.*
2. *Аликулова Д. А., Тожиев П. Ж., Тураев Х. Х., Джалилов А. Т. // Universum: химия и биология. 2020. 8-1(74). С. 45–48.*
3. *Jing Yanwei, Nai Xueying, Dang Li, i ZhuDongha, Wang Yabin, Dong Yaping, Li Wu // Sci Eng Compos Mater. 2018. 25(4). P.745–751. DOI: 10.1515/secm-2015-0307.*
4. *Краснов К. В., Чалая Н. М., Осипчик В. С. // Пластические массы. 2022. 1-2. С. 14–15. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-14-15.*
5. *Арзамасцев С. В., Артеменко С. Е. // Пластические массы. 2011. 4. С. 60–64.*
6. *Голобоков Д. А., Мясоедова В. В. // Химическая безопасность. 2022. 6(2). С. 65–80. DOI: 10.25514/CHS.2022.2.23005.*
7. *Мясоедова В. В., Лушкова А. В. // Химическая безопасность / Chemical Safety Science. 2020. 4(2). С. 265–281.*

# ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕР–ВОЛОКНО

Черногиль\* Н. В., Горбаткина Ю. А., Горенберг А. Я.,  
Иванова-Мумжиева В. Г.

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

*\*ФГБУВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,  
Москва*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-43

Один из этапов создания волокнистых композитов конструкционного назначения — изучение прочности границы раздела «волокно–матрица». Эту прочность обычно измеряют методом pull-out на образцах, моделирующих элементарную ячейку армированного пластика. Вид образца зависит от прочности и жёсткости волокон и агрегатного состояния связующего (жидкость, порошок, гранулы, хлопья и т. д.). Для жёстких волокон диаметром  $d \geq 80$  мкм широко используются образцы, показанные на рис. 1. Каждый из них состоит из алюминиевой чашечки, в центре которой помещён отрезок волокна, адгезия к которому определяется и в которую залито связующее.

Так как адгезионная прочность — величина статистическая, для её определения во всех случаях требуется испытывать несколько десятков образцов. Поэтому чашечки помещаются в гнёзда форм, рассчитанных на отверждение требуемого количества образцов (рис. 2). В отверстия верхней пластины вставляются чашечки, в углублениях нижней фиксируются концы волокон. Обычно формы делают из алюминия. Описанные образцы пригодны для изучения прочности весьма широкого круга адгезионных пар при «горячем» и «холодном» отверждении, в воздушной атмосфере и атмосфере различных газов. Однако эти стандартные образцы не универсальны. Они не могут использоваться при изучении границы раздела в соединениях, отверждаемых при действии электрического поля (или электрофореза). Последний вариант наиболее интересен для матриц, содержащих электропроводящий дисперсный наполнитель. Такой наполнитель в процессе отверждения при электрофорезе можно ориентировать радиально по отношению к испытываемому проводящему волокну.

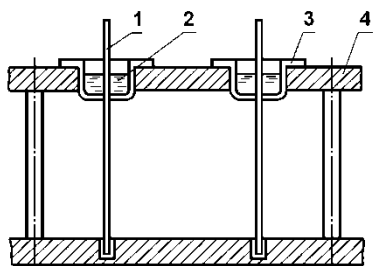


Рис.1. Схема образца для определения адгезионной прочности соединений полимеров с волокнами диаметром  $d > 80$ -100 мкм методом pull-out: 1 – волокно, 2 – полимер, 3 – алюминиевая чашечка, 4 – приспособление для приготовления образцов

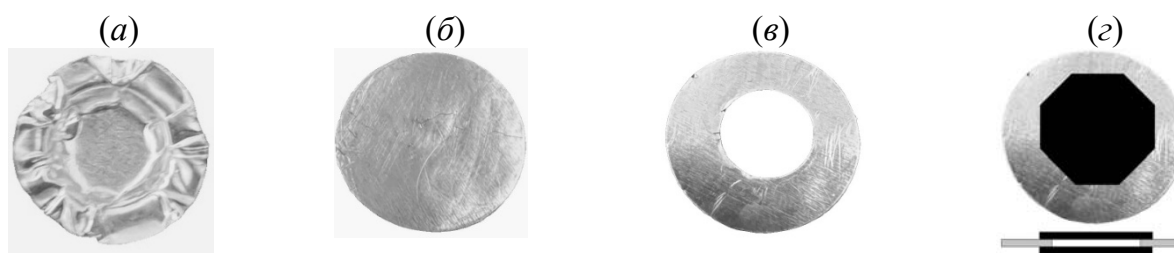


Рис. 2. Конструкция и сборка чашечки: (а) стандартная чашечка; (б) заготовка для стандартной чашечки; (в) заготовка для универсального образца; (г) универсальный образец

В работе описан вариант изготовления универсального образца, свободного от указанного недостатка.

Универсальный образец от стандартного отличается, прежде всего, чашечкой. На рис. 2, а показана чашечка для стандартного образца. Схема чашечки для универсального образца показана на рис. 2, г.

Конструкция и сборка чашечки. Основой служит плоское кольцо из алюминиевой фольги толщиной 30–40 мкм (см. рис. 2, в). Цилиндрическим (трубчатым) ножом с внутренним диаметром 20 мм вырубается диски того же размера. Такие диски (см. рис. 2, б) довольно долго применяются в Лаборатории армированных пластиков для формования стандартных чашечек (см. рис. 2, а).

Как уже упоминалось, в стандартных образцах невозможен режим электрофореза матрицы, так как чашечка и проводящее волокно имеют единый электрический потенциал. Это исключает структурную модификацию матрицы с дисперсным наполнителем за счет электрофореза или электрического поля.

Становится понятным путь модифицирования стандартного образца: необходимо убрать электропроводящий материал в центральной части дна чашечки и заменить его на непроводящий. Для этого в стандартном алюминиевом диске диаметром 20 мм аналогичным трубчатым ножом диаметром 10 мм вырубается по возможности точнее центральную часть диска. Полученные кольца (см. рис. 2, в) используют для сборки чашечек, не имеющих прямого электрического контакта их боковой стенки с центральным волокном.

Стараясь максимально упростить сборку заготовки с изолированной центральной частью, мы перебрали и проанализировали разные варианты имеющихся в продаже готовых клеевых изоляторов. Рассматривались варианты двух- и одностороннего скотча на разной полимерной основе, в том числе тефлона и полиимида разной толщины. В результате остановились на использовании термоскотча — клейкой (каптановой) ленты из полиимида. Её эксплуатация допустима от  $-270$  до  $+260$  °С, т. е. и при горячем, и при холодном отверждении образца. У ленты толщина полиимида 25 мкм, нанесен термостойкий силиконовый клей, общая толщина ленты 42 мкм, ширина 25 мм. Назначение скотча из полиимида — собрать модифицированную чашечку. На рулончике скотча тонким фломастером размечаем квадрат со стороной размером 14 мм, ножницами вырезаем его, обрезаем углы квадрата, приблизив его к восьмиугольнику. На чистой пластине (лучше фторопластовой) располагаем одно алюминиевое кольцо. Клеящим слоем аккуратно прижимаем поли-

имидный восьмиугольник к центральной части алюминиевого кольца. Полученную склейку переворачиваем на тыльную сторону, наклеиваем аналогичный восьмиугольник, изготовленный из этой же ленты, закрывая, таким образом, клеевое соединение (см. рис. 2, з).

Затем изготавливается модифицированная чашечка. Берутся металлические матрица и пуансон для изготовления стандартных чашечек. Составной диск располагается любой стороной вверх. Пуансоном прессуется модифицированная чашечка. Визуально чашечка проверяется на дефекты, в первую очередь на наличие случайных отверстий. Если их нет, чашечку помещают в отверстие формы для отверждения и заливают связующее. Опыт, в котором необходим электрофорез, использует форму, в которой отсутствует электрический контакт между верхней пластиной и двумя нижними. Обе нижние пластины электрически соединены, имеют единый потенциал.

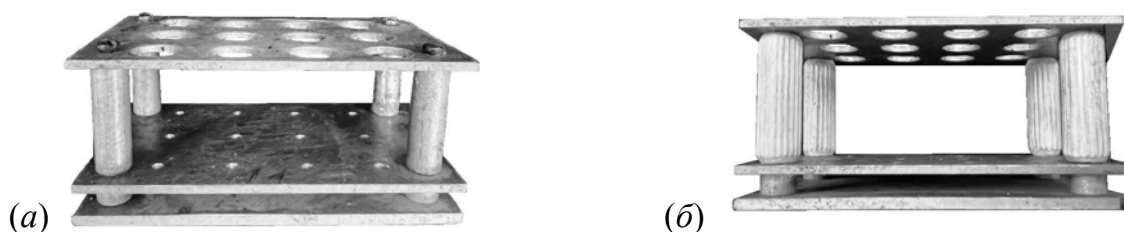


Рис. 3. Формы для получения адгезионных образцов: (а) стандартная; (б) модифицированная

На рис. 3, а показана стандартная форма из дюралю; на рис. 3, б — модифицированная форма с изолированной верхней пластиной. К такой форме можно приложить переменное напряжение (например, 50 Гц) между верхней пластиной и нижней. Верхней пластины будут касаться алюминиевые стенки универсальной чашечки, нижней — концы электропроводящих волокон, например, стальных. Смола, залитая в чашечку, будет иметь линии тока, расположенные радиально к волокну. Основанием для предполагаемых утверждений служат результаты публикации [1]. В цитируемой работе описан процесс ориентирования углеродных нанотрубок и наночастиц в армированных композитах и влияние его на сдвиговую прочность такого материала. Отсюда возникает задача прямого наблюдения за влиянием ориентирования дисперсного наполнителя на адгезионную (сдвиговую) прочность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulgakov D. A., Gorenberg A. Y., Kuperman A. M. Orientation of anisotropic carbon particles in the matrix of reinforced plastics by an AC electric field // Mechanics Composite Materials. 2018. 54(5). P. 647–654.*

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Пер. номер НИОКТР 122040400099-5).



## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕПТИДОВ С ЗЕРКАЛЬНЫМИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЯМИ

Горшков А. В., Роздина И. Г., Придатченко М. Л.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-44

Идентификация белков в живых системах наиболее эффективно осуществляется сочетанием метода хроматографии (LC) с масс-спектрометрическим (MS) детектированием (LC-MS). Белки, экстрагированные из клетки, нарезаются путем ферментативного гидролиза на короткие, олигомерные куски - пептиды, которые, разделяясь на хроматографе, идентифицируются в масс-спектрометре по массам пептидов и их фрагментов. Полученная таким образом информация, дополненная данными других физико-химических методов исследования, анализируется поисковыми системами с привлечением нейронных сетей. Результатом такого анализа становится знание о том, какие белки или их модификации присутствуют в исходной системе.

Пептиды, получаемые в результате гидролиза белков, различаются как по набору аминокислот, так и по длинам и их разделению в LC может рассматриваться как разделение индивидуальных соединений. Вместе с тем остаточное цепочечное строение пептидов приводит к проявлению во взаимодействии с поверхностью макромолекулярных свойств: пептиды длиной 10+ звеньев, подобно синтетическим олигомерам, достаточно резко переходят из адсорбированного, связанного с поверхностью, состояния, в раствор. Тем самым в градиенте растворителя в LC эксперименте пептиды распределяются в соответствии со своими критическими точками адсорбции. В первом приближении можно рассматривать короткие пептиды как гомополимеры разной длины с разной, зависящей от набора аминокислот, средней энергией адсорбции звена. и их разделение подобно разделению смеси гомополимеров.

Эксперимент, однако, показывает, что пептиды, имеющие одинаковый набор аминокислот и одинаковую длину, но отличающиеся текстом последовательности, имеют различные адсорбционные свойства. Это различие имеет как химическую, так и физическую составляющую. Простейшая вариация последовательности пептида представляет собой перестановку двух остатков,  $X$  и  $Y$ :  $\sim\sim A-X-B \sim C-Y-D \sim\sim$   $\sim\sim A-Y-B \sim C-X-D \sim\sim$ .

При этом в новом месте для  $X$  и  $Y$  соседями справа и слева оказываются разные звенья. В результате, из-за чисто химического эффекта соседа энергия взаимодействия с поверхностью звеньев  $X$  и  $Y$  в окружении разных соседей в цепи может оказаться различной. Такая химическая составляющая влияния последовательности не универсальна, кроме того, она меняет среднюю энергию звеньев и, тем самым, может быть учтена в первом приближении.

Существует, однако, и универсальная физическая составляющая влияния последовательности, не учитываемая в приближении среднего гомополимера. Даже если энергия переставляемых групп в цепи не меняется в зависимости от места и соседей, взаимодействие всей цепи с поверхностью при перестановке оказывается различным. Это есть проявление связанности звеньев в цепь и возникновения специфического сильного взаимодействия между ними, что характерно даже для идеальной, гауссовой цепи гетерополимера. Для цепи случайных блужданий математическим выражением такой зависимости является некоммутативность произведения переходных матриц, описывающего статистическую сумму макромолекулы вблизи поверхности.

Какой из факторов – химический или физический — является доминирующим, в общем случае зависит от конкретного пептида. Что касается физической составляющей, то оценки для модели цепи блужданий приводят к выводу, что влияние последовательности определяется дисперсией энергии взаимодействия звеньев гетерополимера и длиной цепи: чем меньше различие в энергии взаимодействия звеньев, тем длиннее должна быть цепь для проявления последовательности. Если дисперсия энергии взаимодействия много меньше  $kT$ , то адсорбция коротких пептидов определяется их средними характеристиками, и проявление последовательности связано, главным образом, с химической составляющей.

Другим простым примером вариации последовательности является её переворот от  $N$ - к  $C$ -концу:  $AB\sim\sim\sim CDE$      $EDC\sim\sim\sim BA$ . Для простоты будем называть такие последовательности зеркальными. Казалось бы, что взаимодействие с поверхностью таких последовательностей должно быть идентичным. Оказывается, однако, что их адсорбционные свойства различаются. Физическая причина этого связана с тем, что в условиях LC эксперимента при  $pH$  2,0 в триптических (получаемых путем разрезания белка трипсином) пептидах  $N$ -конец цепи оказывается положительно заряженным, в то же время,  $C$ -конец нейтрален. Заряженность  $N$ -конца приводит к его сильному отталкиванию от границы вода – гидрофобная поверхность. Тем самым вероятность взаимодействия с поверхностью звеньев цепи, привязанных к  $N$ -концу, уменьшается, что меняет адсорбционное взаимодействие всей цепи. При перевороте последовательности с  $N$ -концом оказываются связанными другие звенья, и изменение статвесов конфигураций, в которых близкие к  $N$ -концу звенья взаимодействуют с поверхностью, оказывается другим.

Для экспериментального исследования этого были синтезированы несколько зеркальных последовательностей (см. таблицу). Наряду с зеркальными последовательностями в таблице также приведены их экспериментальные и теоретические времена удерживания, полученные для модели цепи случайных блужданий  $BioLCCC$  в градиенте состава растворителя вода – ацетонитрил. При синтезе пептидов, наряду с целевыми зеркальными последовательностями, образуются также другие, дефектные последовательности с другими массами. Использование в качестве детектора масс-спектрометра позволяет точно отследить время выхода именно целевого пептида, настроив детектор на значение  $e/m$  его однозарядного или двухзарядного иона.

Последовательности зеркальных пептидов и их экспериментальные и теоретические времена удерживания  $t_R$

№	последовательность	$t_R$ эксп/теор	последовательность	$t_R$ эксп/теор
1	<i>ALQQQQQQQQQK</i>	16,6/16,1	<i>KQQQQQQQQQQLA</i>	17,9/17,3
2	<i>NPQNSSQSADGLR</i>	18,1/17,5	<i>RLGDASQSSNQPN</i>	17,1/16,4
3	<i>ILELDQFKGQQGQKR</i>	24,5/29,0	<i>RKQGQQGKFDLELI</i>	29,0/34,6
4	<i>KQQNQELQEQLR</i>	20,3/21,1	<i>RLQEQLQNQQK</i>	20,2/19,6
5	<i>FLITHNPTNATLNK</i>	25,7/31,0	<i>KNLTANTPNHTILF</i>	29,5/35,5

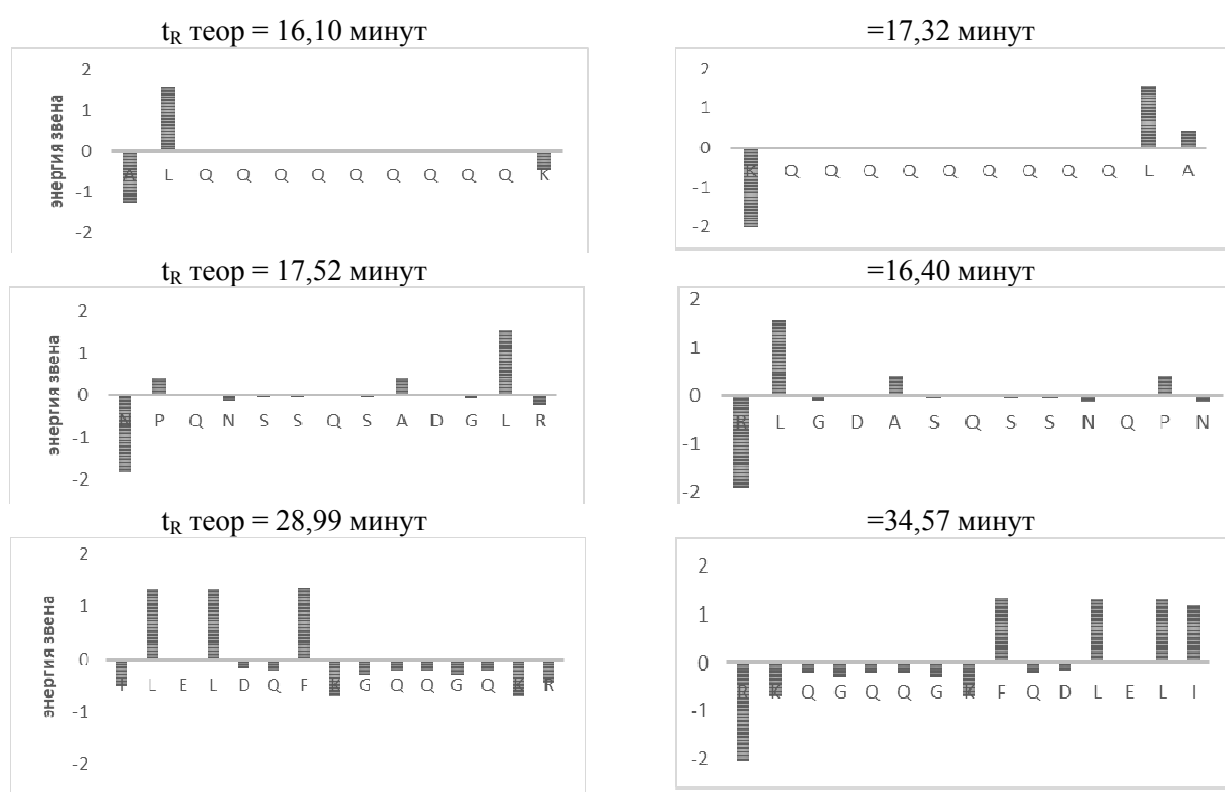


Рис. 1. Профиль энергии адсорбции звеньев относительно среднего значения для пептидов 1–3 (см. табл. 1) и расчетное время удерживания  $t_R$  для зеркальных последовательностей

Если построить профиль энергии взаимодействия звеньев вдоль цепи от *N*- к *C*-концу (рис. 1), то можно заметить его заметную асимметрию: сильно адсорбирующиеся звенья цепи при перевороте оказываются на разных концах. На основании этого можно сразу же качественно предсказать эффект от переворота: если сильно адсорбирующиеся звенья находятся вблизи нейтрального *C*-конца, то их вклад во взаимодействие всей цепи будет больше, тем самым, такая цепь будет адсорбироваться сильнее.

Результат расчета в рамках модели *BioLCCC* подтверждает такой вывод и неплохо коррелирует с результатами экспериментального разделения таких пептидов (рис. 2).

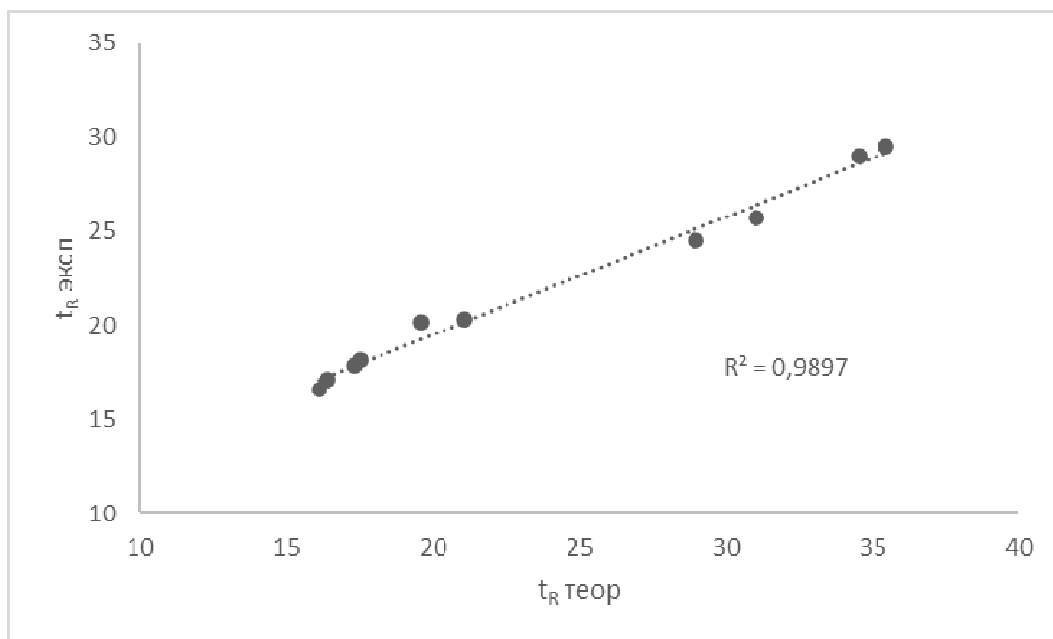


Рис. 2. Корреляция между экспериментальными и теоретическими временами удерживания  $t_R$  для зеркальных пептидов (см. табл. 1) в линейном градиенте растворителя вода–ацетонитрил с наклоном 0,8% ацетонитрила в минуту

Корреляция между экспериментальными и теоретическими данными указывает на то, что в пептидах с зеркальными последовательностями, по-видимому, преобладает физический фактор. Действительно, при таком перевороте соседи всех остатков не меняются, следовательно, возможный эффект соседа минимален, а средние характеристики таких пептидов близки.

Интересно отметить, что если проводить разделение при  $pH$  9, то, наоборот,  $N$ -конец становится нейтральным, а  $C$ - оказывается отрицательно заряженным. При этом, независимо от знака заряда, взаимодействие с границей раздела вода – гидрофобная поверхность все равно остается отталкивающим. В этом случае зависимость адсорбционного взаимодействия зеркальных текстов при  $pH$  9 становится противоположным по сравнению с  $pH$  2. В дальнейшем предполагается экспериментально проверить справедливость такого вывода.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ДВУХСТАДИЙНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Гринев В. Г., Крашенинников В. Г., Кудинова О. И., Мединцева Т. И.  
Новокшонова Л. А., Семенов А. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, vgg2003@hotmail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-45

Рассмотрены некоторые показатели структуры и механических свойств реакторных полимерных смесей и полученных методом полимеризационного наполнения полимерных композиционных материалов ПКМ, содержащих полиэтилен ПЭ с средней молекулярной массой  $MM \approx 1 \cdot 10^6$  г/моль и сверхвысокомолекулярный полиэтилен СВМПЭ с  $MM \approx 5 \cdot 10^6$  г/моль, в зависимости от условий, предшествующих анализу. Объекты исследования получены последовательной двухстадийной полимеризацией, позволяющей в широком диапазоне изменять  $MM$  синтезируемых полимеров и очередность их образования в реакционной среде [1–3]. Последовательная полимеризация — эффективный способ улучшения свойств СВМПЭ. Так, реакторные смеси СВМПЭ/ПЭ, полученные многостадийной полимеризацией показали повышенные ударные свойства по сравнению с механическими смесями и материалами на основе одного полимера [4].

В данной работе синтез ПКМ с двухслойным полимерным СВМПЭ/ПЭ покрытием на поверхности сферических частиц наполнителя алюминия Al (ПАД-1;  $d \approx 10$  мкм) выполнен таким образом, что СВМПЭ оказался промежуточным между поверхностью частиц наполнителя и ПЭ меньшей  $MM$ . Как было показано ранее [1], такое расположение полимерных составляющих, окружающих частицу наполнителя в ПКМ, позволило получить более высокие деформационно–прочностные характеристики материалов, чем при расположении полимеров в двухслойном покрытии в обратной по  $MM$  очередности.

Состав синтезированных композитов определен методом термогравиметрического анализа ТГА на дериватографе Q-1500 D и на приборе Netzsch 204 F1 в среде аргона при скорости нагревания  $10$  °С/мин.

Показатели механических свойств материалов определены на универсальной испытательной машине “Instron 3365” в режиме одноосного растяжения образцов (тип 5, эквивалентная длина 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262 (ISO 527-2: 2012) и ГОСТ 9550, при комнатной температуре ( $21 \pm 1$  °С) и различных скоростях деформирования образцов (0,02, 0,1, 1,0 и  $10,0$  мин<sup>-1</sup>). Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной  $\approx 1$  мм, полученных горячим

прессованием в пресс-форме закрытого типа. Статистическая обработка результатов испытаний образцов выполнена по ГОСТ 14359.

Исследование структуры — определение температуры плавления  $t_{пл1}$ , температуры кристаллизации  $t_{кр}$  и степени кристалличности к образцов выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК на приборе DSC Netzsch 204 F1 в среде аргона и скорости нагревания 10 °С/мин.

Показатель текучести расплава ПТР определяли по ГОСТ 16338-85 в режиме постоянной нагрузки (21.6 кг/см<sup>2</sup>) при 190 °С на капиллярном микровискозиметре ИИРТ 5.

Выполненные методом ДСК определения температуры плавления  $t_{пл1}$ , температуры кристаллизации  $t_{кр}$  и степени кристалличности к насцентных порошков СВМПЭ, ПЭ, реакторных смесей на их основе, а также наполненных Al полимеров и композитов показали наличие для каждого исследованного в данной работе образца только одного пика плавления и кристаллизации. В табл. 1 и 2 приведены полученные методом ДСК данные объектов исследования.

Измерения методом ДСК порошкообразных СВМПЭ, ПЭ и их реакторных смесей (см. табл. 1) показали некоторое повышение  $t_{пл1}$  по мере увеличения содержания СВМПЭ в полимерах, при этом  $t_{кр}$ , определенные по пикам кристаллизационного процесса, оказались практически одинаковыми.

Температуры плавления исследованных ПКМ близки, так же как и температуры кристаллизации (см. табл. 2). Кристалличности образцов ПКМ различаются незначительно, за исключением образца, содержащего 33 %(об.) Al.

Таблица 1. Температуры плавления и кристаллизации, степени кристалличности и ПТР для СВМПЭ, ПЭ и их реакторных смесей

Состав полимеров	Содержание СВМПЭ, %(масс.)	$t_{пл1}$ , °С	$\kappa_1$ , %	$t_{кр}$ , °С	ПТР, г/10 мин
СВМПЭ	100	148	59	121	0,06
СВМПЭ/ПЭ	80	146	67	121	0,03
СВМПЭ/ПЭ	20	144	61	121	0,15
ПЭ	0	144	64	121	0,20

Таблица 2. Температуры плавления и кристаллизации, степени кристалличности и ПТР для ПКМ

Состав композитов	Содержание Al		Содержание СВМПЭ, %(масс.)		$t_{пл1}$ , °С	$\kappa_1$ , %	$t_{кр}$ , °С	ПТР, г/10 мин
	%(масс.)	%(об.)	в ПКМ	в полимерном покрытии				
Al+СВМПЭ	72	47	28	100	141	67	121	не течёт
Al+СВМПЭ/ПЭ	59	33	11	27	140	52	120	0,30
Al+СВМПЭ/ПЭ	51	26	24	50	139	66	120	0,23
Al+ПЭ	64	38	0	0	139	66	120	0,22

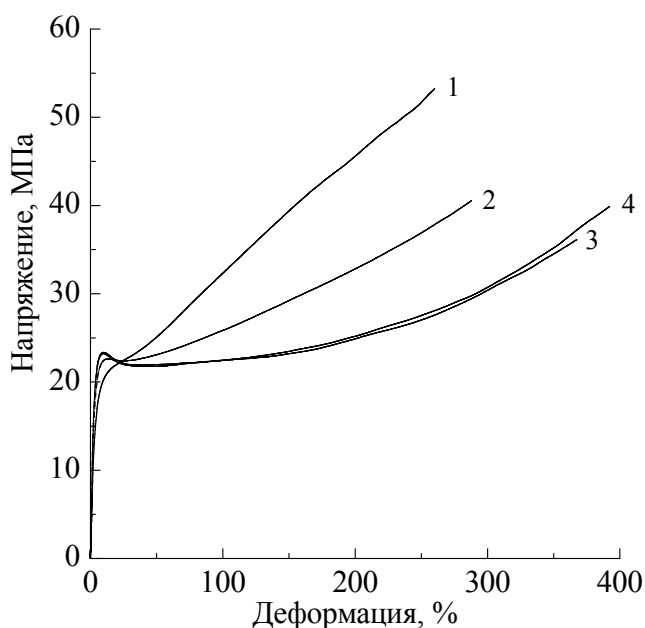


Рис. 1. Диаграммы растяжения образцов СВМПЭ, ПЭ и их реакторных смесей: 1 — СВМПЭ; 2 — СВМПЭ 80/20 ПЭ; 3 — СВМПЭ 20/80 ПЭ; 4 — ПЭ. Скорость траверсы: 1–50мм/мин

Двухслойное СВМПЭ/ПЭ покрытие оказало положительное влияние на текучесть материала ПКМ. Синтезированные ПКМ Al + СВМПЭ/ПЭ имели показатели текучести расплава ПТР выше, чем для ненаполненных СВМПЭ, ПЭ, их реакторных смесей и ПКМ Al + СВМПЭ и ПКМ Al + ПЭ.

Повышение текучести расплава наполненного 33 %(об.) Al композита по сравнению с текучестью расплава менее наполненного композита (с 26 %(об.) Al) может быть связано с значительным уменьшением содержания СВМПЭ в совместном с ПЭ полимерном покрытии частиц Al в композите (см. табл. 2). В общем полимерном покрытии образца ПКМ с 33 %(об.) наполнителя содержится 27 %(масс.) СВМПЭ, а образце ПКМ с 26 %(об.) Al содержится в совместном полимерном покрытии 50 %(масс.) СВМПЭ. В композиции с 33 %(об.) наполнителя и 27 %(масс.) СВМПЭ в совместном полимерном покрытии снижению степени кристалличности и вязкости расплава могла способствовать повышенная неоднородность в пограничной области слоев полимеров разных ММ в общем полимерном покрытии, из-за проникновения молекул образующегося на второй стадии полимеризации СВМПЭ в уже существующий слой ПЭ, покрывшего частицу наполнителя на первой стадии полимеризации. Большого эффекта снижения вязкости расплава ПКМ можно добиться за счет получения на первой стадии синтеза ПКМ полиэтилена более низкой ММ и изменения соотношения СВМПЭ/ПЭ в общем полимерном покрытии частиц наполнителя.

Деформационно–прочностные характеристики полученных прессованием при температуре 160 °С образцов ПЭ, СВМПЭ и реакторных смесей СВМПЭ/ПЭ с соотношением СВМПЭ/ПЭ 80/20 и 20/80, синтезированных в условиях аналогичных условиям синтеза исследованных в работе наполненных ПКМ, представлены на рис. 1.

Диаграммы на рис. 1 отражают постепенное изменение свойств от ПЭ, с явно выраженным пиком текучести, до СВМПЭ, у которого пик текучести практически отсутствует. Для СВМПЭ был определен условный предел теку-

части  $\sigma_{рты}$  и соответствующее ему удлинение  $\varepsilon_{рты}$ . Увеличение содержания СВМПЭ в реакторных смесях уменьшает модуль упругости при растяжении  $E_p$ , повышает прочность  $\sigma_{pp}$ , снижает относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_{pp}$ .

Результаты испытаний образцов ПКМ, охарактеризованных в табл. 2, при одноосном растяжении со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин на 1-м этапе (для определения  $E_p$ ) и 50 мм/мин на 2-м этапе (для определения остальных показателей) представлены в табл. 3. Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о решающем влиянии степени наполнения на величину  $E_p$  исследованных композитов с полимерным покрытием разных составов. Образцы наполненного 47 %(об.) Al композита, содержавшего в полимерном покрытии только СВМПЭ, показали наибольшую прочность, однако образцы ПКМ с 26 %(об.) Al и 50 %(масс.) СВМПЭ в общем с ПЭ полимерном покрытии частиц имели незначительно меньшую прочность, но при этом относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_{pp}$  многократно превосходило этот показатель других исследованных композитов.

Таблица 3. Характеристики механических свойств ПКМ

№	Образец	$E_p$ , МПа	$\sigma_{рты}$ , МПа	$\varepsilon_{рты}$ , %	$\sigma_{pp}$ , МПа	$\varepsilon_{pp}$ , %
1	Al (47 %(об.)) + СВМПЭ	1920±110	26,3±1,9	3,4±0,5	25,0±0,7	3,6±0,6
2	Al (26 %(об.)) + СВМПЭ/ПЭ	1490±160	21,2±0,4	3,5±0,1	23,2±0,6	390±4
3	Al (33 %(об.)) + СВМПЭ/ПЭ	1590±130	16,8±0,9	1,9±0,1	13,6±0,2	70±58
4	Al (38 %(об.)) + ПЭ	1960±80	21,2±1,4	2,2±0,2	17,7±0,8	3,1±0,4

Скоростной режим испытаний на растяжение оказал большое влияние на относительное удлинение при разрыве образцов всех исследованных ПКМ. Например, для полимеризационно наполненного композита Al+СВМПЭ, содержавшего 47 %(об.) Al, относительное удлинение при разрыве образцов при скорости деформирования образцов 0,02 мин<sup>-1</sup> (скорости траверсы 1 мм/мин) увеличилось в 100 раз по сравнению с  $\varepsilon_{pp}$  при скорости деформирования образцов 0,1 мин<sup>-1</sup> и 1,0 мин<sup>-1</sup> (210% вместо 2,1%).

Результаты исследования показали, что полученные методом полимеризационного наполнения композиционные материалы, содержащие двухслойное СВМПЭ/ПЭ покрытие на частицах наполнителя Al обладают улучшенными реологическими и деформационными характеристиками, а последовательная двухстадийная полимеризация обеспечивает получение таких совместных полимерных покрытий в ПКМ.

Влияние скорости деформирования образцов ПКМ Al+СВМПЭ/ПЭ, содержащего 26 %(об.) Al и 50 %(масс.) СВМПЭ в совместном с ПЭ полимерном покрытии частиц на деформационное поведение материала показано на рис. 2. Высоконаполненный (с 26 %(об.) наполнителя) ПКМ не уступает по предельным деформациям ненаполненным полимерам, синтезированным в аналогичных условиях и испытанных в тех же условиях.



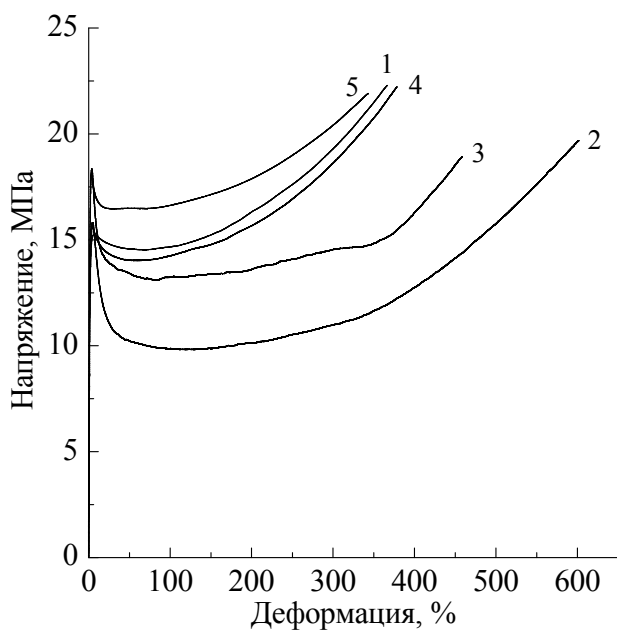


Рис. 2. Диаграммы растяжения образцов Al + СВМПЭ/ПЭ 26 %(об.) Al. Скорость траверсы: 1 — 1–50 мм/мин; 2 — 1–1 мм/мин; 3 — 5–5 мм/мин; 4 — 50–50 мм/мин; 5 — 500–500 мм/мин

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novokshonova L. A., Meshkova I. N., Ushakova T. M., Grinev V. G., Ladigina T. A., Gultseva N. M., Kudinova O. I., De Boer S. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. 87.
2. Ushakova T. M., Starchak E. E., Krasheninnikov V. G., Grinev V. G., Ladigina T. A., Novokshonova L. A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. 131.
3. Ushakova T. M., Starchak E. E., Gostev S. S., Grinev V. G., Krasheninnikov V. G., Gorenberg A. Ya., Novokshonova L. A. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. 137(38). P. 49121.
4. Ruff M., Lang R. W., Paulik C. // Macromol. React. Eng. 2013. 7. P. 328–343.

## СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА

Гриневиц Т. В.<sup>\*</sup>, Придатченко М. Л.<sup>\*\*</sup>, Виноградов Д. Б.<sup>\*\*\*</sup>, Булатов П. В.<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Российской академии наук, Москва, E-mail: grin@chph.ras.ru

<sup>\*\*</sup> Институт энергетических проблем химической физики им. В. Л. Тальрозе

Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,

Москва, Россия, e-mail: pridatchenkowl@gmail.com

<sup>\*\*\*</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, E-mail: lab42@mail.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-46

Целью настоящей работы являлось получение олигоэфирдиолов с повышенным содержанием функциональных групп. Данный класс соединений может рассматриваться в качестве полифункциональных сшивающих агентов, соединений для формирования концевых групп, а также для проведения реакций полимераналогичного превращения по функциональным группам полимерной цепи с целью создания материалов с новым комплексом свойств. В качестве объекта исследований была выбрана катионная полимеризация аллилглицидилового эфира (АГЭ) на каталитической системе  $\text{VF}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Нами было показано, что в этих условиях реакция полимеризации идет с образованием олигодиолов с полидисперсностью, не превышающей 1,1 [1]. Было установлено, что олигодиолы со временем переходят из вязкотекучего состояния в твердое. Из анализа ИК-спектров олигоэфирдиола АГЭ и образующейся после его отверждения пленки следовало, что процесс самопроизвольного отверждения связан, видимо, с образованием трехмерной полимерной сетки за счет межмолекулярного взаимодействия по двойной связи, сигналы от которой в ИК-спектре пленки практически отсутствуют.

Чтобы не допустить процесса сшивки, необходимо было либо вводить ингибитор, либо переводить двойную связь по реакции полимераналогичного превращения в иной вид функциональных групп, например, по реакции бромирования. Важно отметить, что бромирование наряду с предотвращением самопроизвольной сшивки олигоэфира должно приводить к удвоению реакционных групп в боковой цепи олигоэфира.

Реакция бромирования проводилась по двум методикам (1 и 2). По методике 1 в раствор олигоэфирдиола АГЭ ( $M = 819$ ) в хлористом метиле при  $0\div 5$  °С и перемешивании постепенно прикапывали раствор брома в хлористом метиле, Полученный раствор перемешивали при 5 °С в течение 2 ч, после чего оставляли реакционную смесь при комнатной температуре на 3 сут. и промывали 10%-ным водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Из раствора хлористый метилен отгоняли в вакууме. Выход: 91,4%. Найдено: С 26,84%; Н 3,90%.  $\text{C}_{42}\text{H}_{71}\text{Br}_{13}\text{O}_{15}$ . Вычислено: С 27,20%; Н 3,86%.

Во втором случае (методика 2) предварительной содовой обработки реакционной массы не было, и проводилась прямая отгонка растворителя без дополнительных операций. В этом случае выход продукта составил ~99%. Найдено: С 25,96%; Н 3,64%; Вг 58,21%.  $C_{44.04}H_{75.4}Br_{14.68}O_{15.68}$ . Вычислено: С 26,08%; Н 3,73%; Вг 57,82%.

Для исследования состава продуктов реакции, в работе был применен метод масс-спектрометрии. Данный метод в настоящее время широко применяется в медико-биологических работах и практически не используется в работах, связанных с синтезом полимеров. Измерения проводились на приборе "AmaZon SL" (Bruker Daltonics, Германия) в положительной моде. Ионизацию проводили методом электрораспыления при падении потенциала от 4000 до 500 В. Температура осушающего газа (азот) составляла 160 °С. Полимер растворялся в ацетонитриле.

На рис. 1 представлены масс-спектры олигодиола АГЭ, бромированного по методике (1) с ММ~ 800 и полидисперсностью 1.06 (методика синтеза и анализ олигодиола приведены в работе [1]). Из данных, представленных на рис. 1, было выделено и отнесено несколько серий пиков: 1 — пики полностью бромированного олигодиола с атомом Na (ММ звена 274,  $C_6O_2H_{10}Br_2$ ),  $m/z$ : 1137, 1411, 1680, 1955 ( $z = 1$ ) и 2 — пики полностью бромированного олигодиола с атомом калия,  $m/z$ : 436, 577, 714, 851, 989 ( $z = 2$ ), 3 — пики с недостатком одного атома брома с атомом Na,  $m/z$ : 1329, 1600, 1874 ( $z = 1$ ) и 4 — пики без одного атома Br с атомом калия,  $m/z$ : 536, 674, 810 ( $z = 2$ ); 5 — пики с недостатком двух атомов брома  $m/z$ : 477, 614, 751, 888, 1025 ( $z = 2$ ).

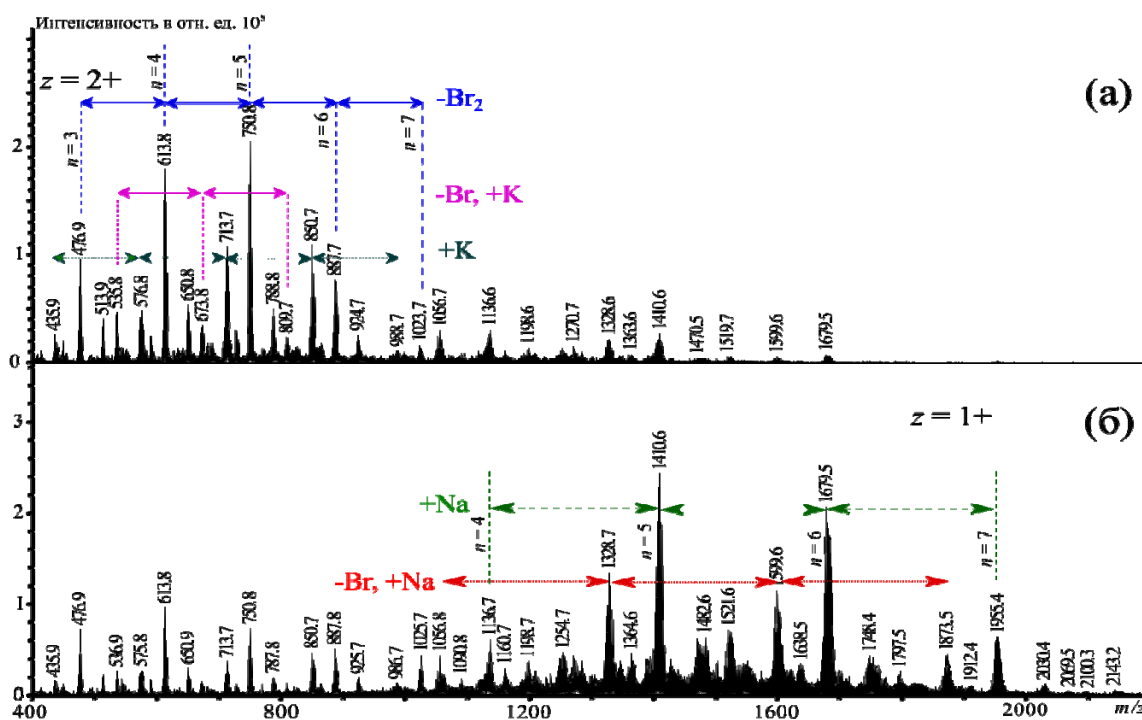


Рис. 1. Масс-спектр бромированного олигоэфирдиола аллилглицидилового эфира с ММ~ 800: (а) с зарядом  $z = 2$ ; (б) с зарядом  $z = 1$

Полученные результаты можно было бы отнести к неполному бромированию олигоэфирдиола АГЭ по методике 1. Однако проведенные нами исследования олигоэфиров до и после бромирования методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии (рис. 2) указывали на исчерпывающее присоединение брома по двойной связи (отсутствуют сигналы протонов углеродов кратной связи: двух дублетов в *цис*- и *транс*-положениях в 5,13 и 5,25 м.д. соответственно и мультиплета от  $\text{HC}=\text{C}$  в 5,86 м.д.). При этом появляется четкий мультиплет в области 4,53 м.д., характерный для  $\text{HC}-\text{Br}$ . Можно предположить, что за счет отщепления бромоводорода от макромолекул диола, имела место реакция циклодегидробромирования по крайним атомам брома и гидроксильным группам (схема, реакция (2)) с образованием в макромолекулах терминальных диоксановых и диоксипановых циклических фрагментов.

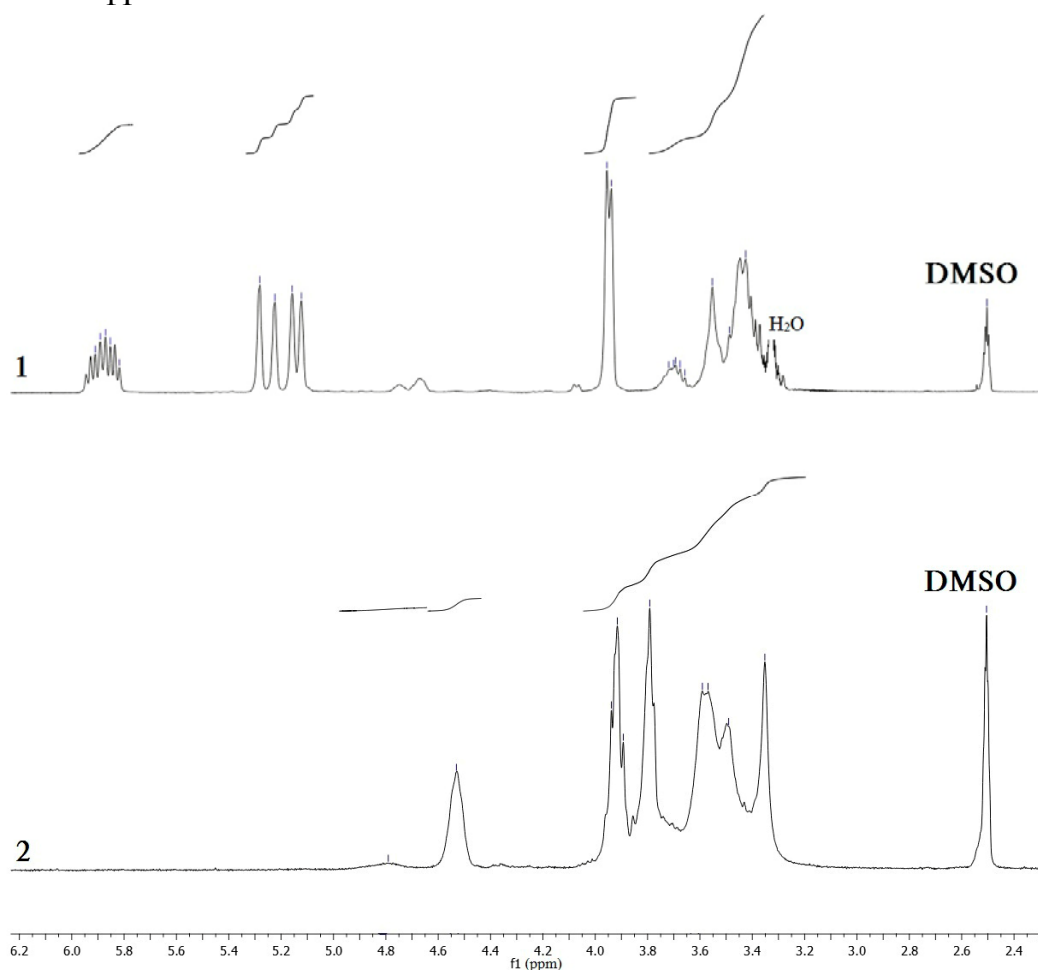
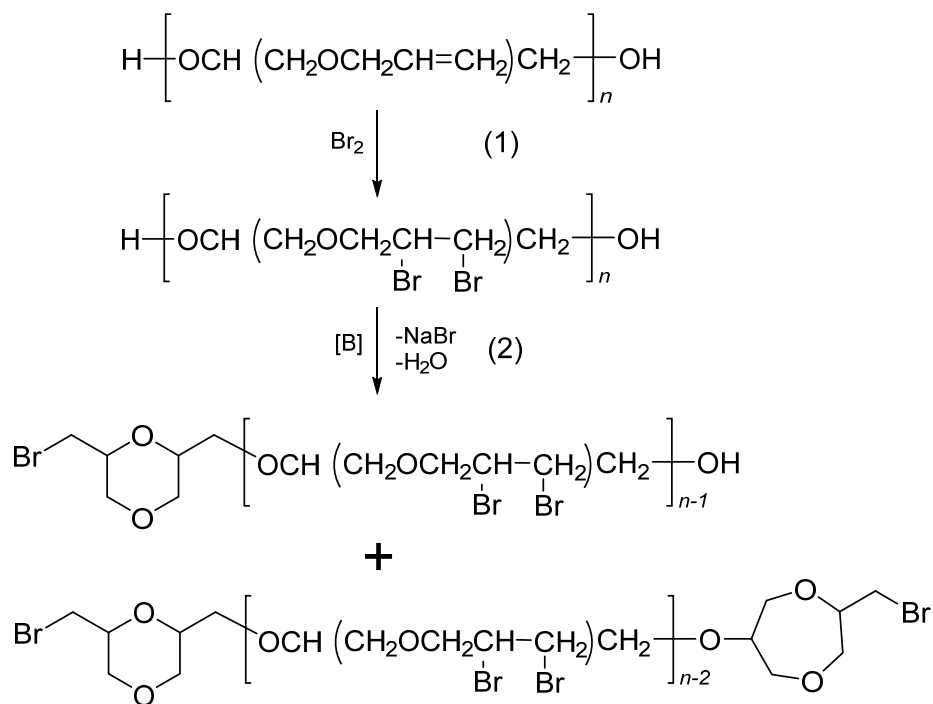


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  300.13 МГц в  $\text{DMSO}-d_6$  олиго-(аллилглицидилового эфира) (1) и олиго-(2,3-дибромпропилглицидилового эфира) (2)

Напротив, в случае бромированного олигомера по методике 2 из данных элементного анализа получены следующие значения: Br — 58,2, H — 3,64 и C — 26,0, что близко к их расчётным значениям: 57,7, 3,7 и 26,1. Таким образом, можно констатировать, что в случае отсутствия основной обработки бромированного олигомера процесс дегидробромирования не идёт и синтез завершается на стадии (1) (см. схему).



$$n = 7.02; 7.34$$

$$[\text{B}] = \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ aq.}$$

Схема

## ВЫВОДЫ

Определены условия полного бромирования олигодиола аллилглицидилового эфира с сохранением функциональности по ОН-группам, а именно: без предварительной содовой обработки реакционной массы путем прямой отгонки растворителя.

Получены олигоэфирдиолы с существенным ростом функциональных групп внутри молекулы за счет замены одной реакционной аллильной группы в боковой цепи олигомера на два реакционноактивных атома брома.

Показано, что в случае применения основной обработки бромированного олигоэфирдиола в продукте наблюдаются молекулы моноола и молекулы, не содержащие ОН-групп. Предположено, что их образование происходит по реакции дегидробромирования за счет отщепления одной или двух молекул бромоводорода от олигоэфирдиола с образованием в них диоксановых и диоксипановых циклических фрагментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриневич Т. В., Придатченко М. Л., Щеголихин А. Н. // Хим. физика. 2021. 12. С. 72.

# СТРУКТУРА И ЛОКАЛЬНЫЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ СШИВКИ

Ерина Н. А., Мединцева Т. И., Прут Э. В.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-47

Этилен-пропилен-диеновые эластомеры (СКЭПТ) играют важную роль во многих отраслях промышленности благодаря их высокой степени гибкости, отличным динамическим и надежным эксплуатационным характеристикам при отрицательных температурах. Структура, механические и реологические характеристики материалов определяются ММР, наличием пластификаторов и других наполнителей и плотностью сшивок эластомера. Для сшивания СКЭПТ чаще всего используют серную вулканизирующую систему, позволяющую контролировать кинетику сшивания и достичь желаемых результатов с меньшими затратами.

Для одновременного исследования поверхностной топографии, структуры и зондирования локальных физико-механических свойств широкого спектра материалов широко используется метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Основной принцип этой методологии заключается в регистрации различных сил взаимодействия между зондом, находящимся на конце упругой микроконсоли, и поверхностью исследуемого образца.

Теоретически и экспериментально подтвержденным методом количественного определения локальных механических свойств материалов стала индентация, в том числе с применением АСМ, названной наноиндентацией [1]. Метод основан на регистрации силовых кривых (СК) при непрерывном вдавливании индентора в образец. СК представляют зависимость глубины вдавливания ( $H$ ) от приложенной нагрузки ( $F$ ) (рис. 1). Площадь между кривыми нагружения и разгрузки отражает работу, затраченную на преодоление сопротивления материала при вдавливании индентора. Для расчета модуля упругости ( $E$ ) анализируют только верхний прямолинейный участок разгрузочной кривой по тангенсу его наклона, где материал упруго откликается в ответ на приложенную силу ( $F_{\text{макс}}$ ).

АСМ-исследованиям различных резиноподобных образцов, например, на основе ПП и СКЭПТ, посвящено большое количество публикаций. Однако морфологические особенности и кинетика сшивания индивидуальных СКЭПТ, исследованы не столь широко [2–4].

Целью данной работы было продемонстрировать возможности АСМ для исследования микроструктуры образцов СКЭПТ при различных степенях сшивки. Также задачей являлось проведение сравнительного количественного анализа значений макроскопического модуля упругости, полученного в результате одноосного растяжения образцов, и их локального модуля, определенного через процедуру наноиндентации.

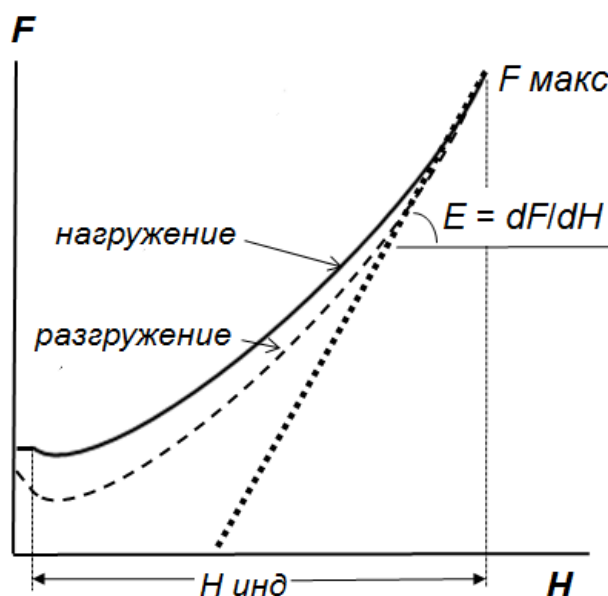


Рис. 1. Условная силовая кривая

В работе использовали коммерческий маслonaполненный СКЭПТ («Dutral TER 4535» от Polimeri Europa, Италия). Сшивающую систему на основе серы (*S*) вводили в каучук в пластографе «Brabender» (Германия) в течение 10 мин при 50 °С, а окончательную вулканизацию осуществляли в гидравлическом прессе при температуре 190 °С, давлении 10 МПа в течение 10 мин.

Макроскопические механические испытания образцов проводили методом одноосного растяжения на разрывной машине «Instron-3365» (Великобритания) при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Из наклона касательной к начальному линейному участку диаграммы «напряжение–деформация» определяли модуль упругости  $E$ , усредняя результаты по 10 образцам.

АСМ-исследования проводили при комнатной температуре с помощью сканирующего зондового микроскопа MultiMode<sup>TM</sup> и контроллера Nanoscope IIIA<sup>TM</sup> фирмы «Bruker NanoSurface Inc.» (США). Для получения предельно плоских поверхностей с низкой шероховатостью блочные образцы вулканизатов предварительно препарировали методом низкотемпературного микротомирования при –100 °С на приборе «Microstar» (Microstar Technology, США). Индентацию образцов осуществляли линейно в 15 точках. В работе использовали зонды с износостойким покрытием из карбида кремния симметричной параболической формы («TeamNanotec GmBH», Германия).

На рис. 2 представлены структурные изображения исследованных образцов СКЭПТ с различной степенью сшивки при различных разрешениях (а, б, в, а', б', в') и СК (г, д, е), полученные при наноиндентации в линию, указанную пунктиром на рис. 2, а', 2, б' и 2, в'. Видно, что парафиновое масло сегрегировано в виде темных по контрасту островков различной формы и размера (порядка десятков нанометров) в матрице каучука (рис. 2, а и 2, а'). При увеличении содержания *S* растет доля и размер светлых по контрасту доменов, соответствующих более вулканизированной части эластомера (рис. 2, б и 2, в). Кроме того, на рис. 2, в' визуализируются капле-

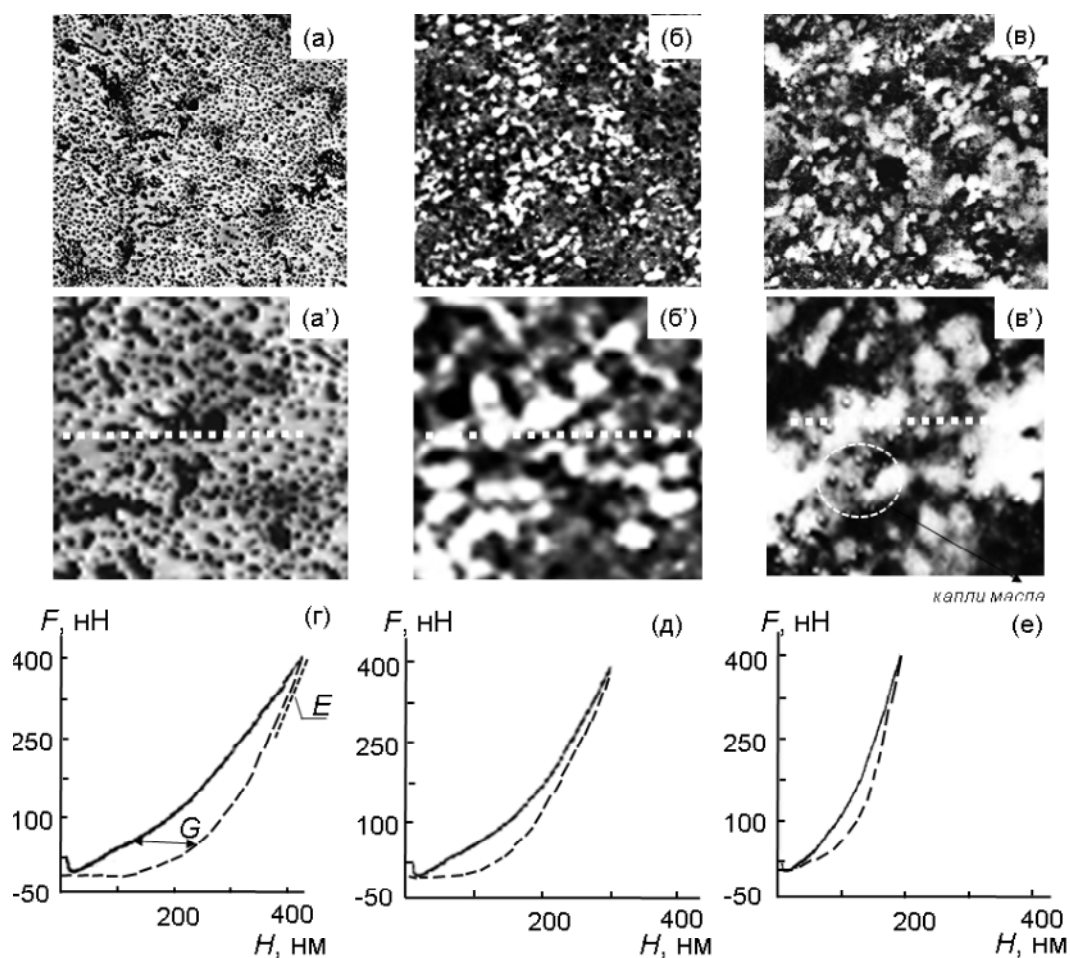


Рис. 2. АСМ фазовые структурные изображения СКЭПТ при содержании  $S$ : 0 (а, а'), 1 (б, б') и 2 мас.ч. (в, в'). Размеры изображений:  $10 \times 10$  мкм (а, б, в) и  $3 \times 3$  мкм (а', б', в'). Усредненные СК (г, д, е), полученные при наноиндентации в 15 точках, указаны как белые пунктирные линии

образные образования диаметром 50–100 нм (участок, выделенный пунктирным белым овалом), расположенные на поверхности и по периферии более сшитых доменов. Вероятно, эти образования являются каплями масла, которое выдавливается на поверхность при уплотнении трехмерной сетки в вулканизированном каучуке.

Рисунки 2, г, 2, д и 2, е демонстрируют усредненные по 15 точкам СК, сгенерированные в ходе линейной АСМ-индентации СКЭПТ. Видно, что при одинаковой силе нагружения  $F$  меняется профиль СК, глубина вдавливания зонда в образец ( $H$ ) и наклон разгрузочной кривой в ее верхнем линейном участке, который коррелирует с величиной модуля упругости. Следует также отметить, что все образцы в той или иной степени демонстрируют проявление так называемого упругого гистерезиса ( $G$ ), величина которого зависит от степени сшивки. Видно, что в несшитом более вязком эластомере гистерезис проявляется в большей степени, чем в вулканизированном каучуке, где диссипативные процессы протекают быстрее.

В табл. 1 обобщены характеристики материалов, полученные при анализе СК, такие как глубина вдавливания ( $H$ ), величина гистерезиса ( $G$ ), модуль упругости при одноосном растяжении образцов ( $E_p$ ) и модуль упругости, полученный при АСМ-наноиндентации ( $E_n$ ).



Таблица 1. Характеристики каучуков в зависимости от содержания  $S$ , полученные на основе анализа СК при наноиндентировании и из диаграмм «напряжение–деформация» при одноосном растяжении

$S$ , мас.ч.	$H$ , нм	$G$ , нм	$E_p$ , МПа	$E_u$ , МПа
0	400	98	$0,5 \pm 7\%$	$0,9 \pm 11\%$
1	300	75	$0,9 \pm 8\%$	$1,7 \pm 12\%$
2	180	35	$1,6 \pm 7\%$	$2,1 \pm 18\%$

Данные, приведенные в таблице, показывают ожидаемую тенденцию роста модуля упругости с увеличением степени сшивки. Однако следует отметить, что при наноиндентировании величины  $E_u$  и его статистического разброса превышают соответствующие характеристики, полученные при одноосном растяжении тех же образцов ( $E_p$ ). Такое расхождение, очевидно, связано с тем, что при макроскопических испытаниях образца измеряется его интегральный (объемный) модуль упругости. В противовес, при индентировании происходит локальное нагружение в областях поверхности с отличающимися упругими свойствами, что подтверждается наличием различного контраста на фазовых изображениях.

Таким образом, сравнительный количественный анализ усредненных значений модуля упругости, полученных в результате одноосного растяжения образцов и при их локальном зондировании методом наноиндентации, показал более высокие значения  $E_u$  по сравнению с  $E_p$ . Указана причина их расхождения, связанная с различным механизмом деформирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Landingham M. R., McKnight S. H., Palmese G. R., et al.* // J. Adhesion. 1997. 64. P. 31.
2. *Lim J., Park J. I., Park J. Ch., et al.* // Elastom. Comp. 2017. 52(1). P. 35.
3. *Belhaoues A., Benmesli S., Riahi F.* // J. Elastom. Plast. 2020. 52(8). P. 728.
4. *Мединцева Т. И., Жорина Л. А., Кузнецова О. П. и др.* // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. 1. С. 123.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПЛА И ПГБ, А ТАКЖЕ ИХ СМЕСЕЙ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ.

Ермолаев И. М., Прут Э. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, ivermolm@gmail.com*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-48

Создание композиций на основе полимеров различных классов с целью получения композиционных материалов, устойчивых к растворению в определенных средах, вызывает повышенный интерес.

В последние годы проводились работы по исследованию полимерных композиционных материалов на основе полиэфиров: полилактида (ПЛА) и поли(3-гидроксibuтирата) (ПГБ). ПЛА и ПГБ являются биоразлагаемыми полимерами на основе возобновляемого природного сырья, что обуславливает постоянно возрастающий к ним интерес.

Полимерные нанокомпозиты могут быть получены различными способами, однако в ряде случаев возникает ряд проблем, препятствующих созданию композиций. В данной работе для изучения среднего размера частиц был использован метод растворения полимеров в растворителе.

В растворах могут протекать весьма непростые взаимодействия растворенного вещества с растворителем, приводящие, в зависимости от их свойств к образованию, в одних случаях дипольных сольватов, в других — к диссоциации сольватированных ионов, а в некоторых случаях к образованию ассоциированных частиц в виде ионных пар, тройников или еще более сложных ассоциатов.

Сольватационные эффекты возникают в результате взаимодействия молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Характер подобных взаимодействий частично электростатический, частично химический. Природа сольватационных эффектов определяется свойствами растворенных частиц и, в большей степени, свойствами растворителя. Время жизни образовавшихся сольватов определяется характером и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий; даже в случае сильного взаимодействия время жизни отдельного сольвата мало из-за непрерывного обмена частицами в сольватной оболочке.

Также в растворах могут образовываться ассоциаты – неустойчивые группы (димеры, тримеры), в которых молекулы связаны ван-дер-вальсовыми, диполь-дипольными и другими силами, взаимодействиями с переносом заряда, включая водородную связь. Ассоциатами называют такие упорядоченные образования, которые состоят из одинаковых молекул (мономерных звеньев).

Для измерения размеров наночастиц используется метод динамического рассеяния света. Метод основан на классической теории Рэлея рассеяния света малыми частицами в газах. Существует два основных метода исследования рас-

сеяния света: статическое и динамическое. В экспериментах по статическому светорассеянию наблюдается усредненная (по времени) интенсивность света раствором. Анализ угловых и концентрационных зависимостей позволяет получить информацию о размерах рассеивающих центров. Динамическое светорассеяние, в свою очередь позволяет определить время жизни флуктуации концентрации.

В данной работе применялся метод статического светорассеяния для определения влияния пластической деформации на средний размер частиц для полимерных систем, содержащих различные соотношения концентраций ПЛА и ПГБ (25/75, 50/50, 75/25). Первая серия образцов не подвергалась обработки под высоким давлением, а вторая подвергалась пластическому деформированию под давлением 2 ГПа. Далее исследуемые образцы растворяли в хлороформе в соотношении 1 : 5. Этим раствором заполняют измерительную кювету и помещают в кюветное отделение. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Средний размер частиц исходных образцов и образцов после твердофазного модифицирования

Исследуемый образец	Средний размер частиц, нм
ПЛА исходный	65,85
ПЛА 20–500	56,49
ПГБ исходный	242,7
ПГБ 20–500	266,6
ПЛА/ПГБ 50/50 исходный	726,6
ПЛА/ПГБ 50/50 20–500	115
ПЛА/ПГБ 75/25 исходный	8800
ПЛА/ПГБ 75/25 20–500	133,45
ПЛА/ПГБ 25/75 исходный	643,4
ПЛА/ПГБ 25/75 20–500	160

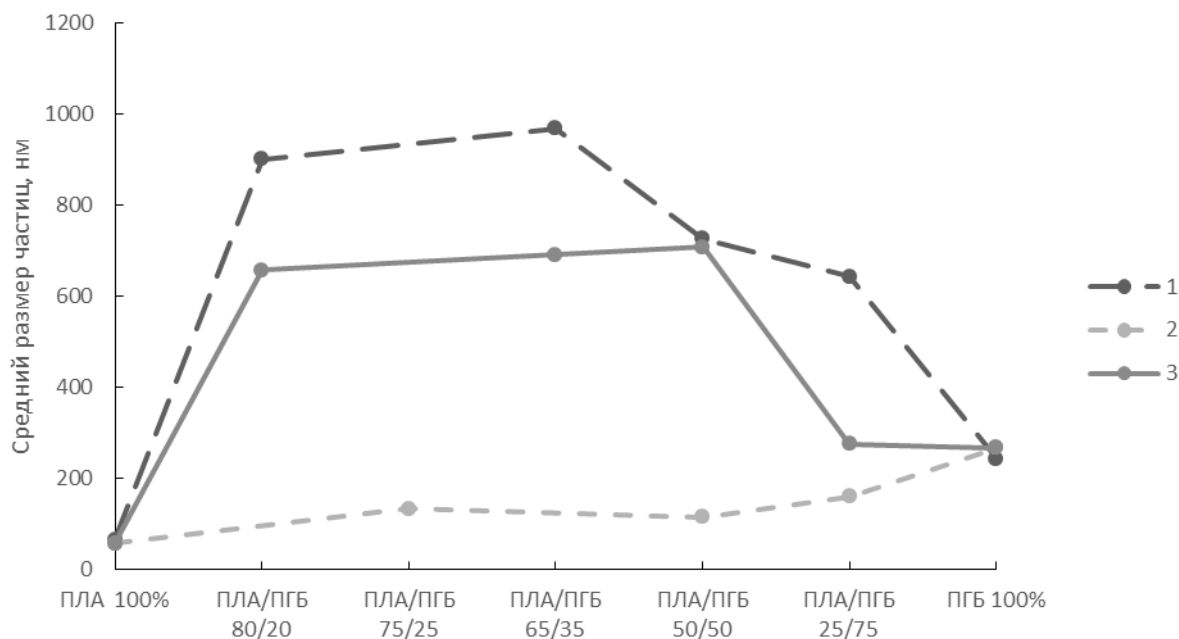
Из-за полученного большого значения размера у исходного образца ПЛА/ПГБ с соотношением 75/25 были взяты две проверочных точки 80/20 и 65/35. В результате получились следующие значения: 902 нм для соотношения 80/20 и 969 нм для соотношения 65/35.

Также были измерен средний размер частиц для смесей ПГБ/ПЛА разной концентрации в случае, когда индивидуальные полимеры подвергались обработке под давлением по-отдельности, после чего растворялись в хлороформе. В табл. 2 приведены результаты исследований.

Для концентрации ПЛА/ПГБ 75/25 также были взяты две проверочные точки из-за полученного большого значения. Как и в прошлом случае, проверочными концентрациями были 80/20 и 65/35. В результате получились следующие значения: 658 нм для соотношения ПЛА/ПГБ 80/20, 692 нм — для соотношения 65/35.

Таблица 2. Средний размер частиц для смесей ПГБ/ПЛА в случае твердофазного модифицирования индивидуальных полимеров с последующим их растворением

Исследуемый образец	Средний размер частиц, нм
ПЛА/ПГБ 50/50	707,9
ПЛА/ПГБ 75/25	4000
ПЛА/ПГБ 25/75	274,9



Концентрационная зависимость для образцов без обработки (1), образцов после совместного твердофазного модифицирования (2) и смеси полимеров после индивидуального твердофазного модифицирования (3)

В результате проведенных исследований были получены три зависимости размера частиц от концентрации полимеров, представленные на рисунке.

Как видно из рисунка, после совместного твердофазного модифицирования средний размер частиц заметно уменьшился по сравнению с образцами без обработки. В свою очередь отдельная обработка полимеров не сильно повлияла на средний размер частиц, а в случае соотношения 50/50 и вообще показало близкое значение. Можно сделать вывод, что при совместной модификации помимо внешнего воздействия присутствует и внутреннее, достигаемое за счет перетирания частичек полимеров друг о друга.

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ ПОЛИУРЕТАНОВ

Забалов М. В., Левина М. А., Тигер Р. П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, zabalov@chph.ras.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-49

Процесс производства полиуретанов из гидроксилсодержащих олигомеров и изоцианатов в экологическом отношении далеко небезупречен, что связано с высокой токсичностью последних, которые получают путем фосгенирования первичных аминов. По этой причине в последнее время являются весьма актуальными исследования по разработке альтернативных способов бесфосгенного синтеза изоцианатов и производства самих полиуретанов без использования изоцианатов. Наиболее перспективным путем синтеза новых уретанов является реакция первичных аминов с циклокарбонатами (Схема 1). Олигомеры с концевыми циклокарбонатными группами обычно получают из эпоксидных или гидроксилсодержащих предшественников. Для зеленой химии полиуретанов важно также, что подобные олигомеры можно получать из возобновляемого растительного сырья.

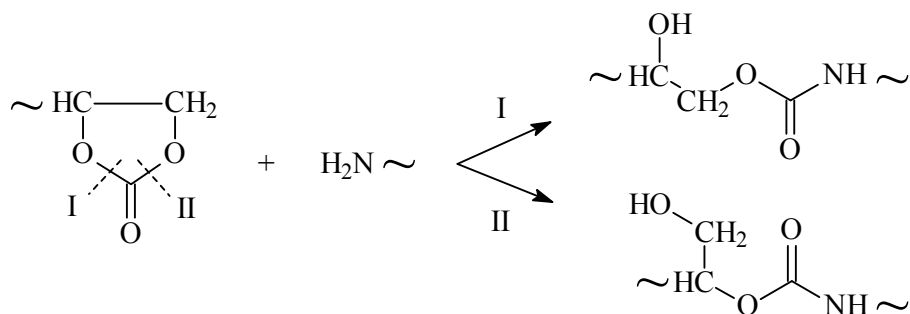


Схема 1

Для промышленного применения данной реакции необходимо установить факторы, влияющие на реакционную способность циклокарбонатных групп в мономерах в зависимости от их строения. Нами ранее было установлено, что на реакционную способность с одной стороны влияет индуктивный эффект заместителя при циклокарбонатной группе (заместители обладающие –I эффектом ускоряют реакцию). С другой стороны наличие в молекуле или в среде протекания реакции протонодонорных групп приводит к еще большему снижению энергии активации и ускорению процесса. Доноры протонов могут или сольватировать реакционный центр, компенсируя избыточную электронную плотность на гетероатомах реакционного центра или встраиваться в цикл переноса протона от амина к алкоксигруппе; последнее особенно эффективно для ускорения реакции.

Настоящая работа посвящена сравнительному изучению реакционной способности циклокарбонатных групп в новых олигомерах и модельных соединениях с различной длиной алкильной цепи в гидроксильном заместителе при взаимодействии с метиламином и кинетических закономерностей соответствующих реакций. Для ряда мономеров путем квантово-химических расчетов (РВЕ/ТZ2Р) исследована зависимость энергии активации аминолита циклокарбонатов от длины алкильной цепи протондонорного заместителя в молекуле.

Аминолиз циклокарбонатов протекает по двум параллельным каналам с участием одной и двух молекул амина. Поскольку для всех ранее исследованных замещенных циклокарбонатов вклад канала с участием двух молекул амина в суммарную скорость реакции является основным даже при низких концентрациях амина мы проводили квантово-химические расчеты именно этого пути реакции. Профили поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для реакций аминолита замещенных циклокарбонатов представлены на рис. 1, а структуры наиболее устойчивых изомеров переходных состояний на рис. 2.

Из полученных данных следует, что наиболее эффективное участие гидроксильной группы в катализе процесса переноса протона от амина к алкоксигруппе возможно только при длине алкильной цепи в три атома углерода, поскольку только в этом случае образуется не напряженный 8-членный цикл переноса протона. В системе с гидроксильным заместителем, включающей два атома углерода в заместителе, образуется напряженный 8-членный цикл переноса протона и энергия такой структуры практически равна энергии структуры переходного состояния с участием двух молекул амина в процессе переноса протона с слабой сольватацией гидроксильной группой алкоксильного атома О.

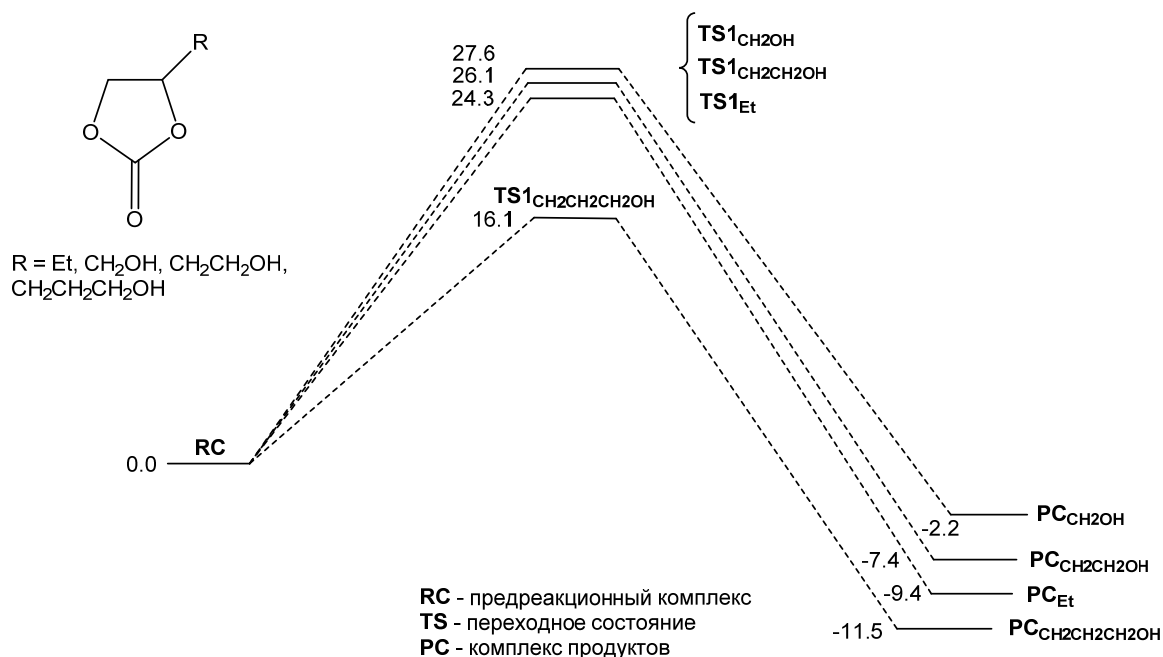


Рис. 1. Профили ППЭ реакций аминолита ряда замещенных циклокарбонатов; цифры (энергии активации и комплексообразования) приведены на диаграммах в ккал/моль

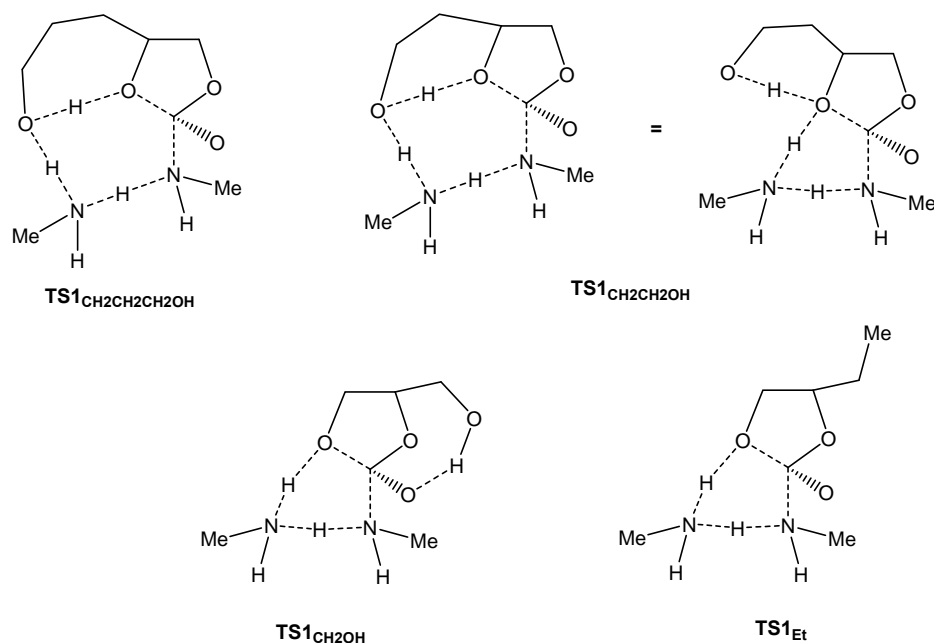


Рис. 2. Структуры переходных состояний аминолиза замещенных циклокарбонатов

Реакция аминолиза циклокарбоната с коротким гидроксиметильным заместителем наименее выгодна, в том числе и потому, что наличие слабосольватированной гидроксигруппы в структуре увеличивает ее энергию в неполярной среде или в газовой фазе. При этом ее участие в цикле переноса протона возможно только в межмолекулярном процессе.

Для циклокарбонатов с этильным, гидроксиметильным и 2-этилгексилоксиметильным заместителями были изучены кинетические закономерности реакции циклокарбонатных групп с *n*-бутиламином в диметилсульфоксиде методом ИК-Фурье спектроскопии. При концентрациях циклокарбоната ( $1,5\text{--}5,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в избытке амина в интервале  $0,2\text{--}0,7$  моль/л реакция протекала по псевдо-первому порядку до 100% превращения.

Зависимости наблюдаемой константы скорости  $k_{\text{набл}}$  от концентрации амина  $\text{RNH}_2$ , описываются уравнением:  $k_{\text{набл}} = k_1 [\text{RNH}_2] + k_2 [\text{RNH}_2]^2$ , где  $k_1$  и  $k_2$  — эффективные константы скорости реакции второго порядка с участием одной и двух молекул амина.

Согласно полученным данным скорости реакций циклокарбонатов с гидроксиметильным и 2-этилгексилоксиметильным заместителями одинаковы ( $k_1 = 0,35 \cdot 10^{-4}$  л/(моль·с),  $k_2 = 0,6 \cdot 10^{-5}$  л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)), что подтверждает отсутствие каталитического содействия OH-группы в процессе при наличии короткой алкильной цепочки. Следует отметить, что скорость реакции этилзамещенного циклокарбоната ( $k_1 = 0,1 \cdot 10^{-4}$  л/(моль·с),  $k_2 = 0,24 \cdot 10^{-5}$  л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)) значительно ниже, а энергия активации выше, чем следует из теоретических расчетов.

# МЕТОД ДТА В ИССЛЕДОВАНИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ И АМФИФИЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Зархина Т. С., Садыкова О. В., Курьянова А. С., Аксенова Н. А.,  
Соловьёва А. Б.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-50

В данной работе для выявления возможных взаимодействий между фотосенсибилизаторами (ФС) разной природы (порфирином, хлорином и красителем флуороновой природы) и амфифильными полимерами (АП) был использован метод ДТА. Ранее было показано, что в присутствии АП возрастает активность указанных ФС в фотогенерации синглетного  $^1\text{O}_2$  кислорода в водных средах. Были также изучены  $^1\text{H}$  ЯМР – спектры димегина, полимеров (ПВП и плюроники) и систем димегин–АП в  $\text{D}_2\text{O}$ . При этом наблюдался сдвиг сигналов *мезо*-протонов порфиринового цикла и остатков пропионовой кислоты в молекуле ДМГ в слабое поле, а также сдвиг сигналов протонов гидрофобных фрагментов полимеров в сильное поле (по сравнению с положениями сигналов в спектрах исходных компонентов). Это свидетельствовало об агрегации исходно ассоциированных в растворе молекул ДМГ и образовании комплексов ДМГ–полимер. Однако изменений в электронных спектрах поглощения ФС в присутствии АП практически не было. В связи с указанным недостатком информации о возможном комплексообразовании в системе ФС–АП и была поставлена данная работа.

В качестве ФС использовали водорастворимые ФС — порфирин — ди-натриевая соль протопорфирина IX (димегин, ДМГ), хлорин — натриевая соль хлорина е6 (Хл) и краситель — бенгальский розовый (БР). В качестве АП использовали плюроник F127 (ММ 14,6 кДа) и поливинилпирролидон (ПВП, ММ 40 кДа). Получали раствор, содержащий  $5 \times 10^{-6}$  М ФС и  $5 \times 10^{-4}$  М АП. Образцы (в виде полимерных пленок) для ДТА получали, испаряя полученные водные растворы ФС–АП, а также растворы индивидуальных компонентов на стеклянных подложках и высушивая их на воздухе в течение 4–5 дней при комнатной температуре. В качестве образцов сравнения использовали сухие смеси ФС–АП, полученные смешением в шаровой мельнице. Дифференциальный термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 фирмы NETTZN. Навески образцов составляли 5–6 мг. Процесс деструкции полимеров проводили на воздухе при скорости потока газа 20 мл/мин и линейной скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Изменения потери массы регистрировались с точностью до  $10^{-3}$  мг, относительная погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1,5^\circ\text{C}$ , тепловых эффектов  $\pm 3\%$ . Процесс деструкции описывали зависимостями потери массы (ТГ), скорости потери массы (ДТГ) и тепловых эффектов (ДСК) от температуры. Были определены: температура



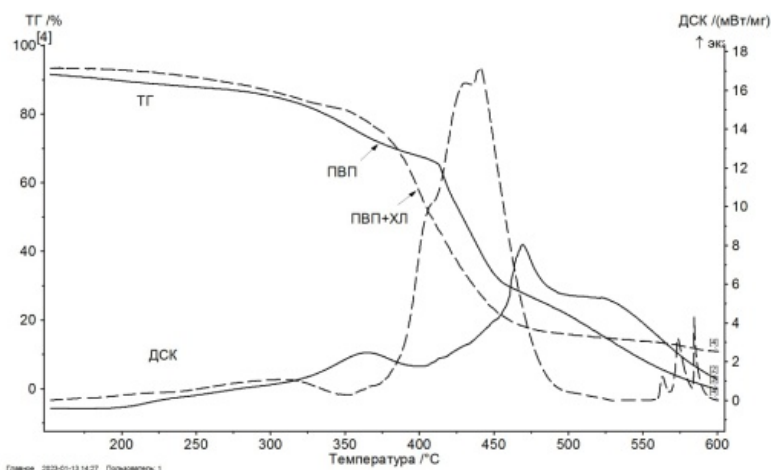
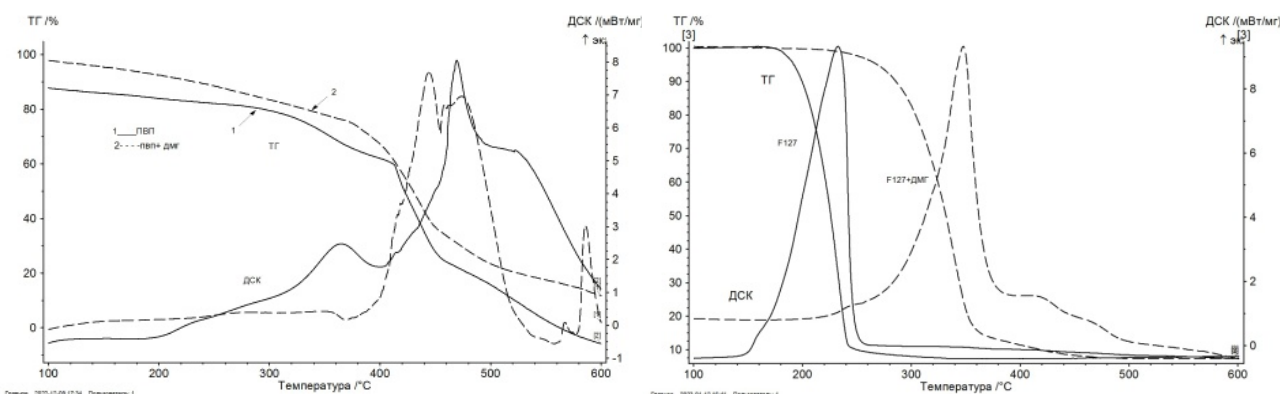


Рис. 1. Кривые ТОД ПВП и его композиций с ХебNa

начала потери массы ( $T_{\text{нпм}}$ ), массы ( $T_{50\% \text{нпм}}$ ), температура начала окисления ( $T_{\text{но}}$ ), суммарный тепловой эффект процесса ( $Q$ , кДж/г), максимальная скорость потери массы ( $W_{\text{макс}}$ ).

Оказалось, что ПВП, очевидно, взаимодействует с порфириновым и хлориновым ФС. Так, в системах ХебNa–ПВП температура начала деструкции возрастает по сравнению с чистым ПВП (рис. 1)

Кроме того, как следует из рис. 1, на кривой ДСК пленки (ХебNa–ПВП<sub>пленка</sub>) появляется новый интенсивный экзопик с максимумом при  $T = 446$  °С. Температура начала потери массы при деструкции пленки ХебNa–ПВП<sub>пленка</sub> более чем на 40 °С выше температуры начала потери массы при деструкции ПВП ( $T_{\text{нпм}} \text{ ПВП} = 300$  °С,  $T_{\text{нпм}} \text{ ХебNa-ПВП} = 346$  °С). Следует отметить, что при деструкции смесевой композиции ХебNa–ПВП<sub>смесь</sub> указанных изменений процесса ТОД ПВП не наблюдается, кривые ТГ и ДСК идентичны кривым для ТОД ПВП, что, очевидно, свидетельствует о формировании именно в водном растворе устойчивого комплекса ХебNa–ПВП.



(а)

(б)

Рис. 2. Кривые ТОД систем ДМГ–ПВП (а) (1 — ПВП; 2 — ДМГ–ПВП<sub>пленка</sub>) и кривые ТОД F127 и его композиций с ДМГ (б)

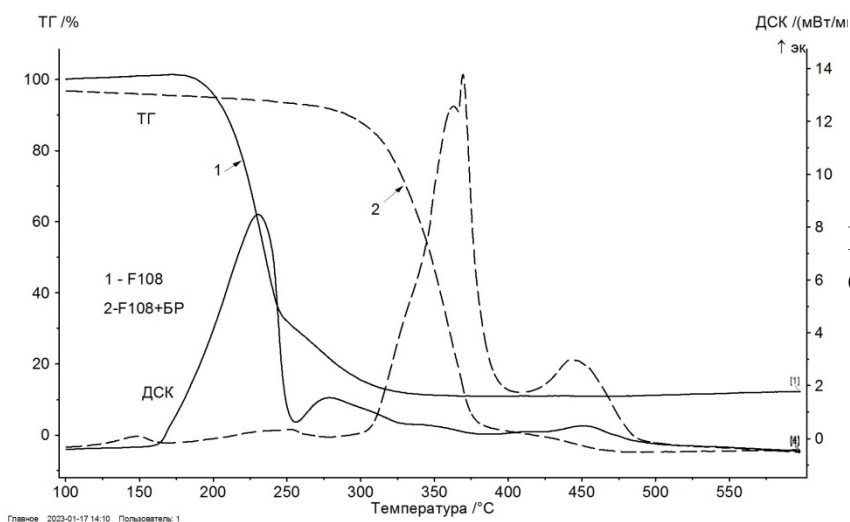


Рис. 3 Кривые ТОД F108 и его композиций с БР

Аналогичное появление нового, высокотемпературного экзопика с максимумом при  $T = 436$  °С отмечается на кривой ДСК пленки ДМГ–ПВП, при этом исчезает экзопик в области температур 300–400 °С (рис. 2, а). Очевидно, такое изменение процесса деструкции ПВП указывает на взаимодействие в водном растворе между ДМГ и ПВП с образованием устойчивого комплекса ДМГ–ПВП. В то же время с плуроником F 127 димегин проявляет себя, как сильный ингибитор.

Температура начала потери массы возрастает почти на 100 °С (рис. 2, б) Так же как сильный ингибитор процесса ТОД плуроника F 108 проявляет себя краситель бенгальский розовый (рис. 3). Температура начала потери массы при деструкции системы F 108+ БР возрастает с  $T = 200$  до 300 °С. С ПВП краситель бенгальский розовый образует более термостойкую систему.

Таким образом, данные ДТА указывают на разное поведение ФС в комплексах с ПВП и плуроником, что позволяет судить об образовании комплексов ФС–АП в каждом отдельном случае.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Зоткин М. А., Алентьев Д. А., Возняк А. И., Лунев\* И. В., Бермешев М. В.

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

*\*Казанский Федеральный университет, Институт Физики, Казань*

*E-mail: zotkin@ips.ac.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-51

Разработка новых изоляционных материалов является актуальной задачей микроэлектроники. Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью позволяют увеличить максимально возможное количество электронных компонентов в единице объема без возникновения паразитной емкости. Большим классом материалов для этих целей являются полимерные диэлектрики. Знание взаимосвязей между строением полимера и его свойствами существенно ускоряет процесс разработки целевого материала с заданными характеристиками. Одним из перспективных направлений макромолекулярного дизайна полимерных диэлектриков является получение материалов с высокой долей свободного объема, которого можно добиться либо увеличением жесткости основной цепи полимера, либо введением объемных боковых заместителей. Аналогичный подход применяется и при создании высокопроницаемых материалов в мембранном газоразделении, что позволяет рассматривать высокопроницаемые полимеры также в качестве потенциальных диэлектриков.

Ранее нами было показано, что полинорборнены с карбоциклическими заместителями обладают высоким уровнем газопроницаемости. Ряд данных полимеров обладает достаточно высокой долей свободного объема ( $FFV > 16\%$ ), а также термостойкостью ( $T_{разл.} > 300^\circ\text{C}$ ) и оптической прозрачностью. Кроме того, эти полимеры не содержат полярных групп, что так же должно способствовать более низкой диэлектрической проницаемости за счет уменьшения влагопоглощения. Мономеры для данных материалов могут быть легко получены по реакции Дильса–Альдера из доступного сырья (дициклопентадиен, норборнадиен и пр.). Далее возможно провести полимеризацию по двум основным механизмам: метатезисному и аддитивному, получив при этом два совершенно разных по своим свойствам полимера (рис. 1). Всё это позволяет рассматривать

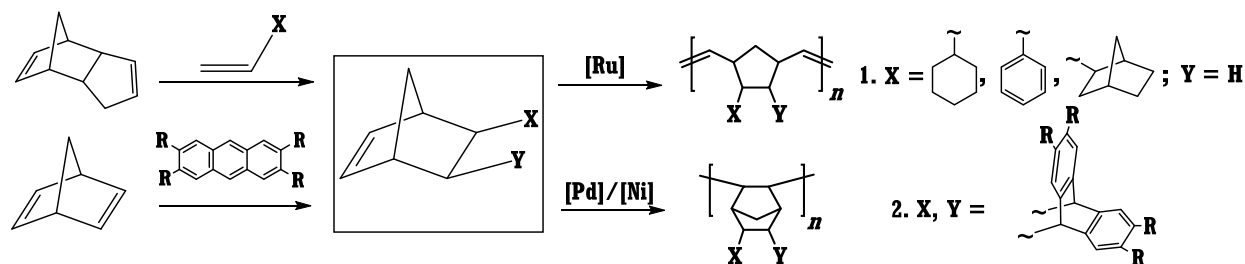


Рис. 1. Синтез и полимеризация норборненов с карбоциклическими заместителями

полиноборнены с карбоциклическими заместителями в качестве интересных объектов для систематического исследования диэлектрических свойств и создания на их основе материалов с низкой диэлектрической проницаемостью и хорошими эксплуатационными характеристиками.

В данной работе впервые систематически изучены диэлектрические свойства серии метатезисных и аддитивных полиноборненов с различными карбоциклическими заместителями (циклогексильный, норборнанильный, антраценовый и пр.). Проведенные исследования диэлектрических свойств полученных полиноборненов позволят выявить важные закономерности «структура–свойства» и на основе выявленных корреляций выработать стратегию по направленному созданию новых полимеров с заданными свойствами.

# РЕГУЛИРОВАНИЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В МАССЕ

Клямкина А. Н., Недорезова П. М., Аладышев А. М., Ришина Л. А.  
 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
 Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
 Российской академии наук, Москва, [klyatkina@chph.ras.ru](mailto:klyatkina@chph.ras.ru)

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-52

Работа посвящена изучению влияния комбинации внешних доноров различного типа на активность и стереоспецифичность титан-магниевого катализатора при полимеризации пропилена в жидком мономере. Титан-магниевый катализатор (ТМК)  $TiCl_4/D_1/MgCl_2$ ,  $D_1$  – смесь дибутилфталата с этилбензоатом, содержание Ti — 2,9 %(масс.). Реакцию проводили при температуре 70 °С с  $AlEt_3$  в качестве сокатализатора.

В качестве внешних доноров использовали циклогексилметилдиметоксисилан ( $D_1$ ), в присутствии которого при 70 °С с высоким выходом образуется высокомолекулярный изотактический полипропилен и 2,6-диметилпиридин ( $D_2$ ), применение которого в полимеризации пропилена приводит к образованию полипропилена с большим количеством синдиотактических последовательностей [1]. Доноры вводили как индивидуально, так и совместно. Совместное введение доноров осуществляли двумя способами: одновременно и последовательно, в ходе полимеризации. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 при индивидуальном введении доноров активности обеих каталитических систем близки. В обоих случаях изменение каталитической активности в процессе полимеризации носит ярко выраженный нестационарный характер. Совместное введение доноров, как одновременное, так и последовательное, приводит к снижению активности каталитической системы более чем в 2 раза. Соотношение  $D_2/D_1$  на активность системы практически не влияет.

Таблица 1. Активность каталитических систем ТМК/ $AlEt_3/D_1$  и ТМК/ $AlEt_3/D_2$

№	Кат., г	Al/ $D_1$ , моль/моль	Al/ $D_2$ , моль/моль	$D_2/D_1$ , моль/моль	Время, мин	Активность, кг ПП/г Кат·ч
Индивидуальное введение доноров						
1	0,009	20	—		61	5,0
2	0,008	—	15		95	5,5
Совместное введение доноров (одновременно)						
3	0,014	22	22	1,0	61	2,8
4	0,016	10,0	2,2	3,5	43	2,6
Совместное введение доноров (последовательно)						
5	0,023	20	3	6,7	61	2,4
6	0,018	21	10	2,0	80	2,8

Таблица 2. Структурные параметры образцов ПП

№	$D_{998}/D_{973}, \%$	$D_{841}/D_{973}$	$D_{841}/D_{1170}$	$K, \%$
1	83	0,67	0,74	61
2	40	0,37	0,46	35
3	80	0,64	0,73	60
4	69	0,56	0,68	57
5	71	0,59	0,70	58
6	44	0,40	0,51	39

Анализ ИК-спектров образцов ПП, синтезированных в присутствии индивидуальных доноров, позволяет заключить, что микроструктура этих полимеров различна (табл. 2). Полимер, полученный в присутствии донора  $D_1$  (опыт 1), представляет собой типичный изотактический ПП. Параметры стереорегулярности  $D_{998}/D_{973}$  и  $D_{841}/D_{973}$ , которые характеризуют наличие в полимерной цепи изотактических последовательностей пропилена длиной более 11–13, 13–15 мономерных единиц [2], составляют соответственно 83% и 0,67, степень кристалличности равна 61%.

Формирование каталитической системы в присутствии донора  $D_2$  кардинальным образом меняет природу образующегося полимера (образец 2). Параметры стереорегулярности резко снижаются, кристалличность полимера уменьшается до 35%. В спектре появляется четкая полоса при  $867 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая образование длинных синдиотактических последовательностей. Образцы, синтезированные при последовательном введении  $D_1$  и  $D_2$ , являются изотактическими, хотя и менее стереорегулярными, чем при использовании только одного донора  $D_1$  (образцы 5 и 6). Можно предположить, что часть центров титан-магниевого катализатора в присутствии донора  $D_2$  создает высокомолекулярный изотактический полимер, в то время как на других центрах образуется синдиотактический полипропилен.

Таким образом, используя различные комбинации внешних доноров, можно регулировать структуру полипропилена и модифицировать его свойства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Job R. C.* (Shell Oil Co). nt. Pat. Appl. WO 90/12816. April 19, 1990.
2. *Kissin Y. V., Tsvetkova V. I., Chirkov N. M.* // Eur. Polym. J. 1972. 8(4). P. 529.

# ТВЕРДЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ХИТОЗАНА КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Копылов А. С., Черкасова А. В., Шершнева И. В., Соловьёва А. Б.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, via\_cetra@mail.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-53

Особым классом полимерных носителей, применимых при разработке лекарственных форм пролонгированного действия для лечения длительно протекающих заболеваний, являются интерполиэлектролитные комплексы (ПЭК), образующиеся, в том числе, при смешении растворов противоположно заряженных полисахаридов, например, хитозана (ХТ) и альгината натрия (АН). Пролонгированное высвобождение низкомолекулярной лекарственной основы из ПЭК происходит за счет диффузии в окружающую среду из набухшей полимерной системы. Нами было осуществлено создание твердых гелей ПЭК ХТ–АН, содержащих соединения группы триарилмидазолов (ТАИ), обладающих противоопухолевой активностью. Такие гели в виде пленок толщиной порядка 100 мкм были получены сушкой на воздухе из гидрогелей, сформированных при контролируемом смешении водных растворов полисахаридов, содержащих предварительно солюбилизованные частицы ТАИ, при этом содержание ТАИ в конечной многокомпонентной системе достигало 30 %(масс.). Такие системы продемонстрировали существенное замедление выхода молекул ТАИ в буферный раствор, имитирующий желудочную среду: 50% вещества выделялось около 5 ч, в то же время из систем, где ТАИ находился в пленках индивидуальных полисахаридов, аналогичное количество ТАИ выделялось за первые полчаса выдерживания.

Полученные твердые гели ХТ–АН также могут применяться при создании гетерогенных фотосенсибилизирующих систем для антибактериальной фотодинамической терапии ран. Альгинат натрия обладает хорошей ранозаживляющей и кровеостанавливающей способностью, хитозан зарекомендовал себя в качестве антибактериального полимерного носителя для фотосенсибилизаторов (ФС). Особенность ПЭК заключается в сочетании свойств как исходных полиэлектролитов, так и новых свойств, которые появляются в результате их комплексообразования. В модельной реакции фотоокисления триптофана было установлено, что фотокаталитические свойства пленок твердых гелей ХТ–АН, содержащих в качестве ФС фторированный тетрафенилпорфирин, заметно превышали аналогичные свойства систем на основе исходных полисахаридов. Так, эффективные константы фотоокисления для систем АН–ХТ/ФС оказались более чем на порядок выше соответствующих констант, наблюдаемых при использовании порфириновых ФС, иммобилизованных в пленках полисахаридов.

Работа выполнена в рамках Госзадания, проект № 122040400099-5.

## АКТИВАЦИЯ СВМПЭ-ВОЛОКОН ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ ВЧ-ПЛАЗМЫ

Корнеева Н. В., Абдуллин\* И. К., Желтухин\*\* В. С., Некрасов\*\*\* И. К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

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

*Российской академии наук, Москва, E-mail: natakorneeveva@mail.ru*

*\*НПО "Плазма ВСТ", Казань, E-mail: how80@bk.ru*

\*\*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет",  
Казань, E-mail: vzheltukin@gmail.com

\*\*\*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет",  
Казань, E-mail: igor05071997@mail.ru

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-54

Нанокристаллическая структура [1–2], сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых (СВМПЭ) волокон даёт им уникальные свойства: плотность 0,97 г/см<sup>3</sup>, прочность – 2,7–4 ГПа, модуль упругости – 85–145 ГПа. Чем выше процент кристаллической фазы, тем выше прочность (табл. 1). Комбинация высокой прочности с лёгкостью волокон привела к идее армирования полимерных матриц СВМПЭ-волокном с целью создания КМ [1, 3–5].

Таблица 1. Свойства СВМПЭ-волокон

Марка волокна	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{раст}}$ , ГПа	$E$ , ГПа	Отн. удлинение при разрыве, %	Кристалличность, %	Размеры кристаллитов, нм
SK-60	0,97	2,7	89	3,5	70–80	10–50
SK-75	0,97	3,4	110	3,8	95–98	10–50
D800	0,97	2,48–2,5	85	4	60–70	10–50
ПЭ-1	0,97	2,7–2,8	85–93	3,5	90	10–50
ПЭ-2	0,97	3,7–4,1	140	3,5–3,8	95	10–50

Однако молекула СВМПЭ с полностью насыщенными ковалентными химическими связями обладает низкой поверхностной энергией ( $\approx 33$  мДж/м<sup>2</sup>), что является причиной инертности волокон к взаимодействию с полимерными матрицами (ПМ). Для усиления энергии межфазного взаимодействия (МФВ) волокна с матрицей следует повышать поверхностную энергию волокна [3–5] и понижать энергию матрицы [6]. В этой связи приоритетными задачами были улучшение МФВ и разработка матрицы, обеспечивающей максимально возможную реализацию свойств СВМПЭ-волокон. Активацию волокон проводили их обработкой неравновесной низкотемпературной (ННТ) плазмой высокочастотного ёмкостного разряда (ВЧЕ) пониженного давления [3–5].

Обработка плазмой повышает поверхностную энергию, тем самым активируя волокно. Активация многофиламентных СВМПЭ-волокон происходит



в результате ионной бомбардировки низкоэнергетическими (до 100 эВ) ионами, а также за счёт энергии, выделяющейся при рекомбинации ионов плазмообразующего газа в межфиламентном пространстве [4].

Современные СВМПЭ-волокна содержат от ~ 900 до 2000 и более филаментов (мононитей). Благодаря малому диаметру филаментов, волокно имеет очень большую поверхность, основная часть которой находится внутри волокна [1].

Плазма должна проникнуть в межфиламентное пространство и активировать поверхность филаментов в пучке волокна по всему объёму. Этой способностью обладает ВЧ-плазма при пониженном давлении 13,3–133 Па, что делает её неравновесной [3–5, 7–9].

Механизм объёмной активации многофиламентных волокон заключается в следующем. При помещении волокна в струю ВЧ-плазмы оно становится дополнительным электродом, у поверхности филамента вследствие колебаний электронного газа, образуется слой положительного заряда (СПЗ) толщиной от 0,3–0,5 до 2 мм. Отрицательный потенциал филаментов относительно плазмы при пониженном давлении достигает 80–100 В. Границы СПЗ с противоположных сторон филамента осциллируют с частотой поля. Поэтому электрические потенциалы, создаваемые слоями СПЗ с противоположных сторон филамента, также осциллируют в противофазе друг с другом, что создаёт внутри, т. е. в межфиламентном пространстве, с высокой частотой переменное электромагнитное поле и возникают пробой, в результате чего образуются не самостоятельные микроразряды и происходит ионизация плазмообразующего газа. При рекомбинации ионов на поверхности филаментов выделяется энергия ионизации и происходит её активация. Если в качестве плазмообразующего газа применяли инертный аргон, то для него эта энергия составляет ~ 15,76 эВ [4, 7–9].

Методом молекулярной динамики была разработана математическая модель воздействия ВЧ-разряда пониженного давления на молекулу СВМПЭ. Взаимодействующими частицами были атомы углерода, водорода и  $Ar^+$ , которые рассматривались как шары известного радиуса. Расчёты взаимодействия иона  $Ar^+$  с элементарной ячейкой молекулы показали, что при столкновении с поверхностью ион воздействует, как минимум на 10 ковалентных связей. Общей энергии иона  $Ar^+$  (кинетическая ~ 90 эВ и потенциальная 15,76 эВ) достаточно, чтобы разрушить межмолекулярные и межатомные связи в молекулярных цепочках, расположенных в двух атомных слоях филамента СВМПЭ-волокна. При этом общая глубина деструкции в течение 3–5 мин обработки плазмой составляет 16,0–43,5 нм. Поверхность обретает рельеф, высота неровностей которого составляет 4,46–8,92 Å, что соответствует 1–2 атомным слоям, подвергнутым бомбардировке [7 - 9].

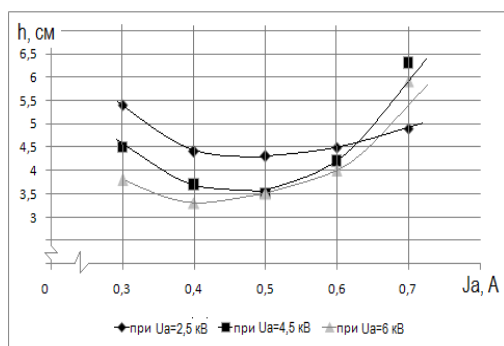
Таким образом, вследствие ионной бомбардировки и разрыва межмолекулярных и межатомных связей на активированной поверхности возникают заряженные центры и не скомпенсированные углеродные связи, что способствует усилению МФВ. Ионная бомбардировка может вызывать ряд структурных пре-

вращений в СВМПЭ-волокнах: аморфизацию кристаллической фазы, кристаллизацию аморфной фазы, изменение размера и ориентации кристаллитов, а также конформационные изменения в молекулах и надмолекулярной структуре. Активация волокна должна проходить на уровне конформационных изменений в молекулярной структуре на поверхности филаментов волокна [4, 8, 9]. Поэтому одной из важных задач применения обработки СВМПЭ-волокна ВЧ-плазмой была разработка оптимальных режимов, которые не изменяют механических свойств волокна, а увеличивают его поверхностную энергию [4].

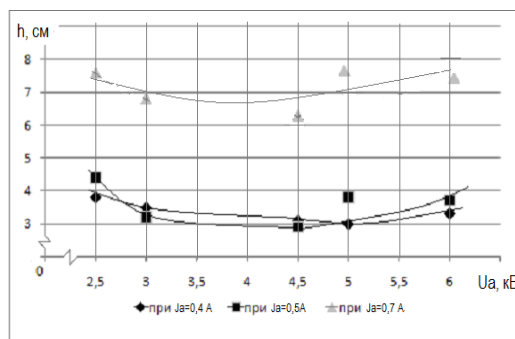
Активацию волокон после плазменной обработки оценивали по величине капиллярного поднятия  $h$  по волокну жидкости согласно стандартному методу (ГОСТ 3816-81). В качестве жидкости использовали воду. Вода имеет низкую вязкость, которая не зависит от температуры. Поэтому показатели смачиваемости волокон водой стабильны. В исходном неактивированном состоянии СВМПЭ-волокна гидрофобны и не смачиваются водой (табл. 2.). Плазменная обработка активирует волокна и вызывает резкое поднятие воды по волокну. В результате экспериментальных исследований зависимостей капиллярности  $h$  от силы тока на аноде  $J_a$ , напряжения на аноде  $U_a$ , продолжительности процесса обработки  $t$  и давления  $P$  в вакуумной камере определены оптимальные режимы максимальной активации поверхности многофиламентных СВМПЭ-волокон [4, 10].

Таблица 2. Влияние плазменного воздействия на капиллярные свойства СВМПЭ-волокон различных марок от промышленных производителей [4, 10]

Марка волокна	Режим обработки	Высота поднятия жидкости $h$ , мм	
		Исходное	После обработки
Dyneema® SK-75	$J_a = 0.7$ А, $U_a = 5.0$ кВ, $P = 26.6$ Па, $G_{Ar} = 0.04$ г/с, $t = 180$ с	Поднятия жидкости не происходит	260
Pegasus H series Fiber D800			250
ПЭ-1			230



(а)



(б)

Рис. 1. Зависимость капиллярности  $h$  от силы тока  $J_a$  (а) и напряжения  $U_a$  (б) на аноде при  $t = 180$  с,  $P = 26,6$  Па,  $G = 0,04$  г/с, плазмообразующий газ аргон [4]

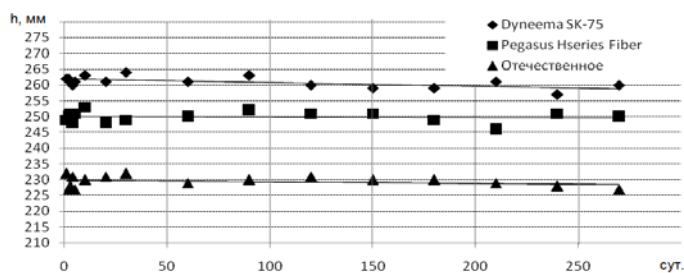


Рис. 2. Изменение  $h$  СВМПЭ-волокон во времени, после активации ВЧ-плазмой [4]

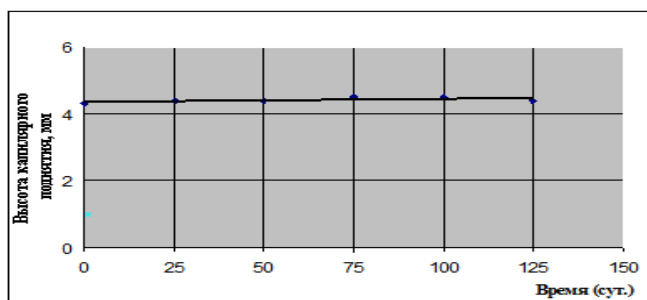


Рис. 3. Изменение высоты  $h$  капиллярного поднятия жидкой эпоксидной матрицы на основе ЭД-20 по активированному ВЧ-плазмой волокну SK-75 в оптимальном режиме:  $J_a = 0,7\text{ А}$ ,  $U_a = 5\text{ кВ}$ ,  $P = 26,6\text{ Па}$ ,  $t = 180\text{ с}$ ,  $G_{\text{Ar}} = 0,04\text{ г/с}$

Наибольшее поднятие  $\text{H}_2\text{O}$  по волокну было при  $J_a = 0,7\text{ А}$  (рис. 1, а), при этом наблюдали наибольшее значение  $h$  при  $U_a = 5\text{ кВ}$  (рис. 1, б). При постоянных  $J_a = 0,7\text{ А}$  и  $U_a = 5\text{ кВ}$  зафиксированно максимальное поднятие жидкости по волокну при  $t = 3\text{ мин}$  и  $P = 26,6\text{ Па}$  [4].

Показано, что после обработки ВЧ-плазмой волокон, тканей и нетканых материалов на основе СВМПЭ-волокна в оптимальном режиме прочности слоистых и намотанных однонаправленных композитов при сдвиге и изгибе, возрастают в 2 и 3 раза соответственно, что позволяет получать сверхлёгкие высокопрочные КМ полиэтиленпластики и гибридные углеродные армированные пластики с плотностью  $\sim 1,1\text{--}1,5\text{ г/см}^3$  [4, 5, 10].

Изменение активации волокон с течением времени оценивали по величине капиллярного поднятия  $h$  воды по волокну. Наибольшую активацию наблюдали для Dyneema®SK-75, где  $h = 260\text{ мм}$ ; для D800 и ПЭ-1 высота  $h$  близка и составляет 250 и 230 мм соответственно (см. табл. 2 и рис. 2).

Обработанные плазмой СВМПЭ-волокна, сохраняют активность длительное время. На рис. 2. приведена экспериментальная оценка изменения капиллярных свойств с течением времени для зарубежных и отечественных волокон. Исследования  $h$  от 0–50 до 250–300 сут. показали устойчивость эффекта активации во времени для всех СВМПЭ-волокон [4].

Изменение свойств обработанного СВМПЭ-волокна во времени проводили измерением высоты  $h$  капиллярного поднятия жидкой эпоксидной матрицы на основе ЭД-20 по волокну SK-75. Величину  $h$  определяли сразу после затвердевания матрицы. Измерения  $h$  проводили через каждые 25 сут. Величина  $h$  была неизменной после 125 сут. ведения экспериментов (рис. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект активации многофиламентных СВМПЭ-волокон даёт их обработка ВЧЕ-разрядом при пониженном давлении, благодаря воздействию ионов с кинетической энергией 10-100 эВ, поступающей из слоя СПЗ и за счёт энер-

гии, выделяющейся при рекомбинации ионов аргона, которая составляет 15,75 эВ. Установлен оптимальный режим обработки. Определено, что волокно сохраняет активированное состояние при хранении на воздухе не менее 125 сут. (3000 ч) после обработки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peijs T.* high performance polyethylene fibers // *Comprehensive Composite Materials II* / Еды. P. W. R. Beaumont, C. H. Zweben. — Oxford: Academic Press. 2018. 1. P. 86–126.
2. *Галицин В. П., Соболева М. В., Белоусов О. А., Фетисов Д. О., Слипечук М. В.* Пат. РФ № 2334027 // Бюл. изобр. 2008. 26. 12 с.
3. *Кудинов В. В., Шаехов М. Ф., Корнеева Н. В.* Влияние плазменной обработки и технологии пропитки на прочность соединения полиэтиленового волокна с эпоксидной матрицей при получении композиционных материалов // *Физика и химия обработки материалов.* 2004. 3. С. 18–24.
4. *Сергеева Е. А., Корнеева Н. В., Зенитова Л. А., Абдуллин И. Ш.* Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Ч. 2. Свойства, структура, технологии. — Казань: КГТУ. 2011. 254 с.
5. *Шацкая Т. Е., Натрусов В. И., Смирнов Ю. Н., Аллаяров С. Р., Кудинов В. В., Корнеева Н. В.* Создание конкурентоспособных композиционных материалов на основе высокопрочных высокомодульных полиэтиленовых волокон // *Ползуновский альманах.* 2007. 1-2. С. 189.
6. *Бехли Л. С., Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Ляпунов А. Я.* Использование фторсодержащих соединений для улучшения адгезии эпоксидных олигомеров к материалам с низкой энергией поверхности // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2007. 1. С. 17–22.
7. *Абдуллин И. Ш., Желтухин В. С., Сагбиев И. Р., Шаехов М. Ф.* Модификация нанослоёв в высокочастотной плазме пониженного давления. — Казань: КГТУ. 2007. 356 с.
8. *Абдуллин И. Ш., Некрасов И. К.* Создание композиционного материала на основе СВМПЭ с применением обработки потоком низкоэнергетических ионов // IX Междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»: Сб. матлов докл. — М: Буки Веди. 2022. С. 72–74.
9. *Желтухин В. С., Сергеева Е. А.* Моделирование плазменной модификации наноструктуры полиэтиленовых волокон. I. Физическая модель // *Учёные записки Казанского ун-та: Серия Физико-математические науки.* 2010. 152(4). С. 34–38.
10. *Кудинов В. В., Корнеева Н. В., Крылов И. К.* Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных материалов. — М.: Наука. 2021. 134 с. DOI: 10.7868/9785020408654.

# УСТОЙЧИВОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОМ, К ПОВЫШЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРАМ

Корохин\* Р. А., Петрова\* Т. В., Шапагин\*\* А. В.,  
Лукашов\*\*\* Н. И., Солодилов\* В. И.

\*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,  
Москва, korohinra@gmail.com

\*\*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической  
химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-55

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) часто используются в условиях высоких температур. Как правило, температурное воздействие приводит к деструкции матрицы и преждевременному разрушению изделия.

В данной работе было определено влияние повышенных температур на механические и тепло-физические свойства эпоксиполисульфоновых матриц.

Эпоксисульфоновые связующие получали путем введения мелкодисперсного порошка полисульфона в предварительно нагретую до 90–100 °С эпоксидную смолу. Растворение термопласта происходило при непрерывном механическом перемешивании. Были получены связующие с концентрацией полисульфона 0, 5, 10, 15 и 20 %(масс.). Отвердителем служил триэтаноламмонитаноат (ТЭАТ). Образцы для испытаний получали свободным литьем смесевых связующих в формы. Отверждение проводили при температуре 160 °С в течение 8 ч. После отверждения образцы модифицированных матриц механически обрабатывали и в течение суток выдерживали при следующих температурах: 20 (контрольная партия), 70, 120 (температура выше температуры стеклования эпоксидной матрицы) и 200 °С (экстремально высокая температура для эпоксидных полимеров).

Значения температур стеклования, определенные методом ДСК, показаны на рис. 1. При термообработке образцов полиэпоксидов происходит рост температуры стеклования модифицированных матриц, что может свидетельствовать о более полном химическом превращении гибридных систем. При этом, видно, что по мере роста концентрации полисульфона прирост значений температуры стеклования становится более заметным. Аналогичная тенденция видна для изменения температур стеклования модифицированных матриц, определенных методом ДМА по максимумам  $\tan \delta$  и по моменту резкого падения модуля упругости  $E'$  (табл. 1 и 2).

Следует обратить внимание на то, что для эпоксиполисульфоновых матриц характерны две температуры стеклования. Первая температура соответствует фазе, обогащенной полиэпоксидом, вторая — обогащенной полисульфоном.

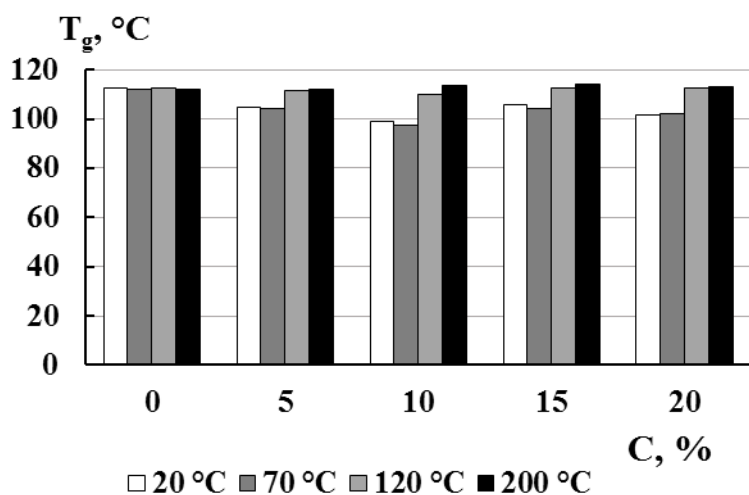


Рис. 1. Значения температур стеклования  $T_g$  эпоксиполисульфоновых матриц, определенных методом ДСК. Времена термообработки указаны на гистограмме

Таблица 1. Температуры стеклования  $T_g$  эпоксиполисульфоновых матриц, определенные методом ДМА по пикам тангенса угла механических потерь, для разных температур термообработки

$T_{обр.}, ^\circ\text{C}$	Концентрация ПСК-1, %(масс.)				
	0	5	10	15	20
	$T_g, ^\circ\text{C}$				
20	103,5	120,3/182,0	116,0/169,0	116,3/166,9	117,4/177,3
70	114,6	124,6/184,0	119,9/170,0	116,1/165,5	113,8/170,7
120	137,2	137,2/192,5	135,5/167,9	137,3/169,6	136,4/183,9
200	127,8	129,3/197,8	126,5/205,1	128,4/202,4	127,5/199,3

Таблица 2. Температуры стеклования эпоксиполисульфоновых матриц, определенные методом ДМА по резкому снижению модуля упругости  $E'$ , для разных температур термообработки

$T_{обр.}, ^\circ\text{C}$	Концентрация ПСК-1, %				
	0	5	10	15	20
	$T_g, ^\circ\text{C}$				
20	68,4	79,5	90,4	96,7	97,1
70	93,3	100,8	94,2	102,2	95,3
120	105,9	111,2	109,5	108,8	110,7
200	113,4	112,7	111,2	112,8	112,2

Изменение механических характеристик модифицированных матриц от величины воздействующей температуры определяли при растяжении и раскалывании образцов. Прочность и модуль упругости при растяжении модифицированных матриц показаны на рис. 2, их трещиностойкость — на рис. 3.

Анализ полученных данных свидетельствует о значительном влиянии температуры термообработки на физико-механические характеристики эпокси-

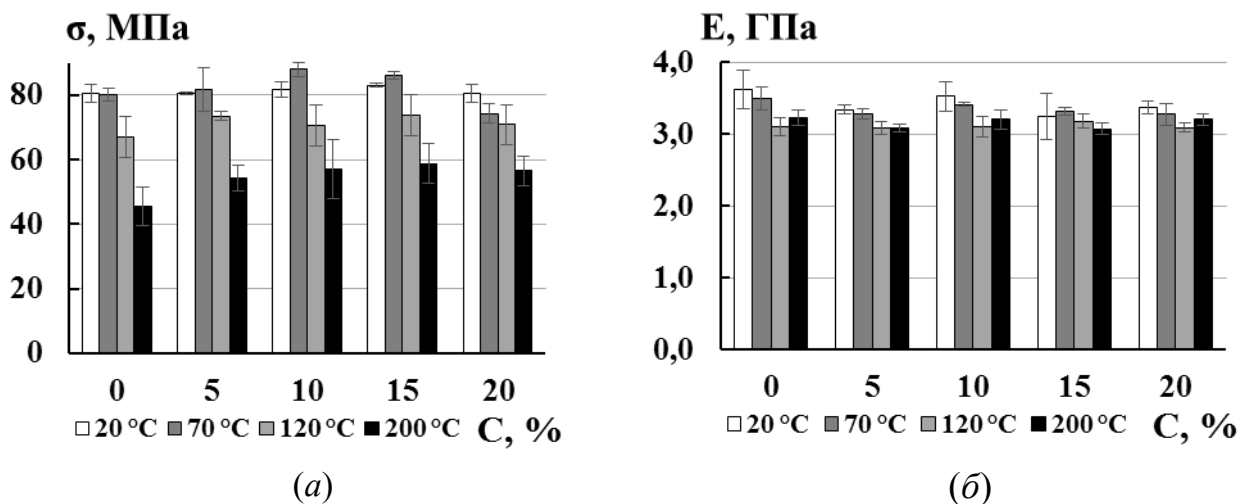


Рис. 2. Прочность  $\sigma$  (а) и модуль упругости  $E$  (б) эпоксиполисульфоновых матриц при растяжении при разных температурах воздействия и концентрации  $C$  полисульфона

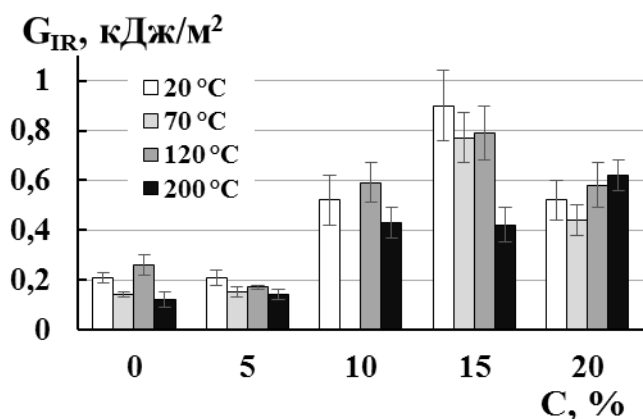


Рис. 3. Трещиностойкость  $G_{IR}$  эпоксиполисульфоновых полимеров в зависимости от температуры термообработки и концентрации  $C$  полисульфона

полисульфоновых систем. Видно, что с увеличением температуры выдержки независимо от концентрации ПСК-1 в эпоксидной матрице происходит снижение значений  $\sigma$ ,  $E$  и  $G_{IR}$ . При этом чем выше воздействующая температура, тем более резко снижаются физико-механические характеристики матриц. Следует отметить, что прочность и трещиностойкость эпоксидных матриц, содержащих 20 %(масс.) ПСК-1, снижаются меньше при температурном воздействии, чем для немодифицированных систем.

# РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛАСТОМЕРНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Мединцева Т. И., Недорезова П. М., Клямкина А. Н., Прут Э. В.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-56

Основное внимание при создании новых марок термопластичных вулканизатов (ТПВ) уделяется их реологическому поведению и улучшению перерабатываемости. Ранее нами были разработаны принципы создания новых смесевых полиолефиновых эластомеров с регулируемым комплексом свойств на основе стереоблочного эластомерного полипропилена (эПП), синтезированного с использованием асимметричных анса-металлоценов [1]. Используя метод динамической вулканизации, были получены оригинальные ТПВ с пониженной твердостью, содержащие эПП с различными характеристиками и до 70 % (масс.) тройного маслonaполненного этиленпропилендиенового эластомера (СКЭПТ).

В данной работе описывается влияние молекулярной структуры термопласта на реологические характеристики ТПВ на основе эПП и СКЭПТ.

В качестве основных компонентов смесей использовали эПП с различной ММ, синтезированные на металлоценах  $C_1$ -симметрии, активированных метилалюмоксаном (табл. 1); СКЭПТ-1 (Dutral TER 4044, Италия), не содержащий масла и СКЭПТ-2 (Dutral TER 4535, Италия), содержащий 50% парафинового масла. Тройным компонентом в эластомерах являлся 5-этилиден-2-норборнен (4%–5%).

Смеси ПП/СКЭПТ получали в смесителе закрытого типа “Брабендер” в течение 10 мин при температуре 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин. Содержание СКЭПТ варьировали от 50 до 70 % (масс.). Для вулканизации эластомера использовали: серосодержащую ускорительную систему [2].

Таблица 1. Характеристики синтезированных эПП

Образец	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Кристалличность, %	$M_{ИК}, \%$
№1	58,7	36,4	1,6	12	26
№2	63,0	30,0	2,1	не опр,	не опр,
№3	82,3	37,3	2,2	12	27
№4	94,0	52,8	1,8	4	17
№5	127,8	55,3	2,3	11	16
№6	136,0	64,8	2,1	15	35
№7	141,2	59,2	2,4	9	24



Таблица 2. ПТР термопластичных вулканизатов

Образец ТПВ		[эПП]/[СКЭПТ], %(масс.)	Нагрузка, кг	ПТР, г/10 мин
эПП	СКЭПТ			
№1	СКЭПТ-2	30/70	при любой нагр,	0
№2	СКЭПТ-2	30/70	при любой нагр,	0
№2	СКЭПТ-1	30/70	при любой нагр,	0
№3	СКЭПТ-2	30/70	2,16	3,3
№4	СКЭПТ-2	30/70	при любой нагр,	0
№5	СКЭПТ-2	30/70	при любой нагр,	0
№6	СКЭПТ-2	30/70	2,16	0
№7	СКЭПТ-2	30/70	при любой нагр,	0
№2	СКЭПТ-1	40/60	2,16	0
			5,00	0
			10,60	0,10
№3	СКЭПТ-2	40/60	2,16	5,6
			5,00	7,3
			2,16	1,7
№6	СКЭПТ-2	40/60	2,16	1,7
№2	СКЭПТ-1	50/50	2,16	0
			5,00	0,27
			10,60	4,00
№6	СКЭПТ-2	50/50	2,16	4,2

ПТР определяли на установке ИИРТ-5 с использованием капилляра длиной 8 мм и диаметром 2 мм. Показания снимали при температуре 190 °С и нагрузках 2,16, 5,00 и 10,60 кг. Течение расплавов ТПВ изучали при 190 °С при помощи капиллярного вискозиметра, сконструированного в ИХФ РАН на базе ИИРТ-5, отношение длины капилляра к его диаметру составляло 16. Результаты усредняли по двум–трем измерениям. Погрешность не превышала 5%.

В табл. 2 приведены значения ПТР исследованных ТПВ. Видно, что все исследованные смеси, содержащие 30 %(масс.) эПП, не обладают текучестью при нагрузке 2,16 кг. Исключением является композиция на основе эПП № 3, для которой ПТР = 3,3 г/10 мин.

Увеличение содержания эПП приводит к появлению текучести некоторых ТПВ, ПТР которых возрастает с нагрузкой. Эти материалы получены с использованием как маслonaполненного СКЭПТ-2, так и СКЭПТ-1, не содержащего пластификатор. Однако, для создания ТПВ на основе эПП и СКЭПТ-1 с удовлетворительными реологическими свойствами необходимо увеличивать количество эПП. Вероятно, подобное явление вызвано существованием у исследуемых материалов предела текучести, величина которого существенно зависит от состава смеси (типа исходных компонентов, их соотношения и т. п.) и ее структуры [3].

На рис. 1 представлены кривые течения некоторых из исследованных ТПВ. В области низких напряжений сдвига для смесей на основе эПП № 1, № 4

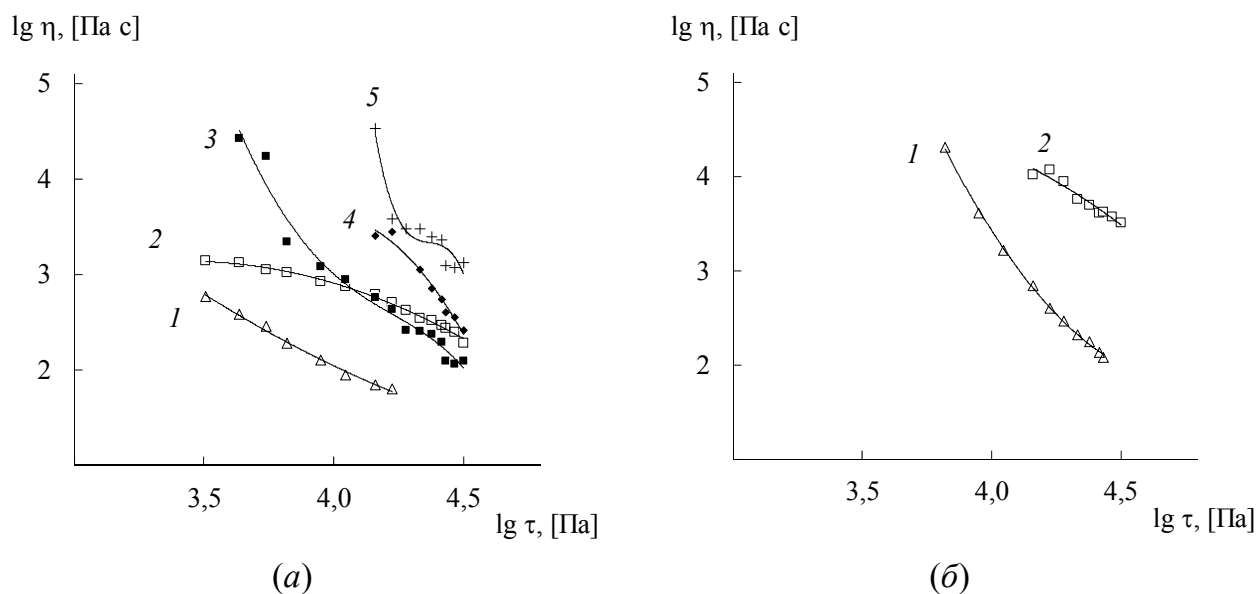


Рис. 1. Зависимости вязкости  $\lg \eta$  от напряжения сдвига  $\lg \tau$  для ТПВ на основе эПП № 3 (1), № 6 (2), № 1 (3), № 4 (4) и № 5 (5). Содержание эПП в смесях: 40 %(масс.) (а) и 30 %(масс.) (б)

и № 5 наблюдается тенденция к достижению предела текучести, что не позволяет определить их ПТР при небольших нагрузках (рис. 1, а). Вязкость данных ТПВ резко падает с ростом напряжения сдвига, что характерно для сильно структурированных систем. Уменьшение содержания эПП № 3 и № 6 приводит к существенному росту эффективной сдвиговой вязкости ТПВ (рис. 1, б).

Таким образом, реологические свойства динамически вулканизованных ТПВ на основе ПП и СКЭПТ определяются составом смеси, типом термопласта и эластомера. Показано, что молекулярная структура эПП является важнейшим фактором, влияющим на реологическое поведение исследованных материалов. Увеличение содержания эПП до 40–50 %(масс.) позволяет значительно улучшить их реологические характеристики. Получено, что изменение молекулярной структуры термопласта и состава ТПВ является эффективным способом регулирования их вязкостных характеристик.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прут Э. В., Недорезова П. М., Клямкина А. Н. и др. // Высокомолек. соед. А. 2013. 55(3). С. 289.
2. Prut E. V., Medintseva T. I., Kochanova O. V., et al. // J. Thermoplast. Comp. Mat. 2015. 28(8). P. 1202.
3. Мединцева Т. И., Древаль В. Е., Ерина Н. А., Прут Э. В. // Высокомолек. соед. А. 2003. 45(12). С. 2032.

Работа выполнена в рамках Государственного задания FFZE-2022-0010.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С БИНАРНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ

Палазник<sup>1</sup> О. М., Недорезова<sup>1</sup> П. М., Шевченко<sup>1,2</sup> В. Г., Крашенинников<sup>1</sup> В. Г.,  
Монахова<sup>3</sup> Т. В., Гулин<sup>1</sup> А. А.

<sup>1</sup> Федеральний Исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических  
полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, Москва

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля  
Российской академии наук, Москва

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-57

Углеродные нанотрубки (УНТ) и графеновые наночастицы вызывают интерес как добавки к полимерным материалам, благодаря своим уникальным физическим свойствам — электропроводности, теплопроводности, механической прочности, высокой площади поверхности. Сочетание этих материалов в составе наполнителя может оказывать синергетический эффект на свойства полимерных композитов.

В данной работе методом полимеризации *in situ* в среде жидкого мономера были получены композиты из ПП с использованием гибридного углеродного наполнителя, состоящего из одностенных УНТ и графеновых нанопластин (ТРОГ) в различных соотношениях, отличающихся способами приготовления. Исследовано влияние используемых наполнителей как на процесс синтеза полимера, так и на свойства полученных композитов:

В среде жидкого пропилена с использованием гомогенного изоспецифического металлоценового катализатора  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ , активированного метилалюмоксаном получены композиты с содержанием нанонаполнителей 0,2–3,4 % (масс.). Показано, что значение активности сохраняется достаточно высоким, что позволяет в широких пределах варьировать состав получаемых композитов. Наибольшее значение активности наблюдается при соотношениях катализатора к наполнителю около  $(1,0\text{--}1,1) \cdot 10^{-8}$  моль Zr/мг. Увеличение или уменьшение содержания металлоцена на поверхности наполнителя приводит к уменьшению активности каталитической системы. Полипропилен, синтезированный на поверхности наполнителей, характеризуется достаточно высокой стереорегулярностью, величина макротактичности составляет величину 0,89–0,9 — почти такая же, как у ненаполненного полимера.

Из СЭМ-микрофотографий порошка композита видно, что полимер на поверхности частиц наполнителя, представляет из себя кустообразную структуру, что типично для роста металлоценового полимера на поверхности (рис. 1).

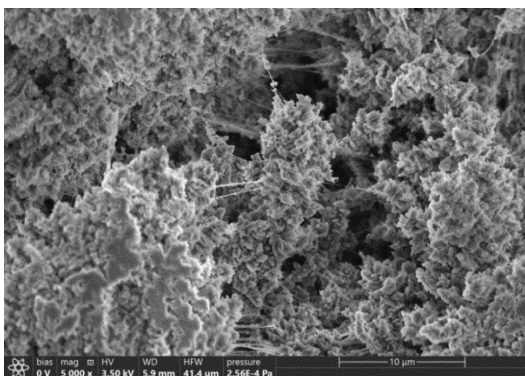


Рис. 1. СЭМ-микрофотография порошка ИПП/ТРОГ + ОУНТ (0,77 %(масс.))

Данные ДСК указывают, что полимеры имеют достаточно высокую  $T_{пл} = 160\text{--}163\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Введение наполнителей приводит к некоторому уменьшению кристалличности полимера, синтезированного на поверхности наполнителей. Уменьшение энтальпии плавления может быть вызвано ростом дефектности кристаллической структуры ПП, синтезируемого на углеродных наночастицах, а уширение обусловлено тем, что частицы наполнителя могут различаться по нуклеирующей способности и затрудняют образование больших кристаллитов ПП. В присутствии бинарных нанонаполнителей наблюдается уширение не только пика плавления, но и пика кристаллизации, особенно заметное при низких содержаниях наполнителей.

Исследована устойчивость к термоокислению металлоценового ПП углеродными наночастицами, использованными в данной работе.

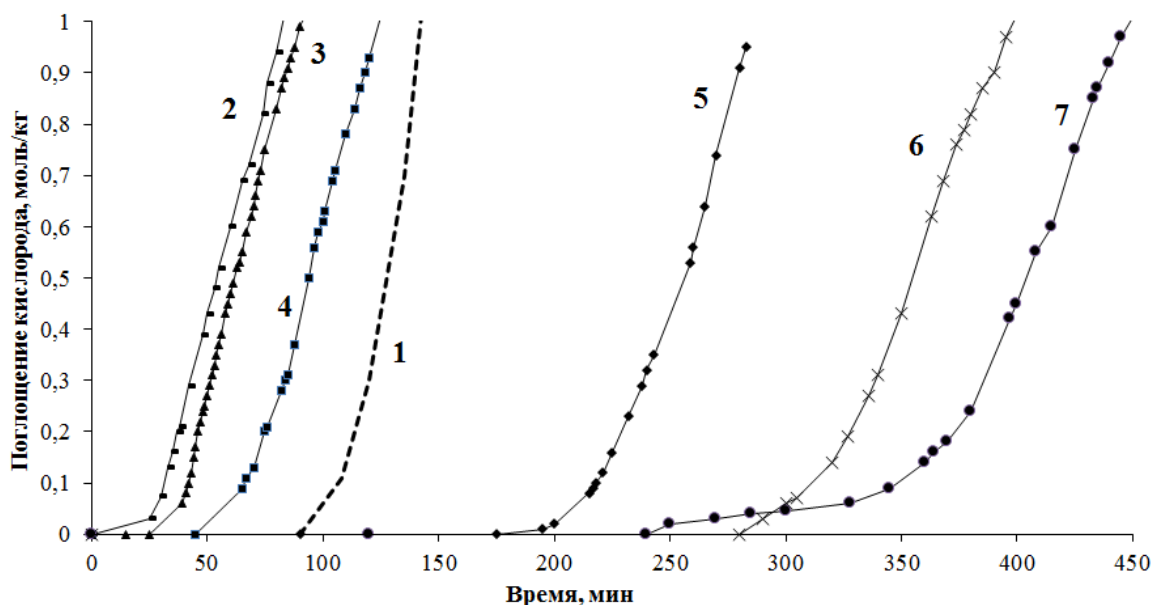


Рис. 2. Кинетические кривые окисления исходного ИПП (1) и композитов ИПП/ТРОГ + ОУНТ (2–7);  $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 300\text{ мм рт. ст.}$ . Содержание (ТРОГ + ОУНТ): 2 — 0,23%; 3 — 0,39%; 4 — 0,77%; 5 — 1,1%; 6 — 1,5%; 7 — 3,42%

Показано, что более устойчивы к окислению образцы композитов с содержанием наполнителя 1,1 %(масс.) и выше. При этом индукционный период термоокислительной деструкции увеличивается почти в 2 раза по сравнению

с чистым ПП, скорость окисления падает в 1,5–2 раза. На основании полученных данных можно полагать, что наноуглеродные частицы, использованные в данной работе, также как это было показано раньше для графеновых нанопластин, фуллеренов и графита, в том числе наноразмерного, являются ингибиторами термоокислительного разложения ПП.

Для ИПП, композитов ИПП/ТРОГ и ИПП/ОУНТ и ИПП/ТРОГ + ОУНТ определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при разных частотах для образцов, расположенных на металлической подложке.

Общая тенденция такова, что коэффициент отражения уменьшается (растет поглощение в образце) с ростом концентрации наполнителя. Несмотря на малую толщину пленок (200 мкм), коэффициент отражения достигает значения –2,1 дБ или 62% (см. таблицу).

Коэффициент отражения, дБ (%)

Содержание наполнителя в композите, %(масс.)	Соотношение ТРОГ/ОУНТ	35 ГГц	30 ГГц	26 ГГц
0,56	9/1	–1 (79)	–0,5 (89)	–0,1 (98)
1,1	9/1	–2,1(62)	–1,4 (72)	–0,9 (81)
0,23	4/1	–0,4(91)	–0,25 (94)	–0,1 (98)
0,77	4/1	–0,8 (83)	–0,9 (81)	–0,1 (98)

Образцы с ОУНТ имеют меньший коэффициент отражения, чем образцы с ТРОГ [1, 2]. Композиты, содержащие небольшую долю ОУНТ по отношению к графеновым пластинам в составе гибридного наполнителя имеют коэффициент отражения, близкий к композитам, наполненным чистыми ОУНТ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Palaznik O. M., Nedorezova P. M., Krasheninnikov V. G., Shevchenko V. G., Monakhova T. V., Arbuzov A. A.* Synthesis and properties of polymerization-filled composites based on polypropylene and single-wall carbon nanotubes // *Polymer Science Series B*. 2021. 63(2). С. 161–174.
2. *Polschikov S., Nedorezova P., Palaznik O., Klyamkina A., Shashkin D., Gorenberg A., Krasheninnikov V., Shevchenko V., Arbuzov A.* In situ polymerization of propylene with carbon nanoparticles. Effect of catalytic system and graphene type // *Polymer Engineering Science*. 2018. 58(9). С. 1461–1470.

## ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ НАШИВНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ ПРИ МЕЖСЛОЕВОМ СДВИГЕ

Поликарпова И. А., Кирейнов А. В., Булгаков Д. А., Солодилов В. И.  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, vital-yo@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-58

Во многих отраслях промышленности широкое применение в качестве конструкционных материалов находят слоистые композиты, армированные тканными или волокнистыми наполнителями. Однако, слоистые композиты при действии внешней нагрузки в таких материалах могут образовываться межслоевые дефекты и расслоения в следствие недостаточных механических свойств в поперечной плоскости армирования. Применение метода автоматизированной нашивки ровинга при изготовлении пластиков может обеспечить повышение их упруго-прочностных характеристик в трансверсальном направлении за счет технологических особенностей процесса изготовления преформ и получаемой армированной структуры.

Ранее в [1] были определены прочность нашивных углепластиков (УП) при межслоевом сдвиге и особенности их разрушения внутри слоя, а также показано, что для измерения прочности при сдвиге нашивных слоистых композитов наиболее чувствительным является метод определения межслоевого сдвига на образцах с несимметричными надрезами, который позволяет получать критерий прочности подобных материалов. Настоящая работа является продолжением проводимых исследований и связана с изучением взаимодействий слоев нашивных углепластиков и выявлением особенностей их разрушения между слоями пакетов. Сопоставление результатов испытаний образцов на сдвиг и структурных исследований позволит предложить механизмы зарождения и развития разрушений.

Толщина изготавливаемых нашивных преформ ограничена возможностями применяемой вышивальной машины, поэтому для набора требуемой толщины конечного изделия получаемые преформы необходимо укладывать в пакет. Поверхность пакета с одной стороны будет преимущественно содержать углеродный ровинг с регулярными петлями из прошивной (поперечной) нити, а с другой стороны пакета образуется плотный слой из петель прошивной нити (чем меньше шаг нашивки, тем плотнее слой). Возможны три варианта схемы укладки пакетов: совмещение двух поверхностей, преимущественно содержащих углеродный ровинг, совмещение двух поверхностей, содержащих плотный слой петель из прошивной нити и совмещение поверхности из плотного слоя петель прошивных нитей с поверхностью, преимущественно содержащей углеродный ровинг. Образование расслоений и распространение трещины от межслоевого сдвига, вероятно, будет зависеть от того, каким образом будут соединены пакеты между собой.

Нашивные УП изготавливали из углеродного волокна HTS45 12K (TohoTenax®, Япония) и высокопрочной арамидной нити Русар-С (АО НПП «Термотекс», г. Хотьково, Россия), которую использовали как прошивную, фиксирующую углеродный ровинг к подложке. Нашивку преформ выполняли на автоматической вышивальной машине с ЧПУ JCW 0100-500 (ZSK Stickmaschinen GmbH, Германия). Все изготовленные преформы, нашиваемые в виде пластин толщиной около 2 мм, имели схему укладки  $[0^\circ; 90^\circ]$  и максимальную плотность укладки  $\rho = 47$  у.е. При этом шаг прошивки  $\Delta$  варьировали от 4 до 10 мм.

Для исследования взаимодействий слоев нашивных ПКМ и выявлением особенностей их разрушения между слоями пакета размеры образцов преформ составляли  $400 \times 400$  мм. Затем из двух полученных преформ формировали пакеты толщиной 4 мм со схемами укладки «углерод–углерод», «органика–углерод» и «органика–органика», не сшивая преформы в пакете друг с другом. Вариант схемы укладки с совмещением двух поверхностей, преимущественно содержащих углеродный ровинг, обозначили как «углерод–углерод», с совмещением двух поверхностей, содержащих плотный слой петель из арамидной нити — «органика–органика», а с совмещением поверхности из плотного слоя петель арамидных нитей с поверхностью, преимущественно содержащей углеродный ровинг — «органика–углерод».

В качестве связующего использовали эпоксидную смолу Araldite LY-556 («Huntsman», США) (100 м.ч.), отвердитель изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (90 м.ч.) (Triune Chemicals Materials (TCM), Китай) и ускоритель 2-метилимидазол (0,2 м.ч.) (ООО «Модификатор», г. Томск, Россия). Все преформы пропитывали вручную и вакуумировали при температуре  $23^\circ\text{C}$  и разряжении  $-1$  атм в течение 30 мин. Режим отверждения: 4 ч при  $110^\circ\text{C}$ .

Контрольные образцы углепластиков были получены намоткой углеродного волокна HTS45 12K (TohoTenax®, Япония) на пластину в направлении  $[0^\circ; 90^\circ]$  и отпрессованы.

Определение прочности на сдвиг проводили методом растяжения образцов с несимметричными надрезами. Нагружение образцов осуществляли на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100 при скорости перемещения зажимов 10 мм/мин с записью диаграмм нагружения. Прочность на сдвиг  $\tau$  рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{F_{\max}}{bh},$$

где  $F_{\max}$  — максимальная нагрузка, при которой произошло разрушение образца, Н;  $b$  — ширина образца, мм;  $h$  — толщина образца, мм.

Исследование армирующей структуры УП проводили на растровом электронном микроскопе Phenom Pro X (США).

Типичный вид разрушенных образцов нашивных УП показан на рис. 1. Видно, что прессованные и нашивные углепластики разрушены между слоями от действия сдвиговых напряжений. При этом на поверхности нашивных УП можно наблюдать вытянутые из объема материала и разрушенные поперечные



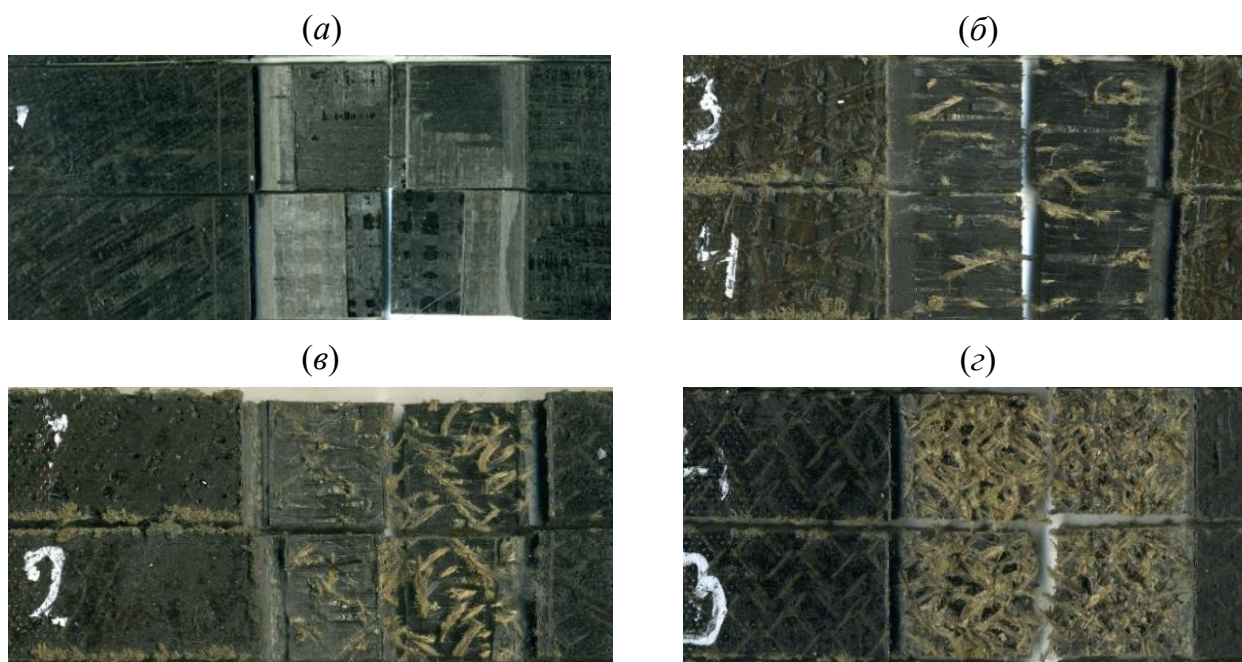


Рис. 1. Типичный вид образцов прессованных и нашивных УП после разрушения: (а) прессованные образцы; (б) нашивные преформы со схемой укладки пакета «углерод–углерод»; (в) нашивные преформы со схемой укладки пакета «органика–угле-род»; (г) нашивные преформы со схемой укладки пакета «органика–органика» арамидные нити. Эти наблюдения подтверждаются микроскопическими исследованиями.

Анализ диаграмм нагружения нашивных УП позволяет сделать вывод о многостадийности процесса разрушения. На начальной стадии нагружения наблюдается линейный участок, соответствующий упругому поведению. Далее проявляется неупругое поведение материала, вероятно, связанное с разрушением поперечных прошивных нитей. После достижения предела прочности нашивные УП практически мгновенно разрушаются, так как зарождение и распространение трещины от касательных напряжений происходит между двумя пограничными слоями пакета из преформ, несшитых друг с другом. Наблюдаемая зона вторичных пиков существенно мала.

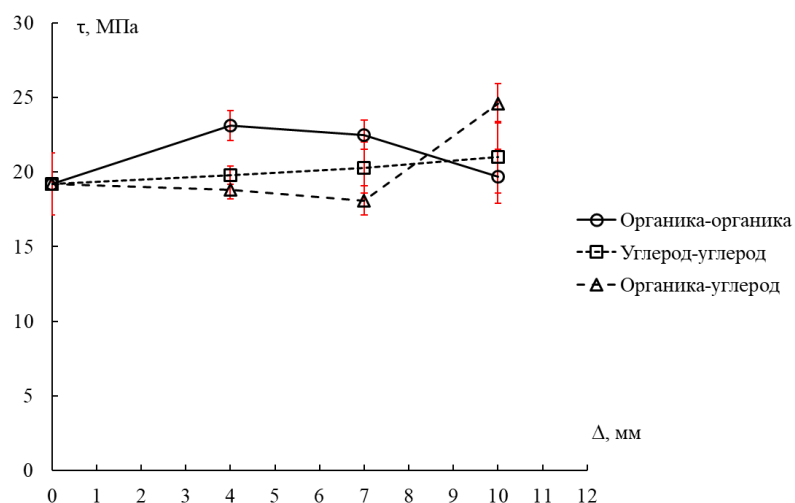


Рис. 2. Изменение прочности  $\tau$  при сдвиге образцов с несимметричными надрезами со схемами укладки пакета «органика–органика», «углерод–углерод» и «органика–углерод» при разном шаге прошивки  $\Delta$



На рис. 2 показано, как изменяется прочность при сдвиге пакета из нашивных УП от шага нашивки углеродного ровинга.

Видно, что прочность при сдвиге для всех нашивных образцов соизмерима с прочностью прессованного углепластика (находится в пределах погрешности). При этом прочность при сдвиге нашивных образцов со схемой укладки пакета «органика-органика» при малом шаге  $\Delta$  (4–7 мм) выше прочности углепластиков со схемами укладки «углерод-углерод» и «органика-углерод». Вероятно, это связано с большим количеством арамидных нитей на границах двух соприкасающихся поверхностей преформ и степенью их вовлеченности в процесс разрушения.

Таким образом, исследование взаимодействия слоев нашивных слоистых пластиков позволило предложить механизм зарождения и развития разрушений при межслоевом сдвиге между слоями нашивного пакета преформ. Установлено, что УП разрушаются от касательных напряжений, при этом процесс разрушения материала происходит в несколько стадий: после достижения предела прочности прорастает продольная трещина, затем происходит практически мгновенный процесс разрушения УП. Для формирования необходимой толщины будущего изделия нашивные преформы наиболее предпочтительно укладывать в пакеты со схемой укладки «органика-органика» ввиду повышенной прочности по сравнению со схемами укладки «углерод–углерод» и «органика–углерод».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поликарпова И. А., Кирейнов А. В., Солодилов В. И.* Влияние шага прошивки на прочность при сдвиге и механизмы разрушения нашивных углепластиков // *Полимеры 2021. Сборник трудов XXII Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов.* — М.: ТОРУС ПРЕСС. 2021. С. 113–117. СД.

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

# АЛКОКСИСИЛАН В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА МОДЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $Ti(Oi-C_3H_7)_4 - Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$

Ришина Л. А., Kissin\* Y. V., Лалаян С. С., Крашенинников В. Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

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

*Российской академии наук, Москва, E-mail rishina@polymer.chph.ras.ru*

*\*Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology, NJ 08854, USA, E-mail: ykissin@scarletmail.rutgers.edu*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-59

В настоящее время производство изотактического полипропилена (ПП) осуществляется, в основном, на каталитических системах Циглера–Натта 4-го поколения. Эти системы состоят из двух компонентов: катализатора общей формулы  $TiCl_4$ /ароматический эфир/ $MgCl_2$ , и бинарного активатора (сокатализатора), содержащего  $AlR_3$  и органический модификатор. Наиболее эффективными модификаторами являются алкоксисиланы, в частности  $(CH_3)(цикло-C_6H_{11})Si(OCH_3)_2$  (ниже “силан”). В отсутствие силанов катализаторы полимеризуют пропилен до смеси кристаллического изотактического и аморфного атактического ПП в соотношении  $\sim 1 : 1 - 2 : 1$ . Добавление “высокоэффективного” силанового модификатора приводит к резкому увеличению содержания кристаллического изотактического материала до 97%–99%.

Детальному исследованию влияния силанов на эффективность нанесенных катализаторов Циглера–Натта препятствуют два обстоятельства:

- (1) все катализаторы Циглера–Натта имеют несколько типов активных центров, как изоспецифических, так и аспецифических. Центры отличаются друг от друга средней молекулярной массой ( $M_w$ ) полимерного материала, который они производят, и степенью стереорегулярности полимерных компонентов;
- (2) количество аморфного материала, образующегося в присутствии катализаторов, модифицированных силаном, очень низкое (1%–3%), и отделение аморфного материала (атактической фракции) от большого объема кристаллического полимера никогда не бывает полным.

Мы попытались устранить эти трудности, изучив влияние  $(CH_3)(цикло-C_6H_{11})Si(OCH_3)_2$  на модельную каталитическую систему  $Ti(OiC_3H_7)_4 - Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ . Полимеризацию проводили в стальном реакторе с мешалкой, в среде толуола при 50 °С и постоянной концентрации мономера. Все полимеры фракционировали кипящим *n*-гептаном на две фракции: растворимую аморфную фракцию и не растворимую в гептане кристаллическую фракцию. Результаты приведены в табл. 1.

Наши предыдущие эксперименты показали, что система  $Ti(OiC_3H_7)_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$  практически не активна в реакциях полимеризации пропилена [1]. Однако добавление  $Mg(C_4H_9)_2$  при молярном соотношении  $[Al]:[Mg] \sim 3$  приводит к образованию очень активного катализатора: выход ПП в толуоле при

Таблица 1. Реакции полимеризации пропилена на системе  $Ti(OiC_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ -силан<sup>a</sup>

[Si]/[Ti], моль/ моль	[Ti]×10 <sup>5</sup> , моль	Al]/[Ti], моль/ моль	Выход полимера за 3 часа		Крист. фракция, %	Выход фракций, кг/моль <sub>Ti</sub>	
			г	кг/моль <sub>Ti</sub>		Крист.	Аморф.
0	3,48	270	11,2 <sup>б</sup>	340 <sup>б</sup>	6,7 <sup>б</sup>	22 <sup>б</sup>	302 <sup>б</sup>
0	3,65	290	19,7	554	6,0	33	521
0,54	4,79	262	21,6	451	27,5	124	327
1,00	5,95	276	9,3	157	56,3	88	69
2,50	3,23	291	3,8	118	55	65	53

<sup>a</sup>[Al]/[Mg] = 3,14, C<sub>ПП</sub> ~ 1,7 М.

<sup>б</sup>Время полимеризации — 1 ч.

Таблица 2. Свойства кристаллических фракций ПП, полученного на системе  $Ti(OiC_3H_7)_4-Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$ -силан

[Si]/[Ti], моль/ моль	Молекулярно-массовые параметры		Параметры стереорегулярности и степень кристалличности (χ)					
	M <sub>w</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ИК		<sup>13</sup> C ЯМР	ДСК <sup>a</sup>		
			A <sub>998</sub> / A <sub>973</sub>	A <sub>841</sub> / A <sub>973</sub>	[mmmm]	T <sub>пл</sub> , °C	ΔH <sub>пл</sub> , Дж/г	χ, %
0	92	3,0	0,80	0,59	0,81	153,9	69,2	33
0,54	230	3,4	0,89	0,66	0,88	155,7	70,5	34
2,5	260	3,9	0,92	0,66	0,92	159,5	86,1	41

<sup>a</sup>Второе плавление, 5 °C/мин, ΔH<sub>0</sub>=209 Дж/г.

50 °C составил 340 кг·моль<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Эффективность сокатализатора  $Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_4H_9)_2$  связана с образованием *in situ* высоко дисперсного  $MgCl_2$  и иммобилизацией катионных активных центров на его поверхности [2].

Полимер, полученный без силана, в основном, аморфный; содержание кристаллической фракции, составляет < 7%. Добавление очень малых количеств силана вызывает резкое снижение активности катализатора и увеличение содержания кристаллической фракции в полимерном продукте. В табл. 2 приведены молекулярно-массовые и структурные характеристики кристаллических фракций ПП.

Из этих данных видно, что по мере увеличения количества силана не только возрастает доля кристаллической фракции в полимере, но также повышаются молекулярные массы, уровень изотактичности и степень кристалличности нерастворимого материала.

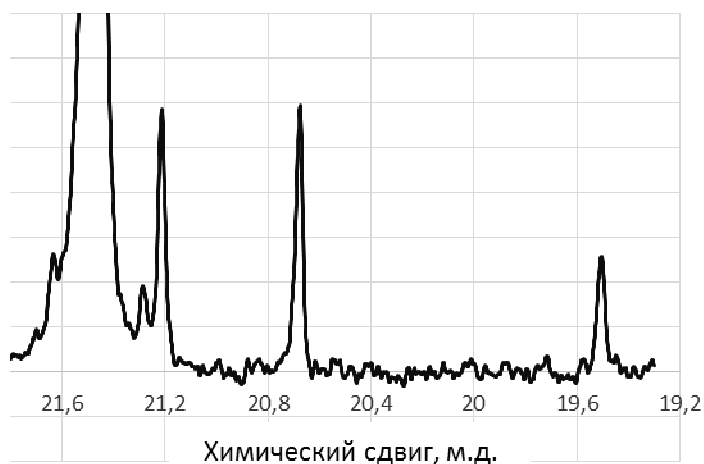
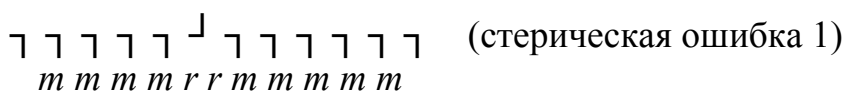


Рис. 1. Область CH<sub>3</sub> в спектре ЯМР <sup>13</sup>C кристаллической фракции ПП, [Si]/[Ti] = 2,5

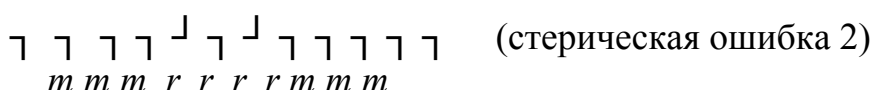
Спектр ЯМР <sup>13</sup>C кристаллической фракции ПП ([Si]/[Ti]=2.5) демонстрирует характерные черты умеренно изотактического ПП с содержанием  $[mmmm] \sim 0,92$  (рис. 1).

Единичные стереодефекты в этом полимере могут быть описаны энантиоморфным механизмом изоспецифической полимеризации, когда случайная стерическая ошибка, немедленно исправляется в следующем акте роста цепи (стерическая ошибка 1):



Эта стерическая ошибка предполагает образование в спектре трех типов пентад,  $mmmr$  (сигнал при 21,21 м.д.),  $mmrr$  (20,68 м.д.) и  $mrrm$  (19,51 м.д.) в соотношении 2:2:1; экспериментальное соотношение составляет 2 : 1,96 : 0,92. Спектр не содержит сигналов синдиотактических пентад (20,94 м.д.) и сигналов молекул пропилена, соединенных по типу “голова к голове”.

Анализ спектров ЯМР <sup>13</sup>C аморфных фракций ПП позволяет предположить, что эти полимеры содержат два компонента различной стерической природы. Один компонент (неосновной), по-видимому, представляет собой полимер той же стерической природы, что и кристаллический изотактический ПП, полученный в соответствии с энантиоморфным механизмом стереоконтроля (стерическая ошибка 1). Второй, основной компонент, имеет совершенно иную стерическую структуру и содержит следующие стерические ошибки:



Стереорегулярность кристаллических фракций также была детально исследована методом ДСК. Разрешение кривых ДСК на отдельные пики показало,

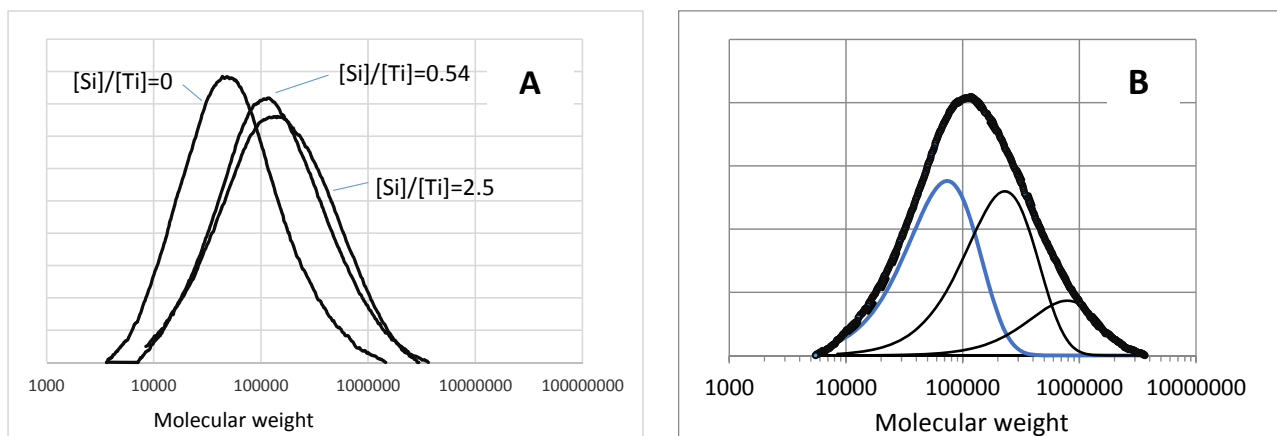


Рис. 2. Кривые ГПХ трех кристаллических фракций ПП (А) и разделение кривой ГПХ кристаллической фракции ПП ( $[\text{Si}]/[\text{Ti}] = 0.54$ ) на компоненты Флори (В): точки — экспериментальные данные; тонкие кривые — компоненты Флори; жирная линия — расчетная кривая

что все нерастворимые фракции содержат два компонента с относительно низкими  $T_{\text{пл}}$ : ДСК-3 ( $T_{\text{пл}} \sim 150$  °С) и ДСК-4 ( $T_{\text{пл}} \sim 140$  °С) и два компонента с высокими  $T_{\text{пл}}$ : ДСК-1 ( $T_{\text{пл}} \sim 160$  °С) и ДСК-2 ( $T_{\text{пл}} \sim 155$  °С). По мере увеличения содержания силана в каталитической системе содержание низкотемпературных компонентов практически не меняется, но существенно увеличивается соотношение компонентов ДСК-1/ДСК-2. Это приводит к сдвигу максимумов пиков плавления на кривых ДСК и очевидному повышению эффективного значения  $T_{\text{пл}}$  (см. табл. 2).

Все фракции ПП имеют широкое ММР, которое отражает существование в катализаторе разных типов активных центров. Эти центры производят макромолекулы с различными средними  $M_w$ . На рис. 2 приведены кривые ГПХ трех кристаллических фракций ПП. Разделение кривых ГПХ на компоненты Флори (полимерный продукт, который производится одним типом активных центров [3]) показало, что каждая кристаллическая фракция состоит из трех компонентов Флори с различными  $M_w$ . Соотношение между этими компонентами примерно одинаковое в каждом полимере, но значение  $M_w$  каждого компонента, полученного в присутствии силана, в 2–2,5 раза выше, чем в случае исходного катализатора. Это приводит к увеличению средней  $M_w$  всех кристаллических фракций ПП (см. табл. 2).

Кривые ГПХ аморфных фракций можно описать пятью компонентами Флори,  $M_w$  которые находятся в диапазоне 1250–150000. В присутствии силана происходит постепенное увеличение содержания высокомолекулярных компонентов, в результате кривые ГПХ смещаются в область высоких  $M_w$ .

Представленные результаты показывают, что система  $\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  является удобным модельным катализатором для изучения эффектов модификации нанесенных катализаторов Циглера–Натта в полимеризации пропилена. Катализатор содержит изоспецифические и аспецифические активные центры, которые различаются механизмом стереорегулирования и природой продуктов полимеризации. В отсутствие

модификатора — силана доминируют аспецифические активные центры, а соотношение выхода аморфного и кристаллического компонентов  $\approx 15$ . В присутствии силана выход аморфного и кристаллического компонентов становится примерно одинаковым даже при относительно небольшом количестве модификатора,  $[\text{силан}]/[\text{Ti}] = 2,5$ .

Анализ данных ИК,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ДСК и ГПХ кристаллической и аморфной фракций ПП, полученного в присутствии силана, позволяет заключить, что модификатор обладает двойным эффектом: (1) является мощным ядом аспецифических активных центров, которые производят атактический ПП; (2) изменяет природу изоспецифических центров, в результате чего они производят изотактический ПП с более высокой молекулярной массой и более высоким уровнем изотактичности.

Авторы благодарны А. А. Антонову за запись ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектров образцов и М. А. Мацько за ГПХ анализ полимеров (ФИЦ ИК СО РАН).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kissin Y. V., Rishina L. A., Lalayan S. S., Krasheninnikov V. G.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2015. 53. P. 2124–2131.
2. *Kissin Y. V., Mink R. I., Brandolini A. J., Nowlin T. E.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2009. 47(13). P. 3271.
3. *Kissin Y. V.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1995. 33. P. 227.

# СЛАБОСШИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Симакина Я. И., Михайлова А. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского  
Российской академии наук, Москва, yana.igorevna@list.ru, xemafiltra@ya.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-60

Слабосшитые полимерные гидрогели (СПГ или ГГ) сетчатой структуры — это сильнонабухающие полиэлектролитные сетки с низкой плотностью узлов сшивания [1, 2]. Такие гидрогели способны накапливать воду и реагировать на изменение окружающей среды ( $pH$ ,  $T$ ,  $I_c$ ), что до сих пор определяло их широкое использование в различных областях — в сельском хозяйстве, агрохимии, гидрометаллургии, медицине, нефтепереработке и нанотехнологиях.

СПГ способны поглощать и удерживать в себе огромное количество воды, на 2–4 порядка превышающее количество полимера, составляющего гель. Это уникальное свойство наиболее ярко проявляется в случае полиэлектролитных гидрогелей, сетка которых состоит из заряженных (ионизованных) цепей. Благодаря этому свойству гидрогели находят широкое применение как суперабсорбенты в современных гигиенических материалах для абсорбции физиологических жидкостей, используются как средства для повышения влагоемкости почв и улучшения влагоснабжения растений.

Для целей аналитической химии, прежде всего для анализа воды, СПГ как сорбенты применены нами впервые [3, 4]. В настоящий момент не существует достоверного механизма сорбции элементов гидрогелями. Использование таких гидрогелей в качестве лигандов является новой областью их применения. Отличительной особенностью гидрогелей является их способность к набуханию, удерживанию воды с растворенными в ней веществами в фазе полимера в количестве, значительно превышающем его массу. Данная работа — часть исследований, позволяющих получить сведения об оптимальных условиях сорбции и комплексообразования.

СПГ и их полимерные комплексы с ионами металлов исследовали различными методами (ИНАА, ЭПР, СДО, РФА и некоторыми другими), отмечены их отличительные свойства от известных полимерных адсорбентов (ионообменных смол, силикагели, ППУ и др.), показаны методические особенности применения в целях химического анализа. Использовали СПГ основе полиэлектролитных гелей, сополимеров полиакриламида и акриловой кислоты (ПАА/АК) и полиакриламида (ПАА). В сухом виде они представляют собой твердые непрозрачные гранулы белого цвета, размер которых от 2 до 1 мм. Преимущества работы с сорбентами известны: (1) увеличение чувствительности; (2) возможность проводить определения в кислых средах; (3) снижение предела обнаружения; (4) проведение сорбции в динамическом режиме; (5) постоянство физико-химических и механических свойств компонентов; (6) дли-

тельная сохранность проб; (7) экономия реактивов. Сорбцию ионов металлов с использованием СПГ проводили в статических условиях. В исследуемые растворы объемом  $25 \div 50 \text{ см}^3$  добавляли различное количество гидрогеля ( $0,1 \div 2 \text{ г}$ ), перемешивали. Выдерживали  $15 \div 20$  мин. Далее смесь высушивали при температуре около  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . СПГ с сорбированными ионами металла вынимали из стаканчиков. Анализировали твердую фазу СПГ прямыми физическими методами. Полноту сорбции контролировали также косвенным методом ИСП-АЭС анализом раствора-смыва со стенок стаканчиков и по разнице концентраций до и после сорбции рассчитывали количество сорбированных ионов металлов. Высокая сорбционная емкость подтверждена на примере анализа речной воды. Содержащиеся элементы (Ca, Mg, Ba, Sr, Na, Si и P) практически полностью ( $R \geq 99\%$ ) извлекаются из раствора в течение  $15 \div 20$  мин и удерживаются в объеме гидрогеля после высушивания.

*Особенности применения гидрофильных СПГ в качестве суперсорбентов.* Сорбционные свойства гидрогелей имеют свои закономерности и определяются наличием у них подвижной перекрестно-сшитой структуры (рис. 1). Поэтому в процессе работы определены условия сорбции элементов гидрогелями.

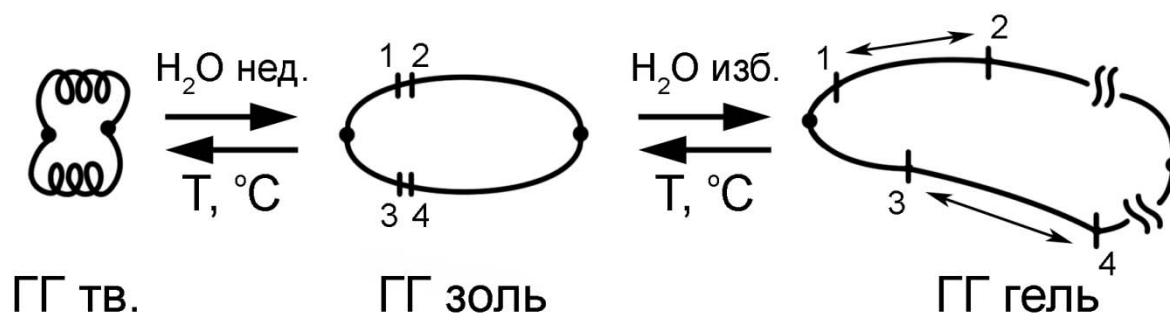


Рис. 1. Схематическое изображение сети полимера

*Особенности использования СПГ для оптимальной сорбции и анализа твердого концентрата.*

1. СПГ — сорбенты для группового концентрирования элементов.
2. Состояние СПГ в растворах зависит от их кислотности: в нейтральных и щелочных средах СПГ сильно набухают, образуя желеобразную массу; в кислых средах СПГ не набухают.
3. Для полноты сорбции ее следует проводить в статическом режиме до полного высыхания СПГ. В таких условиях полнота сорбции наблюдается при любой кислотности анализируемого раствора.
4. В связи с этим построение классических зависимостей (изотерм сорбции–десорбции) не представляется возможным.
5. Сорбция СПГ необратима: сорбированные гидрогелем вещества не подвергаются десорбции – не химической, не термической.
6. При высыхании прочность гранул полимера возрастает.



7. СПГ не пропускают видимый свет.

8. Для регистрации сигнала бесцветного СПГ возможно использование методов — НАА, ЭПР и РФА, если концентрирование проводилось в присутствии органических реагентов (красителей) – возможно использование СДО. Преимущества методов НАА и ЭПР — высокая чувствительность, использование малой навески исследуемого вещества и минимального объема исходного раствора на анализ (до 50 см<sup>3</sup>).

Методом ИНАА с использованием СПГ проведен анализ растворов выщелачивания минерального сырья. Объем исследуемого раствора составлял 10 см<sup>3</sup>, масса использованного СПГ 0,2 г, определено более 40 элементов (в том числе Rb, Sr, Cs, Th, U, Sc, Zr и REE), уровень определяемых концентраций 0,2 нг/см<sup>3</sup> по Th в кислых средах.

Предположительный механизм сорбции (захвата) включает несколько процессов: комплексообразование, ионный обмен, диффузию, кластерный механизм, главными из которых являются кластер-кластерные ассоциации в межпакетном пространстве цепей полимера и другие эффекты, характерные для полимерных систем. Установлено полное отсутствие в высушенном гидрогеле связанной и свободной воды и равномерное распределение компонентов.

Морфологию твердой фазы исследовали, используя режим сканирующего электронного микроскопа на микроанализаторе. По микрофотографии СПГ видно, что частицы полимера состоят из мелких агломератов неправильной формы (рис. 2).

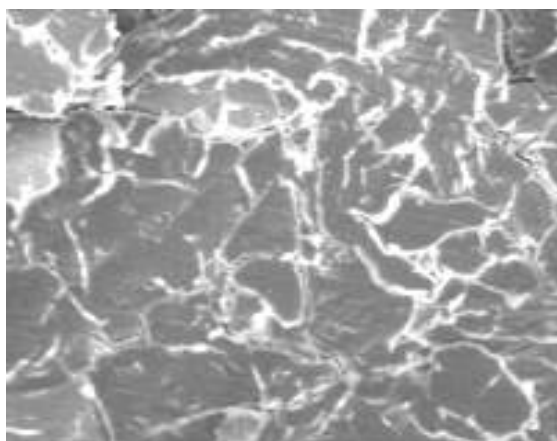


Рис. 2. Электронная микрофотография фрагмента высушенного гидрогеля с увеличением в 100 раз

Разработан способ определения ионов металлов, основанный на сорбционном концентрировании элементов полимерными гидрогелями и последующем прямом анализе сорбента методом РФА. Показано, что для определения содержания элементов в СПГ после сорбции можно применять метод РФА непосредственно на твердой фазе, исключая стадию десорбции и дополнительной пробоподготовки. Градуировочные графики линейны в диапазоне 0,05–1,3 мкг/см<sup>3</sup>. Пределы обнаружения металлов в твердой фазе составляют 0,0002, 0,0003, 0,0002 и 0,0005 %(масс.) для ионов Fe(III), Cr(VI), Cu(II) и Mn(II), что соответствует концентрации этих элементов в исходном

растворе 0,007, 0,017, 0,007 и 0,01 мкг/см<sup>3</sup>. Относительные стандартные отклонения составляют 4,1%, 3,2%, 4,1% и 5,2% соответственно. Способ апробирован при определении Cr(VI), Mn(II) и Cu(II) в водопроводной воде [5].

Сочетание концентрирования с использованием СПГ и регистрации сигнала методом РФА позволяет расширить возможности этого физического метода в плане быстрого анализа воды. Введение носителя значительно упрощает работу с водными пробами. Хранение пробы в твердом виде в фазе устойчивого полимера возможно значительное время, что полезно при возникновении спорных ситуаций, а также позволяет сформировать информативный банк данных. Обзор твердых проб методом РФА удобен также в качестве «начального» анализа для выявления наличия вредных элементов в воде. Проведен анализ природной воды — пожарного пруда садоводческого товарищества (у д. Головеньки, Наро-Фоминский район). Отбор пробы проводили согласно ГОСТ 31861-2012. На анализ отбирали 500 мл воды, помещали 5 г ГГ и высушивали, регистрировали аналитический сигнал с твердой фазы ГГ методом РФА. Результаты приведены в таблице, где ПДК указаны для водоемов бытового назначения. Для элементов S, P и Ca значения ПДК указаны только для определенных форм — «Р красный» для фосфора (P), сульфиды и сульфаты для серы (S) и CaH<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P — для кальция (Ca). Поскольку формы нахождения нам неизвестны, по этим элементам значений ПДК не приводим.

Элементный состав воды из пруда

Элемент	Содержание в твердой фазе ГГ по РФА, %	Содержание в воде, мг/л	ПДК, мг/л
Fe	0,078	7,8	0,3
Si	0,293	29	10
P	0,026	2,6	—
S	0,076	7,6	—
Cl	0,109	10,9	Отсутствие
Ca	0,174	17,4	—
Mn	0,008	0,8	0,1

Таким образом, быстрое сканирование методом РФА позволяет охарактеризовать состояние анализируемого объекта: наличие хлора и кальция говорит о том, что в пруд попадает хлорная известь 3Ca(OH)<sub>2</sub>·2Cl<sub>2</sub>, которая в качестве универсального средства применяется для целей дезинфекции санитарно-бытовых помещений на участках, а также при обработке водоема от комаров.

Сочетание в одной системе СПГ в качестве матрицы и метода ЭПР для собственно регистрации спектров при комнатной температуре позволило изучить процесс комплексообразования и концентрирования парамагнитных ионов металлов (меди(II), марганца(II), гадолиния(III), ванадия(IV) и железа(II,

III) гидрогелем. (Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН)

Таким образом, на основе СПГ получены принципиально новые сорбенты для выделения элементов из разбавленных растворов. Сорбция элементов эффективна в режиме полного высушивания СПГ, т. е. в режиме абсолютного концентрирования. В случае, когда имеется избыток жидкой фазы, граница раздела вода-СПГ нивелируется и сорбция проходит не полностью. В этом случае можно предположить, что наблюдаются взаимодействия, наподобие реакций, происходящих в растворе при комплексообразовании с растворенными лигандами.

При полном высушивании гидратные оболочки СПГ и сорбированного иона не сохраняются и молекулы воды не отделяют ионы элементов от поверхности СПГ, поэтому сорбция происходит практически полностью.

Предположительно, можно оценить вклад в сорбцию следующим образом: химическая связь —  $\geq 40\%$ , остальное — физическая сорбция, ионный обмен, солубилизация и др. Таким образом, на основе полимерных гидрогелей получены принципиально новые сорбенты для выделения количеств элементов из разбавленных растворов.

При полном высушивании гидратная оболочка СПГ и сорбированного иона не сохраняется и молекулы воды не отделяют ионы элементов от поверхности СПГ, поэтому сорбция происходит практически полностью.

Десорбции элементов при отмывке гидрогелей как в кислой среде, так и в нейтральной и слабощелочной, не происходит.

Предложенный способ концентрирования элементов перспективен для развития инструментальных методов анализа следовых количеств веществ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубровский С. А. Неустойчивость поверхности полимерных гелей при набухании. // Докл. АН СССР. 1988. 303(5). С. 1163.
2. Дубровский С. А., Афанасьева М. В., Рыжкин М. А., Казанский К. С. Термодинамика сильнонабухающих полимерных гидрогелей // Высокомолек. соед. Серия А. 1989. 31(2). С. 321.
3. Саввин С. Б., Колесов Г. М., Михайлова А. В. Водные системы: концентрирование и определение металлов с использованием полимерных гидрогелей и нейтронно-активационного анализа // Вода: химия и экология. 2009. 9. С. 37.
4. Колесов Г. М., Ермолаева В. Н., Михайлова А. В., Когарко Л. Н. Гидрогели как новые концентраторы редкоземельных и радиоактивных элементов после их выщелачивания из пород Ловозерского массива при ИНАА определении // Геохимия. 2012. 3. С. 333.
5. Симакина Я. И., Кузьмина Т. Г., Сенин В. Г. Исследование сорбционных свойств полимерных гидрогелей на основе акриламида спектральными методами анализа. // Ж. аналитич. химии. 2021. 76(11). С. 997.

# ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В УСЛОВИЯХ СВЕХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub> НА СТРУКТУРУ ВНЕКЛЕТОЧНОГО КОЛЛАГЕНОВОГО МАТРИКСА ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Тимофеева В. А., Аксенова Н. А., Шершнева И. В., Копылов А. С.,  
Акованцева А. А., Соловьёва А. Б.

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

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-61

Коллагеновые материалы (КМ) уже несколько десятилетий широко используются в качестве биоматериала, поставляемого в виде пленок, губок, децеллюляризованной ткани во влажном или сухом состоянии, в виде порошка и высоковязкого гидрогеля или раствора с низкой вязкостью. Лиофилизированные пористые губки применяются для достижения гемостаза в хирургии и стоматологии, для лечения ожогов и в качестве матричного материала в регенеративной медицине [1]. Коллаген является основным белком внеклеточного матрикса, определяющим структуру и стабильность многих тканей организма, прежде всего, это кожа, кости, сухожилия.

Считается, что коллаген имеет сложную иерархическую организацию, связанную с его специфической функцией – поддержанием механической прочности ткани. Первичной единицей этой структуры является так называемый тропоколлаген, представляющей собой три полипептидные цепи в форме левозакрученных спиралей, которые вместе образуют правозакрученную суперспираль (тройную спираль), стабилизированную водородными связями. Однако, несмотря на наличие большого количества данных о структуре разных коллагенов, окончательной ясности в вопросе о строении коллагеновых фибрилл пока еще нет [2].

В настоящее время традиционными методами исследования морфологии соединительной ткани являются гистологические, иммуноморфологические и электронно-микроскопические методы. Главным образом, применяются гистологические и иммуногистохимические методы, которые включают анализ оптических изображений окрашенных образцов тканей (просвечивающая оптическая и флуоресцентная микроскопия). Однако применение этих методов в медицине ограничено из-за высокой стоимости и длительности анализа, а также искажений, вызываемых химически агрессивными воздействиями при подготовке образцов. Использование АСМ для морфологических исследований на микронном и субмикронном уровнях, в частности, в диагностике заболеваний соединительной ткани, имеет ряд существенных преимуществ: АСМ использует простые и щадящие методы приготовления образцов; метод АСМ позволяет визуализировать биомолекулярные структуры *in situ*; возможно получение 3D-изображений фибрилл и волокон коллагена.

Для производства медицинских изделий из КМ исходные биологические ткани (кожу или сухожилия) обычно очищают и децеллюляризуют. Исполь-

зуют при этом несколько традиционных методик: механическую обработку с последующим вымачиванием в буферных растворах при разных значениях  $pH$ , иногда в присутствии восстановителей, обработку перекисью водорода, обработку сухим жаром, перегретым паром, жидкими или газообразными альдегидами, этиленоксидом (ЭО), а также обработку  $\gamma$ -облучением. Однако большинство из этих методов нельзя использовать для обработки нативных и волокнистых нетермостабильных коллагеновых материалов. Использование альдегидов приводит к сшиванию коллагена, что негативно влияет на его свойства (растворимость, термическую стабильность, способность к деградации, цитотоксичность). Перспективным путем очистки коллагеновых материалов может оказаться обработка в среде сверхкритического  $CO_2$  (ск- $CO_2$ ). Вообще говоря, технологические процессы, основанные на использовании сверхкритических флюидов (СКФ), в том числе ск- $CO_2$ , относятся к процессам «зеленой химии», в которых отсутствуют вредные выбросы в окружающую среду. В то же время уникальные свойства СКФ, в частности, низкие коэффициенты вязкости и поверхностного натяжения, позволяют использовать СКФ в процессах экстракции лекарственных субстанций из растительного сырья, а также очистки полимерных и композиционных материалов от низкомолекулярных примесей, непрореагировавших компонентов и др. Уникальные свойства СКФ обеспечивают повышение эффективности и экономичности, а также экологической чистоты технологии.

В данной работе осуществлена обработка коллагеновых материалов (внеклеточного матрикса, полученного в результате децеллюляризации сухожилий крупного рогатого скота), представлявших собой пленки размерами  $20 \times 30$  мм и толщиной 50 мкм в среде сверхкритического диоксида углерода. Обработку проводили в статическом и динамическом режимах в отсутствие и в присутствии соразтворителей (вода,  $H_2O_2$ , этанол, изопропиловый спирт). Оказалось, что оптимальные условия очистки коллагена достигаются при использовании динамического режима, стационарно-динамического режима (20 мин обработка  $CO_2$  со скоростью 1–2 мл/мин, 20 мин выдерживание в среде) при  $35^\circ C$  и давлении 250 бар, общее время процесса 3 ч. Использование изопропилового спирта в качестве соразтворителя позволило не только производить эффективную очистку коллагеновой матрицы, но и сохранять ее исходную структуру. Эффективность очистки контролировалась методами гравиметрии, атомно-силовой микроскопии и ИК-спектроскопии.

В частности, из рис. 1, на котором приведены АСМ-изображения поверхности образцов, обработанных в условиях ск- $CO_2$  в присутствии разных соразтворителей, следует, что в результате обработки КМ с  $iPrOH$  структура поверхности пленок представляет собой систему четко выраженных коллагеновых волокон (рис. 1, *a*). В то же время при обработке образцов в присутствии других соразтворителей методом АСМ коллагеновые волокна не фиксируются (рис. 1, *b* – 1, *z*). При этом данные ИК-спектроскопии показывают, что при обработке в ск- $CO_2$  происходит успешное вымывание низкомолекулярных фрагментов коллагенового матрикса. Об этом свидетельствует уменьшение интен-

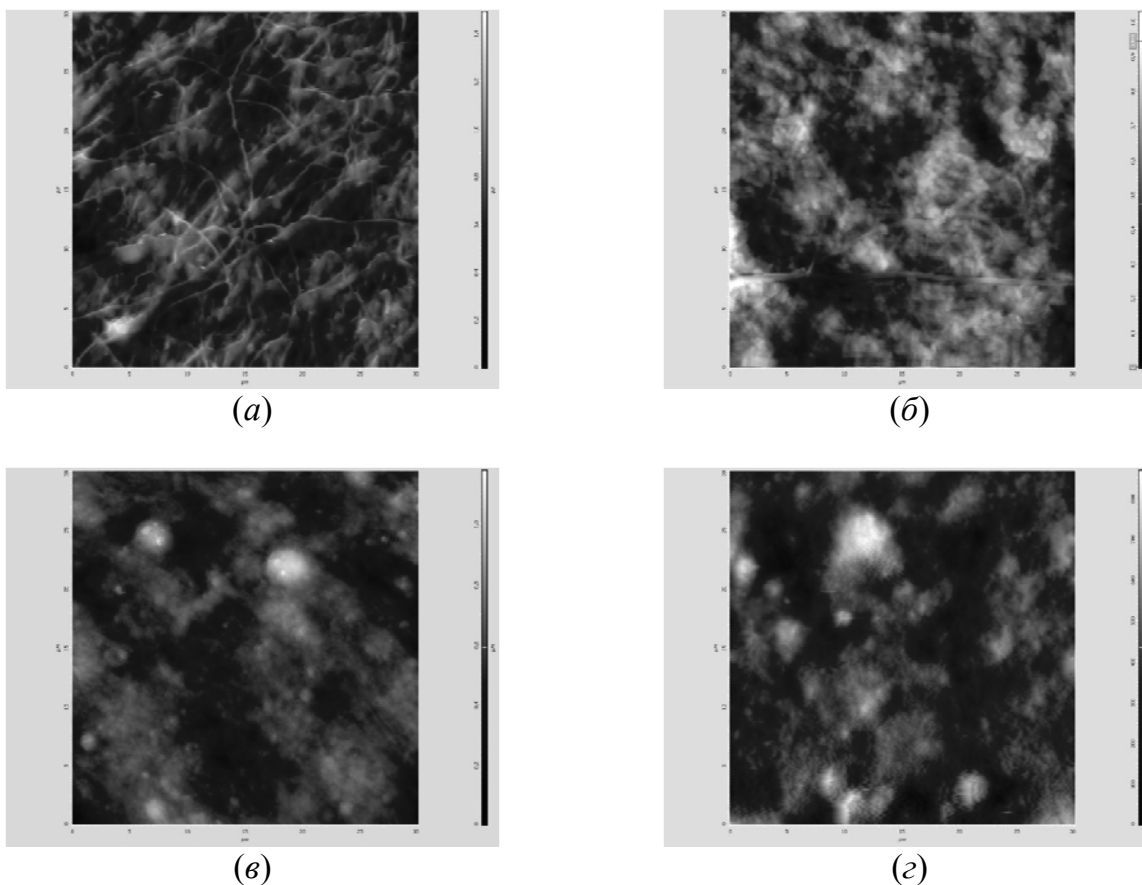


Рис. 1. Изображения, полученные методом АСМ для пленок коллагена, обработанных при 35 °С и 250 бар: (а) ск-СО<sub>2</sub>/iPrОН; (б) ск-СО<sub>2</sub>; (в) ск-СО<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub>О; (г) ск-СО<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>(0,1%)

сивности пиков, относящихся к метильным и метиленовым группам, в ИК-спектрах КМ.

Можно полагать, что обработка в среде ск-СО<sub>2</sub> является эффективным методом очистки и стерилизации биотканей различного происхождения. Низкое поверхностное натяжение и высокая плотность позволяют ск-СО<sub>2</sub> эффективно проникать в твердые матрицы и экстрагировать микроорганизмы, а низкая температура процесса и отсутствие токсичных химических агентов делают метод подходящим для большинства тканей, включая сложноорганизованные трехмерные структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Achneck H. E., Sileshi B., Jamiolkowski R. M., Albala D. M., Shapiro M. L., Lawson J. H. // *Annals Surgery*. 2010. 251. P. 217–228.
2. Komsa-Penkova R., Koynova R., Kostov G., Tenchov B. G. // *Biochimica et Biophysica Acta, Protein Structure and Molecular Enzymology*. 1996. 1297. P. 171–181.

Работа выполнена в рамках договора с Сеченовским Университетом № 2078-д.

# ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ АЗОМЕТИНОВ 7-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛКУМАРИНА МЕТОДОМ ИМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Шиёнок А. И., Любимов А. В., Любимова Г. В., Кольцова Л. С., Зайченко Н. Л.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, E-mail:ashy47@yandex.ru*

DOI: 10.30826/POLYMERS-2023-62

Производные кумарина являются соединениями, имеющими большое значение как в природных продуктах, так и в синтетической органической химии. Их выделение из натуральных продуктов, химический синтез и оценка фармакологических и биологических применений привлекают внимание многих химиков-органиков и химиков-медиков, и это все еще быстро развивающаяся область. До сих пор кумарины были структурным элементом различных соединений с биологической активностью, аллелопатическими агентами и маскирующими запах в красках и каучуках.

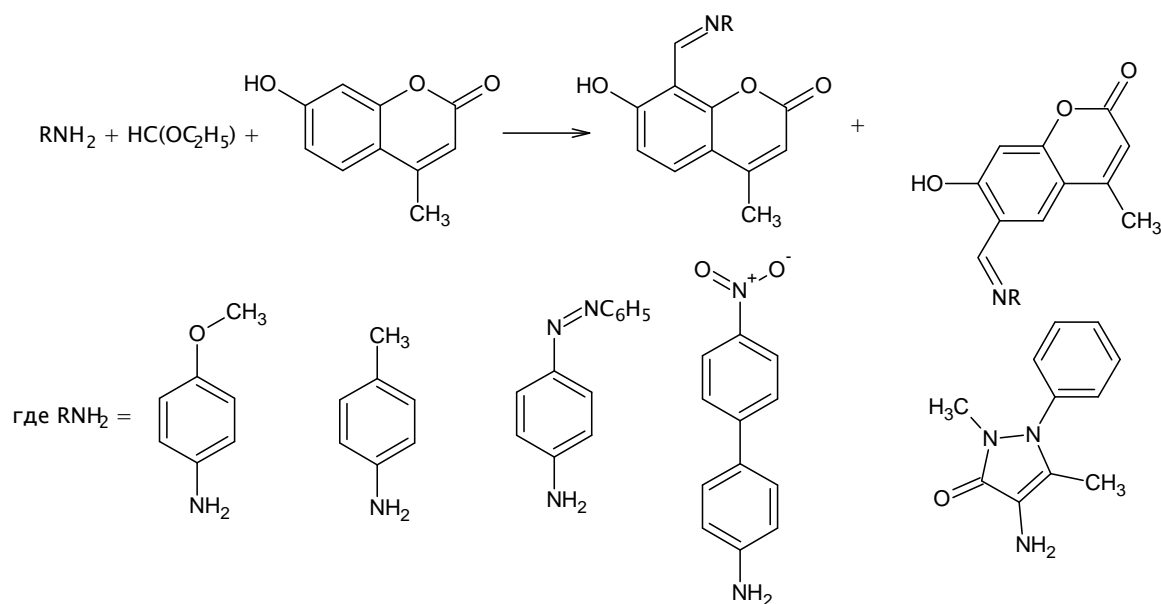
До настоящего времени азометинопроизводные кумарина используются в качестве флуоресцентных зондов  $pH$ , для обнаружения оксидов азота и перекиси водорода. Было доказано, что они являются отличным средством для точного оперативного и экономичного обнаружения токсичных ионов тяжелых металлов, анионов и ферментов с высокой степенью селективности и чувствительности. Ранее нами было показано, что азометинокумарины проявляют дуальную люминесценцию в полимерных матрицах, которая зависит от природы полимера и длины волны возбуждения [1]. Такие материалы могут быть использованы для создания нового поколения «умных» материалов для молекулярной электроники.

Синтез производных кумарина обычно включает несколько стадий. На первой стадии получают и выделяют соответствующий альдегид гидроксикумарина, который затем конденсируют с первичным амином [2]. Однако поиск новых методов синтеза таких соединений является актуальной задачей. Так как обе стадии протекают с небольшими выходами, то выход конечного азометина в пересчете на гидроксикумарин очень низкий.

В данной работе предложен новый одnoreакторный метод получения азометинокумаринов. Изучены реакции иминометиляции 7-гидрокси-4-метилкумарина системой ароматический амин – триэтилортоформиат по орто-положениям относительно фенольной гидроксильной группы.

Показана применимость данного метода синтеза при использовании целого ряда аминов, в частности *p*-анизидина, *p*-толуидина, 4-аминоазобензола, 4-(4-нитрофенил)анилина и 4-аминоантипирина. Преимуществами предложенного метода являются простота синтеза, минимум выделений и возросший по сравнению с классическим выход целевого продукта (15%–20%). Кроме того, установлено, что в этих реакциях одновременно образуются региоизомеры азометин по положениям 6 и 8 кумаринового цикла.

Структура полученных соединений установлена с помощью спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР и масс-спектрометрии. Региоизомеры отличаются по своим спектрально-люминесцентным свойствам. Реакции синтеза идут через образование из аминов и этилортоформиата промежуточных этил-N-арилформимидатов, которые являются электрофильными реагентами и взаимодействуют с 7-гидрокси-4-метилкумарином, поэтому реакции проводят последовательно в одном реакторе – сначала взаимодействуют амин и ортоформиат, а затем добавляется гидроксикумарин, а также дихлорбензол для повышения температуры следующей стадии реакции. Схема синтеза приведена ниже:



Полученные продукты являются люминофорами (кроме продукта реакции с 4-аминоазобензолом) за счёт протекания фотоиндуцированного процесса внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии и легко идентифицируются с помощью ТСХ. Выделение и разделение региоизомеров осуществляется с помощью колоночной хроматографии. Предполагается использовать полученные соединения для получения полимерных материалов с множественной люминесценцией.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеева И. А., Шашкова В. Т., Любимов А. В., Любимова Г. В., Кольцова Л. С., Шуенок А. А., Зайченко Н. Л. // Химическая физика. 2019. 38(9). С. 30–38. DOI: 10.1134/S0207401X19090048.
2. Hejchman E., Kruszewska H., Maciejewska D., Sowirka -Taciak B., Tomczyk M., Sztokfisz-Ignasiak A., Jankowski J., Mlynarczuk-Bialy I. // Monatsh. Chem. 2019. 150. P. 255–266. DOI: 10.1007/s00706-018-2325-5.



## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдуллин И.К.	188	Гулин А.А.	75, 131, 199
Абдуллин И.Ш.	59	Гусаров С.С.	75
Абрамова Н.А.	51		
Авраменко Н.В.	51	Ерина Н.А.	170
Акованцева А.А.	216	Ермолаев И.М.	174
Аксенова Н.А.	96, 114, 180, 216	Желтухин В.С.	188
Аладышев А.М.	185	Жорина Л.А.	133
Алентьев Д.А.	85, 141, 143, 183	Жуков А.М.	79
Ахметов С.Н.	7		
		Забалов М.В.	177
Баженов С.Л.	131	Заболотнов А.С.	82
Байков А.В.	12	Зайченко Н.Л.	219
Балабаев Н.К.	46	Зархина Т.С.	180
Берлин А.А.	51, 110	Зернова Ю.Н.	27
Бермешев М.В.	85, 141, 143, 183	Зоткин М.А.	85, 183
		Зубова Е.А.	14
Бузин Н.В.	61, 92	Зуев Б.К.	101
Булатов П.В.	166		
Булгаков Д.А.	202	Иванова-Мумжиева В.Г.	154
		Иванушкина Н.Е.	146
Ванин А.Ф.	114	Иорданский А.Л.	27, 32, 133
Верхова Е.Д.	127		
Виноградов Д.Б.	166	Каплин В.С.	86
Возняк А.И.	183	Кардумян В.В.	96
Вяткина М.А.	63	Карпова С.Г.	27
		Карпова С.Г.	32
Гаврилов М.Ю.	146	Кирейнов А.В.	202
Гаврилова Н.Н.	85	Кириллов В.Е.	89
Гасымов М.М.	66	Киселёв А.Г.	61, 92
Глаголев Н.Н.	86, 114	Клинов А.П.	14, 94
Голобоков Д.А.	22, 149	Клямкина А.Н.	185, 196
Горбаткина Ю.А.	63, 154	Ковалева М.А.	14, 15
Горенберг А.Я.	71, 154	Козинкин А.В.	79
Горшков А. В.	157	Кольцова Л.С.	219
Гостев С.С.	71	Копылов А.С.	86, 187, 216
Грачев А.В.	51	Корнеева Н.В.	188
Гриднев А.А.	61, 92	Королева И.П.	20
Гринев В.Г.	71, 75, 161	Корохин Р.А.	128, 193
Гриневич Т.В.	166	Коряковцева А.А.	86
Гудков М.В.	105, 127, 131	Косевич Ю.А.	20
		Косенко Р.Ю.	32

Крашенинников В.Г.	61, 71, 75, 161, 199, 206	Петрова Т.В.	63, 107, 193
Кудинова О.И.	75, 161	Плешков Л.В.	12
Кузнецова О.П.	66, 123, 146	Подсухина С.С.	79
Курьянова А.С.	96, 180	Поликарпова И.А.	202
Кучеренко Е.Л.	27	Придатченко М.Л.	157, 166
		Прут Э.В.	123, 146, 170, 174, 196
Ладыгина Т.А.	75		
Лалаян С.С.	206	Ришина Л.А.	185, 206
Левина М.А.	177	Роговая И.В.	101
Лобанов А.В.	32	Роговина С.З.	66, 133
Ломакин С.М.	66	Роздина И.Г.	157
Лукашов Н.И.	193	Рощин Д.Е.	110
Лунев И.В.	183	Рывкина Н.Г.	127, 131
Любимов А.В.	219		
Любимова Г.В.	219	Савко М.А.	96
		Сагитова Ф.Р.	59
Мазо М.А.	46	Садыкова О.В.	114, 180
Маклакова И.А.	75	Семенов А.В.	119, 161
Маркин В.С.	32	Симакина Я.И.	211
Мединцева Т.И.	123, 146, 161, 170, 196	Смирнов В.В.	15, 36
		Смыковская Р.С.	123, 146
Мельников В.П.	27, 105, 127, 131	Соловьёва А.Б.	86, 96, 114, 180, 187, 216
Михайлова А.В.	211	Солодиллов В.И.	54, 63, 89, 107, 119, 128, 193, 202
Михнева А.Е.	101		
Монахова Т.В.	199	Старчак Е.Е.	71
Мухаметова Г.М.	61	Стегно Е.В.	51
Мясоедова В.В.	7, 22, 149	Стрельников И.А.	14
		Строцци М.	15
Недорезова П.М.	185, 196, 199		
Некрасов И.К.	59, 188	Тигер Р.П.	177
Новокшонова Л.А.	71, 75, 82, 161	Тимофеева В.А.	216
Новосадов Н.И.	105	Торкунов М.К.	127, 131
		Третьяков И.В.	107, 128
Ольхов А.А.	27, 32	Трофимов А.Н.	12
		Трубин Ф.В.	51
Палазник О.М.	199	Турусов Р.А.	12, 41
Патлажан С.А.	110		
Пеликано Ф.	15	Ушакова Т.М.	71

Худобин Р.В.	46	Шиёнок А.И.	219
Черкасова А.В.	187	Шиянова К.А.	127, 131
Черногиль Н.В.	154	Шорунов С.В.	85
Чмутин И.А.	127	Юловская В.Д.	127
Шапагин А.В.	66, 133, 193	Юрков Г.Ю.	54, 79, 89, 119
Шаулов А.Ю.	51	Яхина А.Р.	133
Шевченко В.Г.	66, 199	Kissin Y.V.	206
Шершнев И.В.	187, 216		

Научное издание

### **Полимеры 2023**

Сборник трудов XXIV Ежегодной научной конференции  
отдела полимеров и композиционных материалов

Подписано в печать 16.02.2023

Формат 60 x 84 / 16.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл.-печ. л. 13,02. Уч.-изд. л. 16,5.

Тираж 100 экз. Заказ № 1182

Издательство «ТОРУС ПРЕСС»

Москва 121614, ул. Крылатская 29-1-43

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

e-mail: [torus@torus-press.ru](mailto:torus@torus-press.ru)

Отпечатано в ООО «НИПКЦ Восход-А»

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

тел. (499) 530-76-45

<http://www.vosxod.org>

e-mail: [info@vosxod.org](mailto:info@vosxod.org)